

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

Ministry of Education and Science of Ukraine
'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University
Physical-Chemical Institute
R&D Centre of Semiconductor Material Science

ISSN 1729-4428

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

№ 2
2016
Том 17
Vol. 17

Журнал «Фізика і хімія твердого тіла» визнаний фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук (Постанова президії ВАК України № 2-05/9 від 14.11.2001, № 1-05/4 від 26.05.2010 та наказ МОН України від 21.12.2015 р, № 1328)

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

Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 3816 від 30.11.1999

Certificate of State Registration
KB No. 3816 from 30.11.1999

Передплатний індекс: 22938

Subscription index: 22938

© ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», 2016
Фізико-хімічний інститут, 2016

Адреса редакції:
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ,
76018, Україна

Тел.: +380 (342) 59-60-82
Факс.: +380 (3422) 3-15-74

E-mail: fcss@pu.if.ua

journal.pcsc@gmail.com

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

Editorial address:
'Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk,
76018, Ukraine

Tel.: +380 (342) 59-60-82
Fax.: +380 (3422) 3-15-74

E-mail: fcss@pu.if.ua

journal.pcsc@gmail.com

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

Науковий журнал
“Фізика і хімія твердого тіла”

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

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

РЕДАКТОРИ

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

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

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

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

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

ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

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

ВІДПОВІДАЛЬНІ СЕКРЕТАРІ

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

Соколов О.Л. (Івано-Франківськ)

ТЕХНІЧНИЙ РЕДАКТОР

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

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

Scientific Journal
“Physics and Chemistry of Solid State”

EDITORIAL BOARD

EDITOR-IN-CHIEF

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

EDITORS

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

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

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

EDITORIAL BOARD MEMBERS

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

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD MEMBERS

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

Наноструктуровані анодні оксидні плівки ніобію: особливості електрохімічного формування, функціональні властивості та застосування (Огляд)	160
<i>Б.І. Байрачний, І.А. Токарева</i>	
Вплив d- та f-стиску на анізотропію пружних властивостей монокристалів з ГЩУ ґраткою	170
<i>М.Д. Раранський, В.Н. Балазюк, М.М. Гунько, Х.Р. Третьяк</i>	
Вплив магнітного поля на енергетичний спектр та локалізацію електрона у багаточарових сферичних наноструктурах	180
<i>В.А. Головацький, І.Б. Бернік, М.Я. Яхневич</i>	
Термоелектричні властивості легованого сріблом плюмбум телуриду	188
<i>М.А. Лоп'яно, С.І. Мудрий, С.В. Оптасюк, Т.О. Семко, Т.С. Люба, Г.Д. Матеїк, І.В. Горічок, Я.С. Яворський</i>	
До питання про фазові переходи першого роду в ортоферитах	193
<i>О.Г. Медведовська, С.В. Соколов, Т.О. Федоренко, Г.К. Чепурних</i>	
Вплив домішок ванадію та хлору на магнітну сприйнятливність монокристалів $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$	198
<i>В.Б. Британ, Ю.В. Павловський, Р.М. Пелецак, Ю.О. Узрин</i>	
Електричні та фотоелектричні властивості твердих розчинів $Ag_2In_2Si(Ge)Se_6$	202
<i>О.В. Замуруєва, Г.Л. Мирончук, М.В. Хвищун, О.В. Парасюк</i>	
Вплив домішки оксиду ітрію на структуру та властивості металевого гафнію	207
<i>С.В. Чернобук, М.І. Чередник, В.А. Макара</i>	
Дослідження особливостей кристалічної та електронної структур напівпровідникового твердого розчину $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$	212
<i>Л.П. Ромака, В.В. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, П.Ф. Рогль, А.М. Горинь</i>	
Методи отримання катодних матеріалів літійових джерел струму на основі нанодисперсних фторидів заліза	222
<i>В.В. Мокляк, Л.З. Збіглей</i>	

Хімічні науки

Електрохімічні властивості поліаніліну в водних середовищах йодидів і бромідів в системі електрохімічного джерела енергії	234
<i>Б.П. Бахматюк, О.І. Акіментьєва, І.Я. Дупляк, Ю.Ю. Горбенко</i>	
Синтез вуглець-кремнеземних наноматеріалів карбонізацією сополімеру ацетату целюлози з поліізоціанатом	241
<i>В.В. Гончарук, В.М. Огенко, Л.В. Дубровіна, Д.Д. Кучерук, О.В. Набока, І.В. Дубровін</i>	
Хімічна обробка $CdTe$ та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ водними розчинами HNO_3-HI-лактатна кислота	247
<i>Є.Є. Гвоздієвський, Р.О. Денисюк, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик</i>	
Вплив карбону на фізичні та структурні властивості бориду Fe_2B	251
<i>Н.Ю. Філоненко, О.М. Галдіна</i>	
Дослідження впливу електричного поля на плавлення октадекану	256
<i>С.Г. Орловська, Ф.Ф. Карімова, М.С. Шкоропода, А.А. Бондаренко</i>	

Технічні науки

Вуглецеві електродні матеріали для електрохімічних конденсаторів (огляд)	262
<i>І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, В.М. Сачко</i>	
Хімічний спосіб отримання порошкоподібних сумішей кристалів Cu –нано, мікродисперсності для армування полімерних композицій які використовуються в якості матеріалів для 3d друку	269
<i>М.В. Горенко</i>	
Розробка і моделювання елементів аналітичної мікросистеми-на-кристалі зі структурами “кремній-на-ізоляторі”	275
<i>В.В. Довгий, І.Т. Когут, В.І. Голота</i>	
Конструкторсько-технологічний аналіз біполярних транзисторів високої швидкодії на основі структур $AlGaAs/GaAs$ для субмікронних структур великих інтегральних схем	281
<i>С.П. Новосядлий, С.І. Бойко</i>	
Термодинаміка неньютонівських рідин (бурових розчинів)	286
<i>Я.С. Білецький, М.В. Сенюшкович, І.Я. Білецька, Т.Я. Шимко</i>	
Залежність ефектів післядії та контакту шорстких поверхонь композит-метал від орієнтаційних чинників дисперсної фази полімерної матриці	294
<i>Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис</i>	

Physics and Chemistry of Solid State
2016. – V. 17. – N 2

Content

Physical-Mathematical Sciences

Nanostructured Anodic Oxide Films of Niobium: Features of Electrochemical Formation, Functional Properties and Applications (Review)	160
<i>B.I. Bayrachniy, I.A. Tokareva</i>	
The Impact of <i>d</i>- and <i>f</i>-compression on Anisotropy of Elastic Properties of Single Crystals with Hexagonal Close Packing of Lattice	170
<i>M.D. Raransky, V.N. Balazyuk, M.M. Gunko, Ch.R. Tretiak</i>	
Effect of Magnetic Field on Energy Spectrum and Localization of Electron in Multilayered Spherical Nanosystems	180
<i>V. Holovatsky, I. Bernik, M. Yahnevych</i>	
The Thermoelectric Properties of Silver Doped of Lead Telluride	188
<i>M.A. Lopyanko, S.I. Mudrij, S.V. Optasyuk, T.O. Semko, T.S. Luba, G.D. Mateik, I.V. Gorichok, YA.S. Jaworski</i>	
To a Question about First-Order Phase Transitions in Orthoferrites	193
<i>O.G. Medvedovs'ka, S.V. Sokolov, T.O. Fedorenko, G.K. Chepurnykh</i>	
Vanadium and Chlorine doping Influence on Magnetic Susceptibility of Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te Monocrystals	198
<i>V.B. Brytan, Yu.V. Pavlovskyy, R.M. Peleshchak, Yu.O. Uhryn</i>	
Electric and Photoelectric Properties of Solid Solutions Ag₂In₂Si(Ge)Se₆	202
<i>O. V. Zamurueva, G. L. Myronchuk, M.V. Khvyshchun, O.V. Parasyuk</i>	
Effect of Yttrium Oxide Impurities on the Structure and Properties of Metallic Hafnium	207
<i>S.V. Chornobuk, M.I. Cherednik, V.A. Makara</i>	
Investigation of Crystal and Electronic Structures Features of Hf_{1-x}Tm_xNiSn Semiconductor Solid Solution	212
<i>L.P. Romaka, V.V. Romaka, V.Ya. Krayovskyy, Yu.V. Stadnyk, P.F. Rogl, A.M. Horyn</i>	
Methods of Synthesis of Nanodispersed Iron Fluoride as the Cathode Materials for Lithium-Ion Battery	222
<i>V.V. Moklyak, L.Z. Zbihley</i>	

Chemical Sciences

Electrochemical Properties of Polyaniline in Aqueous Environments of Iodide and Bromide in the System of Electrochemical Energy Source	234
<i>B.P. Bakhmatyuk, O.I. Aksimentyeva, I.Ya. Dupliak, Yu.Yu. Horbenko</i>	
Synthesis of Carbon-Silica Nanomaterials by Carbonization of Cellulose Acetate and Polyisocyanate Copolymer	241
<i>V.V. Goncharuk, V.M. Ogenko, L.V. Dubrovina, D.D. Kucheruk, O.V. Naboka, I.V. Dubrovin</i>	
Chemical Treatment of CdTe and Solid Solution Zn_xCd_{1-x}Te and Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te and Aqueous Solutions of HNO₃-HI - Lactate Acid	247
<i>E.E. Hvozdiyevskyy, R.O. Denysyuk, V.M. Tomashyk, Z.F. Tomashik</i>	
Effect of Carbon on the Physical and Structural Properties of Boride Fe₂B	251
<i>N.Yu. Filonenko, O.M. Galdina</i>	
A Study of Electric Field Effect on Melting of Octadecane	256
<i>S.G. Orlovskaya, F.F. Karimova, M.S. Shkoropado, A.A. Bondarenko</i>	

Technical Sciences

Carbon Electrode Materials for Electrochemical Capacitors (review)	262
<i>I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko</i>	
Chemical Method of Receipt of Powder-Like Mixtures of Copper Crystals (Cu) -Nano, Micro Dispersion of for Reinforcement of Polymeric Compositions are Used as Materials for Printing 3D	269
<i>M.V. Gorenko</i>	
Design and Simulation Elements of Analytical Microsystem-on-Chip with the Structures "Silicon-on-Insulator"	275
<i>V.V. Dovgiy, I.T. Kohut, V.I. Golota</i>	
Design and Technology Analysis Bipolar Transistors Based on High Performance Structures AlGaAs / GaAs Structures for Submicron Large Integrated Circuits	281
<i>S.P. Novosyadlyj, S.I. Boyko</i>	
Thermodynamics of Non-Newtonian Fluids (Drilling Mud)	286
<i>J.S. Beletsky, M.V. Senyushkovich, I.J. Beletsky, T.J. Shymko</i>	
The Dependence of Aftereffects and Contact of Rough Surfaces Composite – Metal from Orientation Factors of Dispersed Phase of Polymer Matrix	294
<i>H.O. Sirenko, L.M. Soltys</i>	

Information

Information for Authors

306

Б.І. Байрачний, І.А. Токарєва

Наноструктуровані анодні оксидні плівки ніобію: особливості електрохімічного формування, функціональні властивості та застосування (Огляд)

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Фрунзе, 21, 61002, Харків,
Україна, e-mail: tokareva.irina.5@gmail.com

В огляді узагальнено дані щодо анодної поведінки ніобію у водних розчинах. Систематизовано особливості електрохімічного формування наноструктурованих оксидних покриттів на ніобії методом анодного окиснення. Висвітлено теоретичні аспекти утворення пористих анодних оксидних шарів. Проаналізовано вплив параметрів процесу та складу електроліту на характеристики оксидних шарів ніобію. Розглянуто функціональні властивості пористих покриттів на ніобії та визначено перспективні напрями їх практичного застосування.

Ключові слова: анодна оксидна плівка, анодне окиснення, ніобій, пористе оксидне покриття.

Стаття поступила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Одним з пріоритетних напрямків розвитку сучасної науки є наноструктуровані матеріали. Синтез і дослідження властивостей плівкових наноструктурованих оксидних матеріалів на вентиляльних металах (Al, Ti, Nb, Ta) привертає значну увагу науковців, оскільки ці покриття завдяки своїм функціональним характеристикам показують високий потенціал в різних галузях застосування [1-7].

До основних методів одержання оксидних покриттів на металах відносять: золь-гель, напилення (магнетронне, вакуумне, плазмове), літографію (nanoimprint), електрохімічний синтез. Більшість з них є багатостадійними, енерговитратними, потребують складного і дорогого обладнання. Простота реалізації та економічність – ключові переваги електрохімічного методу отримання пористих оксидних матеріалів. Можливість керувати властивостями анодної оксидної плівки (АОП) в широкому діапазоні шляхом зміни параметрів електрохімічного окиснення (складу електроліту та режиму електролізу), роблять такі покриття привабливими об'єктами як для досліджень фізичних явищ в мікро- та наноструктурах, так і для подальшого практичного застосування.

Метод анодного окиснення надає можливість

формуванню оксидних покриттів із заданими та прогнозованими характеристиками (товщиною, пористістю, структурою, морфологією). Найбільш поширеними і дослідженими є нанопористі АОП алюмінію та титану. За останні 5-7 років в літературі з'явилося багато оглядових статей [8-11], присвячених даному напрямку досліджень. АОП на інших вентиляльних металах, зокрема ніобію, мають широкі перспективи практичного використання. Проте, інформація щодо умов синтезу і властивостей таких покриттів висвітлена в літературі недостатньо повно, вона потребує узагальнення та систематизації.

В огляді, на підставі результатів досліджень різних авторів, розглядаються ключові теоретичні та технологічні особливості формування пористих АОП на ніобії, наведені їх функціональні характеристики та можливі області застосування. Дана робота спрямована допомогти подолати розрив між закордонною та вітчизняною періодикою, а також привернути увагу наукової спільноти до сучасного наукового напрямку і стимулювати подальші дослідження в області наноструктурованих анодних оксидних матеріалів.

I. Фізико-хімічні основи анодного окиснення ніобію

1.1 Межа розділу ніобій / оксид / електроліт.

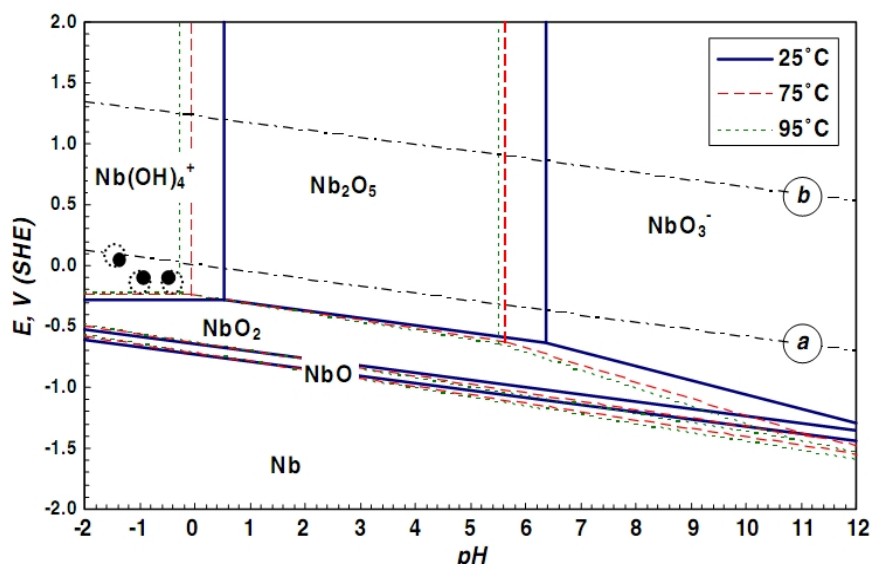


Рис. 1. Діаграма E-pH для системи ніобій-вода [13].

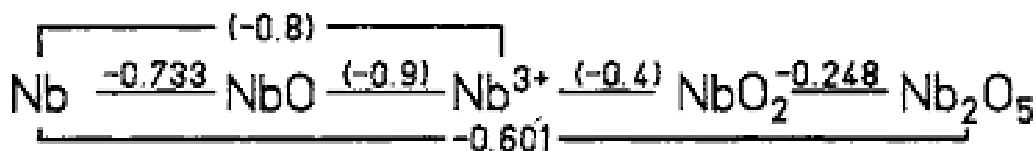
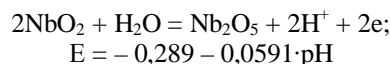
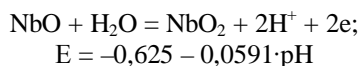
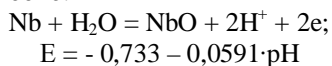


Рис. 2. Діаграма Латімера Nb/Nb₂O₅ [18].

У вихідному стані ніобій вкритий природною тонкою оксидною плівкою. Товщина її залежить переважно від часу і температури «контакту» поверхні металу і кисню. Початкова стадія взаємодії вільної поверхні металу – адсорбція кисню і виникнення хемосорбованого моношару. Подальше зростання оксидного шару пов'язано з перенесенням заряджених частинок (іонів металу або кисню) через шар. Для цього необхідна дія сили, яка здатна перенести заряджену частинку або знизити енергетичний бар'єр [12].

Аналіз діаграми Пурбе для системи ніобій-вода (рис. 1) [13] показує, що при потенціалі -1,5 В і будь-якому значенні pH ніобій знаходиться в формі металу. Тобто при цьому потенціалі ніобій не зазнає окиснення і корозії. Якщо потенціал зміщується від -1,5 В у позитивну область, тоді ніобій окиснюється спочатку з утворенням оксиду ніобію (II), а потім оксиду ніобію (I), який в свою чергу окиснюється до Nb₂O₅, але залежно від pH розчину будуть формуватися різні іони. При високому потенціалі в кислому середовищі (pH < 0,5), буде існувати протонувана форма гідроксиду ніобію, в той час як в лужному середовищі (pH > 6,5), термодинамічно вигідна депротонувана форма ніобієвої кислоти. Таким чином, в системі ніобій-вода встановлюється кілька рівноваг, що відповідають різному ступеню окиснення ніобію:



Експериментальні дослідження межі розділу анодного оксиду ніобію підтверджують існування перехідного шару між металом і його вищим оксидом. Перехідну область не можна розглядати як певний плоскопаралельний шар між металом і вищим оксидом. Локальні неоднорідності на поверхні металу, межі зерен, дислокації, домішкові атоми та інші структурні і хімічні дефекти є центрами підвищеної поверхневої енергії. На цих центрах дифузія кисню в метал полегшена і саме тут можливо переважне утворення оксидів нижчої валентності. Склад і товщина проміжного шару визначаються умовами окиснення [14]. Існування перехідного шару між ніобієм і його вищим оксидом Nb₂O₅ було доведено в статті [15]. В роботі [16] наведено термодинамічний розрахунок, який обґрунтовує присутність нижчих оксидів ніобію у вигляді перехідних шарів на межі АОП з металевою підкладкою.

1.2 Аналіз електродних процесів на ніобії в водних розчинах.

Процеси взаємодії кисню і утворення оксидного шару на ніобії мають складний характер. Відомо, що за своєю хімічною природою ніобій відноситься до елементів d-типу. Віддавши один електрон він перетворюється в іон, у якого зовнішніми будуть недобудованими d рівні. Внаслідок цього утворений іон прагне придбати стабільну електронну конфігурацію, особливо з киснем та іншими неметалами. Саме існування незавершених конфігурацій d-електронів є причиною того, що ніобій проявляє широкий спектр валентних станів. У

з'єднаннях з киснем ніобій має ступені окиснення від нижчого +2 до вищого +5. Утворення іонів металу стійкої валентності (V) відбувається в процесі іонізації не безпосередньо, а через проміжні стадії утворення іонів нижчої валентності. Тобто вищі оксиди утворюються за рахунок доокиснення нижчих оксидів, які є нестійкими [17]. Можливі перетворення ніобію і відповідні їм електродні потенціали наведені у вигляді діаграми Латімера на рис. 2 [18].

Основним процесом, що протікає при анодній поляризації, є утворення на аноді шару оксиду. Початкові стадії взаємодії кисню з чистою поверхнею монокристала ніобію вивчали автори роботи [19]. Встановлено складний багатостадійний характер адсорбції кисню на межі (110) ніобію, яка контролюється дифузією атомів кисню вглиб металу. При малих ступенях заповнення поверхні киснем на чистій поверхні полі- і монокристалічного ніобію при 293 – 295 К утворюється спочатку дуже тонкий ($l \approx 0,5$ нм) шар оксиду Nb_xO_y ($x = 1, y \leq 1$), а потім при $l > 2$ нм формується шар Nb_2O_5 [20].

Електроліти в яких проводять анодування визначають тип плівки. АОП зручно розділяти на два види:

1) безпористі або бар'єрні плівки, що утворюються в електролітах, які не розчиняють оксид;

2) пористі оксидні плівки, що формуються в електролітах, які частково (слабо) розчиняють оксид.

Необхідною умовою для утворення пористої структури АОП є хімічна взаємодія оксиду з розчином анодування. Одним із способів, що призводять до локальної депасивації поверхні пасивного металу є введення в електроліт іонів-активаторів [14, 21, 22]. До активаторів ніобію відносять галоген-іони (Cl^- , F^- , Br^-), серед яких найбільш активним є фторид-іон. Його руйнівну дію на оксидну плівку пов'язують з високою проникаючою здатністю. Перешкоджаючи розміщенню атомів кисню на поверхні металу, іон-активатор значно прискорює процес розчинення металу і перешкоджає формуванню на його поверхні пасивуючих шарів [20]. При анодній поляризації ніобію в сірчано-кислих галогенвмісних електролітах активація ніобію відбувається тільки в розчині з фторид-іонами. Взаємодія фторид-іонів з оксидом ніобію може бути описана наступними реакціями

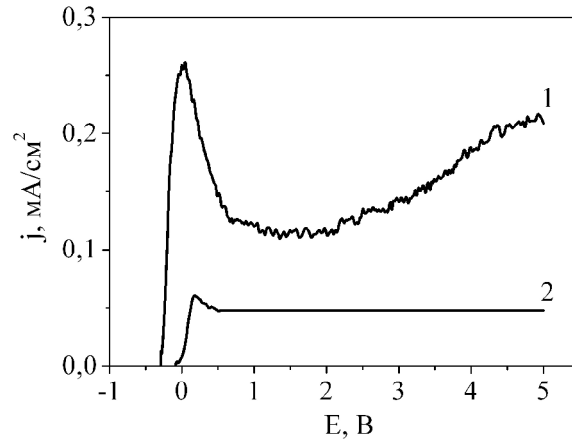
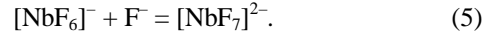
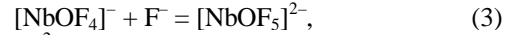


Рис. 3. Анодні поляризаційні залежності ніобієвого електрода в розчинах: 1) 1 М H_2SO_4 + 0,25 М HF ; 2) 1 М H_2SO_4 . Швидкість розгортки потенціалу $1 \cdot 10^{-2}$ В/с [24].

[23]:



Поляризаційні залежності ніобієвого електрода в електролітах з активатором (F^-) і без нього мають вигляд, типовий для процесів анодного окиснення металів, ускладнених пасивацією [24]. Наявність активатора (F^-) в розчині призводить до депасивації іонами F^- оксидного шару (при потенціалах вище 2 В на вольтамперограммі (рис. 3, кр. 1) спостерігається друга хвиля підйому густини струму).

Механізм електрохімічного синтезу пористого оксидного покриття на ніобії є багатостадійним. При електрохімічному формуванні АОП одночасно протікає кілька процесів, а саме: утворення оксидного шару, його розчинення і розчинення металу.

Зародження пор в бар'єрному шарі оксиду здебільшого пов'язують з його локальним розчиненням [25]. Ймовірно, це викликано потраплянням аніонів електроліту на поверхню бар'єрного шару, яке відбувається з запізненням в порівнянні з іонами OH^- і молекулами води –

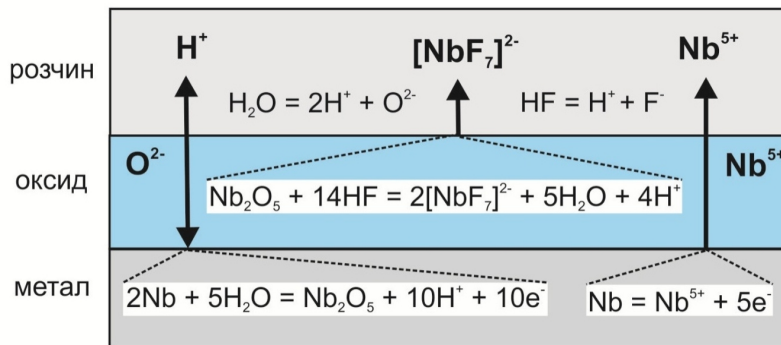


Рис. 4. Схема процесів, що протікають на міжфазних межах при анодному формуванні пористого оксиду ніобію [24].

джерелом кисню [26].

Реакції на аноді відбуваються на межах розділу метал / оксид і оксид / розчин (рис. 4). На першій з них іони O^{2-} , що надходять з електроліту, реагують з іонами ніобію утворюючи оксидний шар. На міжфазній межі оксид / розчин в результаті хімічної взаємодії фторид-іонів з оксидом відбувається його локальне розчинення, що приводить до утворення пор в оксидному шарі.

На підставі аналізу характеристикних кінетичних критеріїв ($j_n - s^{1/2}$, $j_n/s^{1/2} - s$, $E_n - lgs$, $lgj_n - lgs$ та ін.) визначено [27, 28], що окиснення ніобію в кислих сульфатних та сульфатно-фторидних розчинах протікає необоротно, лімітуючою стадією є дифузія іонів O^{2-} , яка в сульфатно-фторидних електролітах ускладнена наступною хімічною стадією комплексоутворення. Встановлено, що перемішування електроліту не впливає на характер вольтамперограм, отже процес дифузії повинен обмежуватись твердофазною оксидною зоною.

II. Теоретичні аспекти електрохімічного формування пористого анодного оксидного шару

Незважаючи на важливість вивчення процесів, що протікають при формуванні пористої АОП, ряд фундаментальних питань в цій області досі залишається невирішеним. Наприклад, немає однозначної відповіді на такі принципові питання, як механізм структуроутворення (зародження) нової

фази і зростання (трансформація) оксидного шару. Швидше за все, це пояснюється багатостадійністю і багатофакторністю даних процесів. Звідси виникає існування різних гіпотез, моделей і теорій, що дозволяють пояснити той чи інший аспект проблеми (рис. 5).

До найбільш ранніх теоретичних робіт слід віднести фізико-геометричну [29], колоїдно-електрохімічну [30, 31] і плазмову моделі [29]. Необхідно також відзначити, що оскільки розвиток методу анодування почався з розробки отримання АОП на алюмінії, то і розвиток основних модельних уявлень пов'язаний з окисдуванням, в першу чергу алюмінію, в зв'язку з чим в даній роботі зазначені моделі не розглядалися.

Наразі в літературі багато уваги приділяється розвитку теоретичних моделей, спрямованих описати процеси, що протікають при формуванні пористих АОП на вентильних металах (Al, Ti, Nb, Ta, Zr). Найбільш поширеними є модель механічних напруг [32] і модель точкових дефектів [33-35]. Остання була застосована для опису формування пористої АОП на ніобії [36]. Відповідно до цієї моделі переміщення кисневих вакансій (V_O) сприяє росту плівки. Атоми металу (Nb_m) рухаються в плівку, утворюючи кисневі вакансії, які мігрують до межі оксид / розчин, де вони взаємодіють з молекулами води з утворенням оксидного іона в аніонній решітці (O_O). Розчинення оксидного шару протікає за реакцією (10). З іншого боку, розчинення металу через плівку відбувається за рахунок перенесення катіонних вакансій. Метал (Nb_{Nb}) на межі оксид / розчин розчиняється, утворюючи вакансії металу

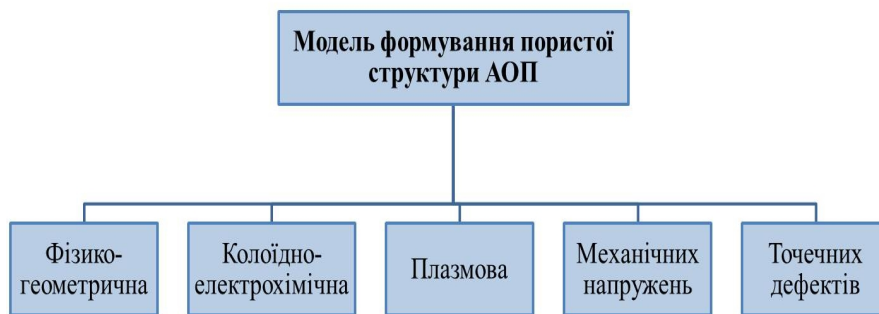


Рис. 5. Моделі формування пористих АОП.

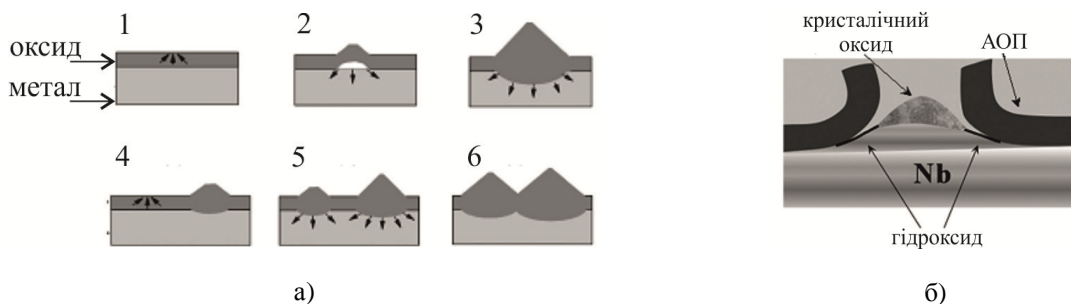
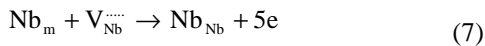
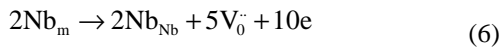


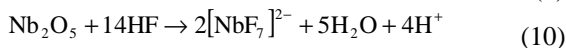
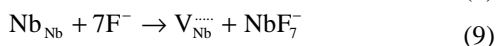
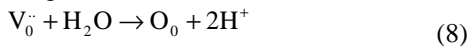
Рис. 6. а) схема процесу утворення мікроконусів оксиду ніобію: 1 – формування оксидного шару; 2 – утворення випуклості; 3 – зростання випуклості; 4 – виникнення нового мікроконуса; 5 – два мікроконуса різного об'єму; 6 – мікроконуси, як правило, зі збільшенням часу реакції стають однорідними [55]; б) схематичне зображення вторинної структури оксиду ніобію [40].

(V_{Nb}^{\bullet}), які в свою чергу мігрують до межі метал / оксид, де вони беруть участь в реакції (7). Головною відмінністю при рості пористої оксидної плівки в описаному процесі перенесення іонного заряду є участь аніонів F^- . Фізико-хімічні процеси, які протікають на міжфазних межах при формуванні пористої АОП на ніобії описуються наступним чином:

межа метал/оксид:



межа оксид/розчин:



Характерною особливістю процесу анодного окиснення ніобію є можливість формування пористих наноструктурованих оксидних шарів кристалічної структури. Теоретичні пояснення цього явища висвітлено в роботах [37–40]. Кристалічний оксид, який утворюється в процесі росту оксидного шару (рис. 6) в літературі називають вторинними структурами або мікроконусами оксиду ніобію.

В роботі [38] було запропоновано механізм формування пористої кристалічної плівки при анодуванні ніобію. Оскільки об'єм оксиду ніобію набагато більший, ніж об'єм металевого ніобію ($V_{Nb_2O_5}/V_{Nb} = 2,69$), окиснення металевого ніобію призводить до збільшення внутрішньої напруги в оксидному шарі. В міру того як внутрішнє напруження збільшується, оксид ніобію набухає, утворюючи випуклості, і полегшує окиснення металевого ніобію, що призводить до формування поверхневого оксидного шару, морфологія якого має вигляд мікроконусів. Якщо випуклості не утворюються, досить сильне внутрішнє напруження яке порушує оксидний шар також веде до зростання мікроконусів.

В цілому, процес анодування ніобію, пов'язаний з утворенням структури пористого оксиду, є складним і його механізм до теперішнього часу точно не встановлено, проте, більшість вчених дотримується думки, що основою утворення як пористого, так і безпористого оксидування є реакція взаємодії металу з водою, що протікає в сильних полях. Механізм утворення обох типів плівок однаковий, а пористі АОП утворюються тільки в особливих випадках, коли відбувається локальне розчинення оксиду під впливом електричного поля [14].

III. Закономірності утворення і росту пористих АОП на ніобії

Важливу роль в технології формування пористих АОП відіграє можливість управління основними характеристиками покриття. Вплив умов обробки на властивості АОП є складним завданням, оскільки

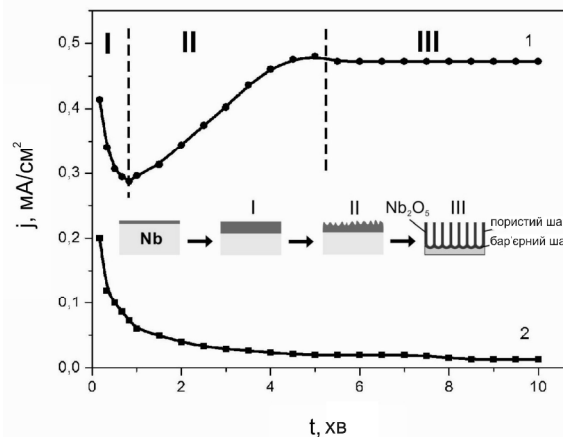


Рис. 7. Хроноамперограми ніобієвого електрода при 20 В: 1) 1 М H₂SO₄ + 0,5 М HF; 2) 1 М H₂SO₄. На вставці наведено схему росту пористого анодного оксиду ніобію [24].

більшість змінних, які необхідно враховувати при цьому, є взаємопов'язаними.

В даний час на підставі результатів скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) однозначно встановлено, що пористі АОП вентильних металів складаються з двох частин: внутрішній шар – тонка суцільна оксидна плівка бар'єрного типу, яка безпосередньо прилягає до металу; зовнішній оксидний шар, що представляє собою масив нанорозмірних пор [41-44].

Хроноамперограми (рис. 7), які характеризують процес формування оксидного шару при анодуванні ніобію [24] узгоджуються з результатами, описаними в літературі [45, 46] при формуванні АОП на алюмінії і титані.

Анодне окиснення ніобію в сульфатнокислому електроліті, який не розчиняє оксид (без фторид-іонів), призводить до формування безпористої плівки бар'єрного типу, що має великий опір. При додаванні в електроліт активатора (HF) на залежності (рис. 7, кр. 1) можна виділити три характерних ділянки, пов'язаних з певними стадіями формування пористого оксидного шару:

I – різке падіння густини струму, обумовлене утворенням на поверхні металу бар'єрного шару;

II – поступове підвищення густини струму внаслідок депасивуючої дії іонів фтору, які сприяють утворенню пор в бар'єрній плівці;

III – практично постійне в часі значення струму, яке залежить від технологічних параметрів, зокрема складу електроліту і напруги. На цій стадії відбувається рост пористої частини плівки, тоді як товщина бар'єрного шару залишається майже незмінною.

Формування пористих АОП на ніобії проводять як в неорганічних, так і в органічних електролітах (табл. 1), а варіювання умовами електролізу дозволяє управляти параметрами оксидного шару в широкому діапазоні.

Значну увагу в сучасній літературі приділено дослідженню впливу умов анодного окиснення на основні характеристики пористих оксидних покриттів. Формування АОП на ніобії залежить від

Режими електросинтезу пористих АОП ніобію

Склад розчину	Умови формування АОП	Характеристика АОП	Джерело інформації
Неорганічні електроліти			
H ₂ SO ₄ /HF	U = 20 В; t = 0,5–1 год	δ = 500 нм	44
H ₃ PO ₄ /HF	U = 2,5 В; t = 1 год	δ = 180 нм	47
H ₃ PO ₄ /HF/ПАП	U = 2,5 В; T = 5 °С; t = 2 год	δ = 520 нм	48
H ₃ PO ₄ /HF	U = 5–30 В; T = 5 °С; t = 1–2 год	δ = 110–2000 нм	49
H ₂ SO ₄ /NaF	U = 60–65 В; t = 120–140 хв; T = 20–25 °С	δ = 3 – 4 мкм; кристалічна структура	28
HF	U = 20–30 В; t = 3–12 год	–	38
Органічні електроліти			
гліцерин/ K ₂ HPO ₄ /K ₃ PO ₄	U = 10 В; j = 250 А/м ² ; T = 433 К	кристалічна структура	37
гліцерин/NH ₄ F	U = 20 В; t = 2 год	δ = 1–3 мкм	50
етиленгліколь/NH ₄ NO ₃	U = 40 В	δ = 4 мкм	51
етиленгліколь/NH ₄ F	U = 5–20 В; t = 0,5–4 год;	δ = 1,5–6 мкм	52

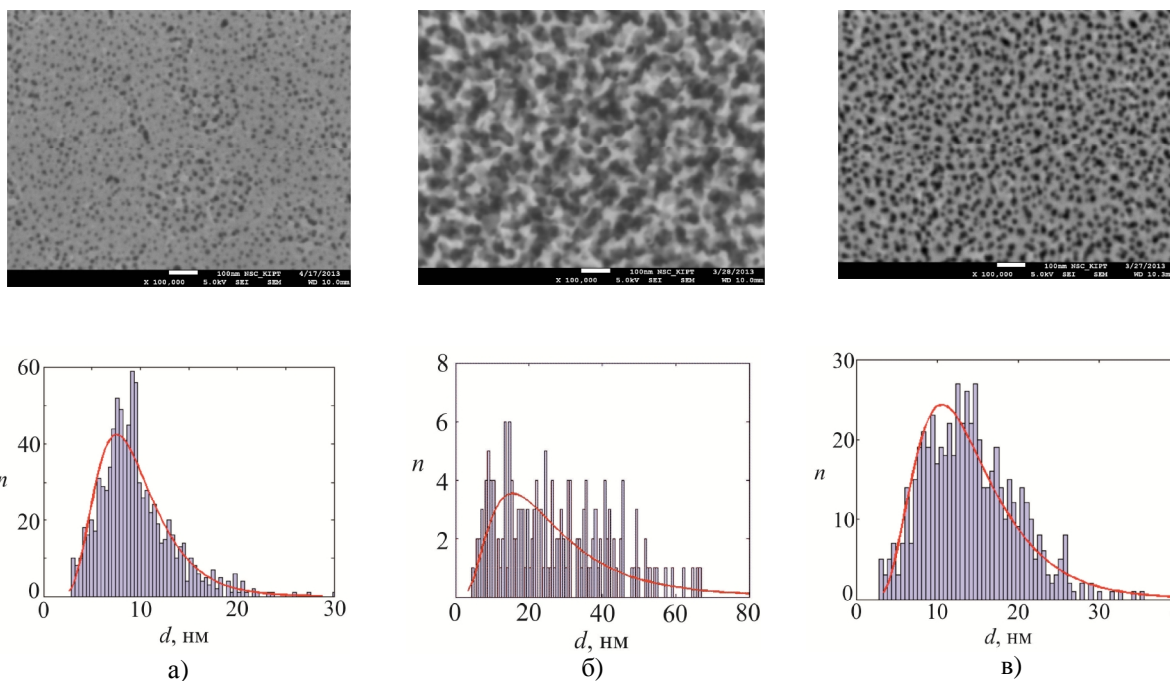


Рис. 8. СЕМ поверхні та розподіл пор за розмірами (на гістограмах) оксидних покриттів, синтезованих на ніобії протягом 1 години при: а) 60 В у розчині 1 моль/дм³ H₂SO₄ з добавкою 0,25 моль/дм³ HF; б) 60 В у розчині 1 моль/дм³ H₂SO₄ з добавкою 0,5 моль/дм³ HF; в) 20 В у розчині 1 моль/дм³ H₂SO₄ з добавкою 0,25 моль/дм³ HF [28].

густини струму, напруги анодування, тривалості процесу, температури, рН та складу розчину. Ці параметри визначають ступінь хімічної взаємодії між анодним оксидним шаром і електролітом в процесі анодування, дозволяючи управляти морфологічними особливостями покриття.

На підставі аналізу даних СЕМ в роботі [28] доведено, що морфологія поверхні оксидних покриттів ніобію, які синтезовані в сульфатнокислом електроліті з добавкою HF (0,1 – 0,5 моль/дм³), являє собою масив нанопор-каналів (рис. 8). За допомогою математичної обробки одержаних мікрофотографій визначено дисперсію та діаметр пор оксидних покриттів залежно від умов їх формування (рис. 8, гістограми).

Встановлено, що швидкість росту оксиду металу при анодуванні знаходиться під сильним впливом температури [38]. Товщина пористого оксиду ніобію зростає при підвищенні температури. Тобто, чим вище температура, тим вище швидкість росту пористого оксиду. Проте, швидкість розчинення також збільшується з температурою, це призводить до утворення наскрізних пор більш ніж при 30 °С, що обумовлено хімічним розчиненням оксиду.

Згідно з дослідженнями авторів [50] при анодуванні ніобію в органічному електроліті можливе формування упорядкованої АОП Nb₂O₅ із середнім діаметром пор 50 нм і товщиною 1 – 3 мкм. Ключовим фактором, що впливає на морфологію оксидного покриття, є вміст води і концентрація

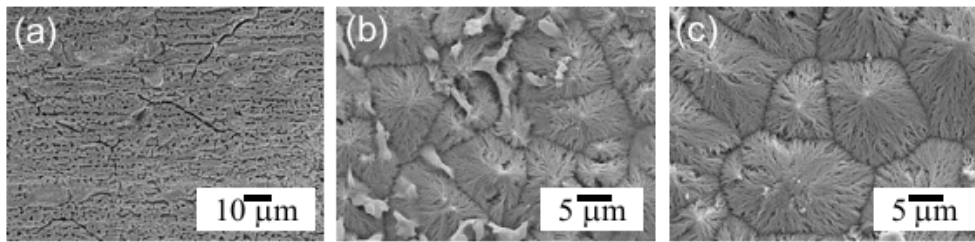


Рис. 9. Мікрофотографії поверхні зразків ніобію анодно окисненого при 10 В, після початкового анодування при 250 А/м², 10 В, в гліцериновому електроліті, що містить 0,6 моль/дм³ K₂HPO₄ і 0,2 моль/дм³ K₃PO₄ при 443 К протягом: а) 1800 с.; б) 3600 с.; в) 5400 с [55].

фтору в електроліті [53].

У дослідженні [54] повідомляється, що морфологією АОП ніобію можна управляти, шляхом зміни напруги анодування і вмісту води в фосфат-гліцериновому електроліті. Зменшення кількості води в електроліті збільшує розмір мікроконусів.

Автори роботи [55] припускають, що формування оксидного шару кристалічного типу у вигляді мікроконусів відбувається в результаті переважно хімічного розчинення спочатку утвореного аморфного нанопористого шару оксиду ніобію. Кристалічний оксид зароджується при анодуванні протягом 500 - 750 секунд, саме в цей період зростає струм. Струм зростає з підвищенням температури процесу, сприяючи збільшенню швидкості росту кристалічного оксиду. Проте, аналогічна морфологія мікроконусів при всіх досліджених температурах показує, що щільність зародження мікроконусів мало залежить від температури анодування. Встановлено, що мікроконуси з'являються на поверхні після певного часу анодування (рис. 9). Таким чином, спочатку утворюється аморфна оксидна плівка, а кристалічний оксид зароджується в процесі анодування. Кристалізація прискорюється за рахунок збільшення напруги формування і температури розчину.

Можливість формування пористого кристалічного оксиду ніобію при кімнатній температурі у неорганічних розчинах з додаванням HF показана в роботах [38, 56]. Морфологія оксидних плівок аналогічна тим, що отримані в органічних електролітах при високій температурі.

Таким чином, для конкретного електроліту необхідно окремо отримувати залежності впливу параметрів процесу на геометричні характеристики оксидного покриття.

IV. Функціональні властивості та області застосування оксидних матеріалів на основі ніобію

Завдяки своїм фізико-хімічним властивостям АОП ніобію привертають дедалі більший інтерес для застосування в сучасних технологіях. В даний час асортимент пліткових багатофункціональних матеріалів на основі ніобію та областей їх використання досить широкий.

За даними робіт [57-59] оксид ніобію може

застосовуватися як чутливий електрод в сенсорах на газу. У статті [60] були досліджені властивості детектування водню АОП ніобію в поєднанні з благородним металевим електродом (M/Nb₂O₅, де M: Au, Pt і Pd) при різних умовах експлуатації. Серед розглянутих датчиків високі показники виявлення H₂ спостерігалися при використанні електрода Pd/Nb₂O₅.

Останнім часом пористі плівки Nb₂O₅ вважаються перспективним матеріалом, який можна застосовувати для збільшення ефективності сенсоризованих барвником сонячних елементів (батарей) [38, 52]. У процесі пошуку кращого рішення для розробки високоєфективних сонячних батарей, Nb₂O₅ може бути більш підходящим, ніж TiO₂ і інші напівпровідники в зв'язку з його більш широкою забороненою зоною і верхнім краєм зони провідності, а також кращою хімічною стабільністю. Встановлено, що для товщини ~ 4 мкм, сенсоризовані барвником сонячні елементи на основі шару Nb₂O₅ мають значно вищий коефіцієнт корисної дії (ККД) ~ 4,1 % в порівнянні з шаром нанотрубчатого діоксиду титану, де його значення становить ~ 2,7 %. Це найвищий ККД серед усіх відомих фотоанодів такої товщини при використанні зворотного освітлення.

В роботі [49] показано використання анодної пористої плівки оксиду ніобію як катода для літій-іонних акумуляторів в інтервалі потенціалів від 1,2 до 3,0 В при густині струму 7,28·10⁻⁶ ма/см².

Матеріали на основі ніобію та його сполук є важливими у виробництві каталізаторів для різних реакцій, і інтерес до них зростає [61-65].

Оксиди ніобію можуть також використовуватися як промотори і носії каталізаторів. Наприклад, Nb₂O₅, що застосовували як носій родієвих каталізаторів синтезу вищих вуглеводнів з CO і H₂, робить сильний вплив на активність і селективність процесу. Так, при 220 °C конверсія CO на Rh/Nb₂O₅ досягає 76 %, в той час як на Rh/Al₂O₃ тільки 1,4 % [66]. Сильний промотуючий вплив Nb₂O₅ виявлено в ряді реакцій. Наприклад, каталізатор Pt/Nb₂O₅/SiO₂, в якому покриття Nb₂O₅ не перевищувало моношарового, був в 40 разів активніше Pt/SiO₂ в реакції гідрування етилену [67].

Згідно з дослідженнями авторів [68-71], плівки Nb₂O₅ мають добру біологічну сумісність і придатні для модифікації поверхні дентальних імплантатів. Відзначено, що оксид ніобію здатний самовідновлюватися при ушкодженні або збільшувати власну товщину при підвищенні

реагентності навколишнього середовища, що особливо актуально для біокорозійних процесів, коли властивості середовища під час життєдіяльності організму можуть змінюватися [71].

В роботі [72] показано, що анодування може бути використано для створення покриття оксидом ніобію на титановому сплаві для модифікації поверхні дентального імплантату. Вважається, що ці оксидні покриття мають потенціал для поліпшення остеointegraції по відношенню до необробленої поверхні зубного імплантату при оцінці в природних умовах.

Ніобієвий електрод після анодної обробки його поверхні, може бути використаний для потенціометричного титрування в розчинах з $\text{pH} \leq 10$ [20]. В роботі [73] пориста АОП ніобію розглядається для використання в електрохромних пристроях.

оксидних шарів метод анодного окиснення є одним з найбільш привабливих як з технологічної, так і з економічної точок зору. В даному огляді розглянуті ключові теоретичні моменти утворення пористого анодного оксидного шару на ніобії. Акцентовано увагу на сучасні модельні уявлення цього процесу. На підставі аналізу робіт різних авторів визначено основні закономірності електрохімічного утворення пористих АОП ніобію. Зазначено, що до ключових областей застосування наноструктурованих оксидних матеріалів на основі ніобію слід віднести: електроніку, медицину, сонячну енергетику, хімічні джерела струму, газові сенсори, катализ.

Байрачний Б.І.- доктор технічних наук, професор, професор кафедри технічної електрохімії;
Токарева І.А.-кандидат технічних наук, молодший науковий співробітник кафедри технічної електрохімії.

Висновки

Серед способів формування наноструктурованих

- [1] P. Schmuki, S. Virtanen, *Electrochemistry at the Nanoscale, Nanostructure Science and Technology*, 435, (2009).
- [2] М.Л. Дмитрук, Т.Р. Барлас, В.О. Сердюк, *Фізика і хімія твердого тіла* 11(1), 13 (2010).
- [3] В.И. Вигдорович, Н.В. Соцкая, Н.В. Шель и др., *Конденсированные среды и межфазные границы*, 10(2), 85 (2008).
- [4] А.В. Лукашин, *Создание функциональных нанокомпозитов на основе оксидных матриц с упорядоченной пористой структурой: автореф. дис. ... д-ра хим. наук, Москва, (2009).*
- [5] А.А. Дронов, *Исследование и разработка технологий создания фотоэлектродов на основе наноструктурированного оксида титана: автореф. дис. ... канд. техн. наук, Москва, (2012).*
- [6] Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, И.А. Токарева, *Перспективные материалы*, 2, 66 (2014).
- [7] А.Н. Морозов, *Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана: автореф. дис. ... канд. хим. наук, Москва, (2014).*
- [8] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 2904 (2011).
- [9] A. Ghicov, P. Schmuki, *Chem. Commun.*, 2791 (2009).
- [10] G. Poinern, N. Ali, D. Fawcett, *Materials*, 4, 487 (2011).
- [11] D. Regonina, C.R. Bowena, A. Jaroenworakuluck, R. Stevens, *Materials Science and Engineering R*, 74(12), 377 (2013).
- [12] Б.И. Байрачный, Ф.К. Андрющенко, *Электрохимия вентильных металлов (Вища школа, Харьков, 1985).*
- [13] E. Asselin, T.M. Ahmed, A. Alfantazi, *Corrosion Science*, 49, 694(2007).
- [14] Л.Л. Одынец, *Анодные оксидные пленки (Наука, Ленинград, 1990).*
- [15] С.П. Еременко, Д.Б. Сандулов, Л.И. Коломиец, О.Н. Малиновская, *Журнал прикладной спектроскопии*, 35(1), 122(1981).
- [16] Л.Л. Одынец, А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович, Ф.А. Чудновский, *Физика твердого тела*, 37(7), 2215(1995).
- [17] А.Т. Васько, С.К. Ковач, *Электрохимия тугоплавких металлов (Техніка, Киев, 1983).*
- [18] G.V. Iopova, V. Pershina, E. Johnson et al., *J. Phys. Chem.*, 96, 11096(1992).
- [19] В.С. Босов, М.И. Виноградов, В.А. Назук и др., *Поверхность*, 2, 126(1983).
- [20] Г.В. Халдеев, В.К. Гогель, *Успехи химии*, 56(7), 1057(1987).
- [21] А.Н. Камкин, *Закономерности анодно-анионной активации ниобия: автореф. дис. ... канд. хим. наук, Москва, (1981).*
- [22] Г. Тульський, Л. Ляшок, І. Токарева, О. Борсук, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, 1(10), 280 (2014).
- [23] H. Lu, R. Gautier, M.D. Donakowski et al., *Inorganic Chemistry*, 53, 537 (2014).
- [24] Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, И.А. Токарева, *Гальванотехника и обработка поверхности*, 1, 34, (2014).
- [25] Л.Л. Одынец, *Физика оксидных пленок (Петрозавод. гос. унив. им. Куусинена, Петрозаводск, 1981).*
- [26] А.Д. Давыдов, Р.А. Мирзоев, Б.Н. Кабанов, *Электрохимия*, 19(11), 1415 (1983).
- [27] И.А. Токарева, Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, *Вісник НТУ «ХП»*, 28, 143 (2014).

- [28] І.А. Токарева, Електрохімічний синтез пористих оксидних покриттів на ніобії: автореф. дис. ... канд. техн. наук, Харків, (2015).
- [29] А.Ф. Богоявленский, Анодная защита металлов (Машиностроение, Москва, 1964).
- [30] А.Ф. Богоявленский, Журнал прикладной химии, 45(3), 682 (1972).
- [31] А.Ф. Богоявленский, Изв. Вузов. Хим. и хим. технология, 14(5), 712 (1971).
- [32] O. Jessensky, F. Müller, U.Gösele, Applied Physics Letters, 72, 1173 (1998).
- [33] Д.Д. Макдональд, Электрохимия, 48(3), 259 (2012).
- [34] I.F. Lin, C.Y. Chao, D.D. Macdonald, J. Electrochem., 6, 1194, (1981).
- [35] De-Sheng Kong, Langmuir, 26(7), 4880, (2010).
- [36] B. Tzvetkov, M. Vojinovic, A. Girginov, J. SolidStateElectrochem., 13, 1215, (2009).
- [37] Y. Oikawa, T. Minami, H. Mayama, K. Tsujii, ActaMaterialia, 57, 3941, (2009).
- [38] J. Zhao, X. Wang, R. Xu, Electrochemical and Solid-State letters, 10(4), 31, (2007).
- [39] S. Yang, H. Habazaki, T. Fujiietal., Electrochim. Acta, 56, 7446, (2011).
- [40] K. Nagahara, M. Sakairi, H. Takahashietal., Electrochim. Acta, 52, 2134 (2007).
- [41] А.Е. Гриднев, Вестник ВГУ, Серия: Физика. Математика, 1, 11, (2008).
- [42] D. Fang, S. Chen, M. Jiang et al., Materials Science in Semiconductor Processing, 18, 105, (2014).
- [43] H.K. Kim, J.E. Yoo, J. Park et al., Bull. Korean Chem. Soc., 33(8), 2675, (2012).
- [44] I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki, Electrochemistry Communications, 7(1), 97, (2005).
- [45] А.В. Атращенко, А.А. Красилин, И.С. Кучук и др., Наносистемы: физика, химия, математика., 3(3), 31, (2012).
- [46] А.Н. Белов, А.А. Дронов, И.Ю. Орлов, Известия вузов. Электроника., 75(1), 16, (2009).
- [47] J. Choi, J.H. Lim, S.C. Leeetal., ElectrochimicaActa, 51, 5502, (2006).
- [48] R. Kirchgeorg, W. Wei, K. Lee et al., Chemistry Open, 1, 21, (2012).
- [49] J.E. Yoo, J. Park, G. Cha, Thin Solid Films, 531, 402, (2013).
- [50] W. Wei, K. Lee, S. Shaw, P. Schmuki, Chem. Commun, 48, 4244, (2012).
- [51] J.E. Yoo, J. Choi, Electrochimica Acta, 55, 5142, (2010).
- [52] J.Z. Ou, R.A. Rani, M.H. Ham et al., Acsnano, 6(5), 4045, (2012).
- [53] S. Cattarin, M. Musiani, B. Tribollet, J. Electrochem. Soc., 149(10), B457, (2002).
- [54] S. Yang, H. Habazaki, T. Fujiietal., Electrochim. Acta, 56, 7446, (2011).
- [55] S. Yang, Y. Aoki, H. Habazaki, Applied Surface Science, 257, 8190, (2011).
- [56] L. Skatkov, L. Lyashok, V. Gomozov et al., Journal of Electrochemical Science and Engineering, 4(2), 75, (2014).
- [57] Z. Wang, Y. Hu, W. Wang et al., International journal of hydrogen energy, 37, 4526, (2012).
- [58] H. Gu, Z. Wang, Y. Hu, Sensors, 12, 5517, (2012).
- [59] G. Korotcenkov, Materials Science and Engineering, 139, 1, (2007).
- [60] T. Hyodo, J. Ohoka, Y. Shimizu, M. Egashira, Sensors and Actuators B, 117, 359, (2006).
- [61] T. Ushikubo, Catalysis Today, 57, 331, (2000).
- [62] M. Segers, T. Peeters, Niobium: Chemical properties, applications and environmental effects (Nova Science Publ., New York, 2013).
- [63] M. Ziolk, Catalysis Today, 78, 47, (2003).
- [64] Y. Zhao, X. Zhou, L. Ye, S. Tsang, Nano Reviews, 3, 17631, (2012).
- [65] Y. Ansanay, P. Kolar, R.R. Sharma-Shivappa, J.J. Cheng, Industrial Crops and Products, 52, 790, (2014).
- [66] K. Tanabe, Catal. Today, 8(1), 1, (1990).
- [67] Ф.А. Чернышкова, Успехи химии, 62(8), 788, (1993).
- [68] E. Eisenbarth, D. Velten, M. Mulleretal., JournalofBiomedicalMaterialsResearch, 79A, 166, (2006).
- [69] S.A. Pauline, N. Rajendran, Applied Surface Science, 290, 448, (2014).
- [70] X.J. Wang, Y.C. Li, J.G. Lin et al., Acta Biomaterialia, 4, 1530, (2008).
- [71] С.Л. Старікова, Використання танталу і ніобію з модифікованою поверхнею для дентальної імплантації: автореф. дис. ... канд. мед. наук, Одеса, (2003).
- [72] A.C. Mackey, L.R. Karlinsey, G.T.M. Chuetal., MaterialsSciencesandApplications, 3, 301, (2012).
- [73] D.D. Yao, R.A. Rani, A.P. O'Mullane et al., J. Phys. Chem. C, 118, 476, (2014).

B.I. Bayrachniy, I.A. Tokareva

Nanostructured Anodic Oxide Films of Niobium: Features of Electrochemical Formation, Functional Properties and Applications (*Review*)

*National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», str. Frunze, 21, 61002, Kharkiv, Ukraine,
e-mail: tokareva.irina.5@gmail.com*

The review summarizes data on the anodic behavior of niobium in aqueous solutions. Features of electrochemical formation nanostructured oxide coatings on niobium by anodic oxidation are systematized. The article deals with theoretical aspects formation of the porous anodic oxide layers. The influence of process parameters and the characteristics of the electrolyte on layer of niobium oxide were analyzed. The functional properties of porous coating on niobium are considered and promising areas of practical application identified.

Keywords: anodic oxide film, anodic oxidation, niobium, porous oxide coating.

М.Д. Раранський, В.Н. Балазюк, М.М. Гунько, Х.Р. Третяк

Вплив d - та f -стиску на анізотропію пружних властивостей монокристалів з ГЩУ граткою

Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, 50012 Чернівці,
Україна, e-mail: ftt2010@bigmir.net

Із застосуванням теорії пружності анізотропних кристалів та комп'ютерної обробки експериментальних даних побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга і встановлені закономірності їх формування. Проведено детальний аналіз анізотропії пружних властивостей монокристалів перехідних металів з ГЩУ граткою. Вперше виявлено вплив d - та f -стиску на анізотропію пружних властивостей. Встановлено кореляцію між анізотропією пружності та іншими фізичними властивостями перехідних металів.

Ключові слова: модулі пружності, модуль Юнга, анізотропія пружності, d -стиск, f -стиск.

Стаття постуила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Періодичність зміни фізико-хімічних властивостей елементів в таблиці Д.І. Менделєєва обумовлена в основному послідовним заповненням електронних енергетичних рівнів з ростом порядкового номера Z . Порушення послідовності заповнення, яке спостерігається у елементів IV–VI періодів, приводить до утворення незавершеності електронної будови внутрішніх $3d$ -, $4d$ -, $5d$ - та $4f$ -оболонки у ряду атомів. Елементи, у яких незавершена будова d - та f -оболонки називаються перехідними. До перехідних елементів відносяться Sc–Ni (IV–період), Y–Pd (V–період), Ce–Lu (VI–період – лантаніди) та Hf–Pt (VI–період). Актиноїди Th–Md (незабудована $5f$ -оболонка) у даній роботі не розглядаються. При кристалізації відбувається розширення зовнішніх енергетичних рівнів електронів і виникнення енергетичних зон, які можуть частково перекриватись, утворюючи spd -гібридні орбіталі. Виникнення змішаних гібридизованих орбіталей суттєво впливає на формування унікальних фізичних властивостей перехідних металів: зменшення атомних і іонних радіусів при зростанні порядкового номера Z (d - та f -стиск), поява оригінальних магнітних властивостей, збільшення модулів пружності та енергії зв'язку між атомами, зміна валентності тощо.

Встановлений взаємозв'язок між електронною структурою і властивостями твердих тіл постійно спонукав до спроб виявлення кореляцій між певними

фізико-хімічними властивостями і атомним номером Z [1-3]. Однак при проведенні таких фундаментальних досліджень досить часто не враховується зміна типу кристалічної ґратки та характеру хімічного зв'язку в деяких групах та періодах (наприклад, d -перехідні метали, лантаніди, актиноїди тощо). Переважна більшість експериментальних робіт проведена для полікристалічних тіл, які є ізотропними за своїми властивостями. У той же час для кристалів навіть з однією просторовою групою симетрії спостерігається гетеродесмічність хімічного зв'язку та анізотропія фізичних властивостей. Нехтування цього не дає можливості встановити загальні закономірності зміни властивостей в рядах елементів та часто приводить до неоднозначності отриманих результатів і некоректності сформульованих висновків.

У даній роботі на основі численних експериментальних і теоретичних даних, запозичених із [4, 5], проведено детальний аналіз анізотропії пружних властивостей монокристалів перехідних елементів. Із застосуванням теорії пружності анізотропних кристалів та комп'ютерної технології обробки експериментальних результатів побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга перехідних металів та встановлені закономірності їх формування. Вперше виявлено вплив d - та f -стиску на анізотропію пружних властивостей. Встановлено кореляцію між анізотропією пружності та іншими властивостями перехідних металів.

I. Теоретичні основи

Пружні властивості анізотропних кристалів гексагональної сингонії описуються тензором модулів пружності

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

де компоненти C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} і C_{44} називаються пружними постійними або модулями пружності.

Існує взаємозв'язок між швидкістю поширення ультразвукових (УЗ) хвиль u_i і модулями пружності C_{ij} . Отже, для визначення C_{ij} необхідно спрямувати поширення УЗ хвиль у певних кристалографічних напрямках (hkl) та врахувати їх поляризацію. Для УЗ хвиль, що поширюються вздовж осі 6-го порядку [001] отримаємо [6]:

$$u_{1[001]}^{[001]} = \left(\frac{C_{33}}{r} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поздовжна хвиля,}$$

$$u_{2[001]}^{[010]} = \left(\frac{C_{44}}{r} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поперечна хвиля,} \quad (2)$$

$$u_{3[001]}^{[100]} = \left(\frac{C_{44}}{r} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поперечна хвиля;}$$

і для напрямку поширення УЗ хвиль вздовж осей другого порядку [100]:

$$u_{4[100]}^{[100]} = \left(\frac{C_{11}}{r} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поздовжна хвиля,}$$

$$u_{5[100]}^{[001]} = \left(\frac{C_{44}}{r} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поперечна хвиля,} \quad (3)$$

$$u_{6[100]}^{[010]} = \left(\frac{C_{11}-C_{12}}{r} \right)^{\frac{1}{2}} - \text{поперечна хвиля.}$$

При поширенні УЗ хвиль в напрямку [101], який утворює кут 45° з осями [100] і [001] отримаємо:

$$ru_{7[101]}^2 = \frac{1}{4}(C_{11}-C_{12}+2C_{44}) \quad (4a)$$

і для поперечних хвиль, які поширюються в напрямку $[\sqrt{2}, 0, \sqrt{2}]$ зі зміщенням вздовж осі [010]

$$ru_{8,9[101]}^2 = \frac{1}{4}(C_{11}+C_{33}+2C_{44}) \pm \left(\left(\frac{C_{11}-C_{33}}{4} \right)^2 \pm (C_{13}+C_{44})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4b)$$

Для поперечної і поздовжніх хвиль напрямки поляризації визначаються окремо. У співвідношеннях (2)-(4) нижні індекси у квадратних дужках визначають напрямок поширення УЗ хвиль, а верхні – напрямок їх поляризації, ρ – густина кристала.

Визначені за співвідношеннями (2)-(4) модулі пружності C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} і C_{44} дозволяють розрахувати найбільш важливі фізичні параметри ГЩУ монокристалів: модуль Юнга, модуль

всебічного стиску, коефіцієнт Пуассона, температуру Дебая, параметр Грюнайзена та інші (див. табл. 1).

Критерієм механічної стабільності кристалічної ґратки монокристалів є додатність детермінантів усіх матриць послідовних рангів квадратичної форми (1), тобто додатність усіх головних мінорів [7], що для кристалів гексагональної сингонії приводить до наступних співвідношень між компонентами C_{ij} :

$$\begin{aligned} K_{S_1} &= C_{11} - C_{12} > 0; & K_{S_2} &= C_{44} > 0; \\ K_{S_3} &= C_{11}C_{13} - C_{13}^2 > 0; & K_{S_4} &= [C_{33}(C_{11}-C_{12}) - 2C_{13}^2] > 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Таблиця 1

Основні фізичні характеристики монокристалів з ГЦУ ґраткою [4, 5]

Кристал	Період ґратки, нм		$T_{пл}$, К	C_V , $\frac{кДж}{кг \cdot К}$	Θ_D , К	КТР, $10^{-6} К^{-1}$		r_i , нм; валентність	c/a
	a	c				α_c	α_a		
Be	0,22826	0,35836	1558	1,8	1160	9,2	12,4	0,035 2 ⁺	1,5699
Mg	0,32088	0,52095	922	1,02	405	26,8	24,7	0,066 2 ⁺	1,6235
Zn	0,26649	0,49469	692,7	0,461	327	63,5	13,2	0,074 2 ⁺	1,8563
Cd	0,29791	0,56183	594,1	0,230	198	54	19,6	0,097 2 ⁺	1,8858
α -Tl	0,34564	0,55310	576,7	0,136	78,5	36,3	26,1	0,095 3 ⁺	1,6009
α -Sc	0,33088	0,52680	1812	0,56	359	15,1	7,61	0,081 3 ⁺	1,5921
α -Ti	0,29512	0,46826	1941	0,523	420	5,7	9,6	0,076 3 ⁺	1,5866
α -Co	0,25070	0,40686	1768	0,414	385	14,6	10,3	0,063 3 ⁺	1,6229
α -Y	0,36451	0,57305	1801	0,299	265	19,2	4,6	0,092 3 ⁺	1,5721
α -Zr	0,32317	0,51476	2125	0,290	291	7,36	4,99	0,079 4 ⁺	1,5928
α -Tc	0,27400	0,43980	2445	0,243	451			0,064 4 ⁺	1,6051
α -Ru	0,27060	0,42816	2607	0,238	580	11,1	6,7	0,067 4 ⁺	1,5823
α -Hf	0,31880	0,50422	2495	0,143	251	5,9	5,9	0,078 4 ⁺	1,5816
Re	0,27762	0,44568	3453	0,134	416,7	4,7	6,1	0,072 4 ⁺	1,6139
Os	0,27343	0,43175	3318	0,129	278,5	5,6	3,9	0,065 4 ⁺	1,5789
α -La	0,37700	1,21590	1193	0,278	146	4,9	4,9	0,114 3 ⁺	3,2252
α -Pr	0,36720	1,18326	1204	0,192	148	6,5	6,5	0,101 3 ⁺	3,2223
α -Nd	0,36582	1,17966	1291		152	6,7	6,7	0,099 3 ⁺	3,2247
Pm	0,36500	1,16500	1398	0,275		9	9	0,106 3 ⁺	3,1918
α -Gd	0,3636	0,57810	1585	0,175	184,8	12,5	6,3	0,093 3 ⁺	1,5910
α -Tb	0,36055	0,56966	1626	0,179	173	10,3	10,3	0,092 3 ⁺	1,5700
α -Dy	0,35915	0,56501	1680	0,170	177	16,6	6	0,09 3 ⁺	1,5732
α -Ho	0,35778	0,56178	1743	0,165	176	13	5	0,091 3 ⁺	1,5702
α -Er	0,35592	0,55850	1795	0,168	179	12,3	12,3	0,085 3 ⁺	1,5692
α -Tm	0,35375	0,55540	1818	0,160	183	12,3	12,3	0,086 3 ⁺	1,5700
α -Lu	0,35052	0,55494	1936	0,265	186	19	5,2	0,084 3 ⁺	1,5833

У базисній площині (001), перпендикулярній до вісі шостого порядку, пружні властивості гексагональних кристалів ізотропні і описуються тільки двома пружними податливостями S_{11} і S_{12} , які визначають модуль Юнга E_i і коефіцієнт Пуассона m_j ; модуль Юнга у напрямку [001] визначається величиною S_{33} , а відповідний

коефіцієнт Пуассона – S_{13} і S_{33} ; податливість S_{44} характеризує напруги, які виникають при зсуві у базисній площині (001).

Анізотропія пружних властивостей гексагональних кристалів визначається декількома параметрами, які є лінійними комбінаціями модулів пружності C_{ij} , серед яких найбільш важливими є [8]:

$$A_1 = \frac{C_{33}}{C_{11}}; A_2 = \frac{C_{44}}{C_{66}}; A_3 = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{13}}; A_4 = \frac{2(S_{11} + S_{13})}{S_{44}} \quad (6)$$

Для побудови характеристичних поверхонь модулів Юнга E_i , які найбільш повно ілюструють анізотропію пружних властивостей кристалів, використано співвідношення [9]:

$$E'_i = 1/[(a_{11}^4 + a_{12}^4 + 2a_{11}^2 a_{12}^2)S_{11} + (2a_{11}^2 a_{12}^2 - 2a_{11}^2 a_{12}^2)S_{12} + 2a_{13}^2(a_{11}^2 + a_{12}^2)S_{13} + a_{13}^4 S_{33} + a_{13}^2(a_{12}^2 + a_{11}^2)S_{44}] \quad (7)$$

Перетини характеристичних поверхонь (7) кристалографічними площинами (hkl) дають можливість отримати числові значення модулів Юнга.

II. Результати та їх обговорення

Перехідні метали при кристалізації утворюють

ОЦК, ГЦК, ГЦУ і навіть ромбоєдричну гратки. Формування характеристичних поверхонь модулів Юнга монокристалів кубічної сингонії описані в роботі [10]. Для виявлення закономірностей змін фізичних властивостей з ростом Z необхідно вибрати один найбільш характерний тип кристалічної гратки. Серед елементів періодичної системи ГЦУ гратку мають Be, Mg (II і III періоди); α -Sc, α -Ti, α -Co, Zn (IV період); лантаноїди α -La, α -Pr, α -Nd, Pm, α -Gd, α -Tb, α -Dy, α -Ho, α -Er, α -Tm, α -Lu; α -Y, α -Zr, α -Tc, α -Ru, Cd (V період) і α -Hf, Re, Os, α -Tl (VI період) – всього 26 елементів з просторовою групою симетрії $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$. Із них Be і Mg відносяться до неперехідних металів (IIA група), а Zn, Cd (IIB група) та Tl (IIIA група) мають повністю заповнені $3d$ -, $4d$ - і $5d$ -оболонки відповідно. Отже, за визначенням та своїми фізико-хімічними властивостями вони не відносяться до перехідних металів і ефектів d - та f -стисків тут не слід очікувати.

У таблиці 1 наведені основні фізичні характеристики монокристалів з ГЦУ граткою II-VI періодів, запозичені із робіт [4, 5]. В таблиці 2 представлені параметри пружної анізотропії A_1 , A_2 , A_3 , A_4 та E_3/E_1 , розраховані за співвідношеннями (6, 7) із експериментальних значень C_{ij} [4, 5]. За співвідношенням (7) побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга E_i монокристалів, для яких відомі експериментальні значення модулів пружності

C_{ij} (див. табл. 2). На рис. 1 представлені характеристичні поверхні E_i металів у порядку зростання Z для окремих характерних груп (II, III), IV, VI-VI періодів. Така послідовність представлення дозволяє провести аналіз зміни фізичних властивостей в окремих рядах ГЦУ металів із ростом Z та виявити окремо вплив $3d$ -, $4d$ -, $4f$ - та $5d$ -стисків на закономірність формування характеристичних поверхонь модулів Юнга.

Аналіз рис. 1 показує, що характеристичні поверхні мають усі елементи симетрії, характерні для ГЦУ кристалів з просторовою групою симетрії $P6_3/mmc$, а екстремальні значення модулів Юнга зосереджені у кристалографічних напрямках $[100]$ і $[001]$, для яких із співвідношення (7) слідує:

$$E_{[100]} = 1/S_{11}; E_{[001]} = 1/S_{33} \quad (8)$$

Оскільки абсолютні значення модулів Юнга в одному і тому ж напрямку для різних металів суттєво відрізняються, для аналізу їх змін з ростом Z необхідно ввести співвідношення $X = E_{[001]}/E_{[100]}$, яке характеризує анізотропію пружних властивостей ГЦУ кристалів.

а) неперехідні метали.

Формування характеристичних поверхонь модулів Юнга анізотропних кристалів безпосередньо

Таблиця 2

Пружні параметри ГЦУ кристалів

Кристал	Модулі пружності, Гпа [4, 5]					Анізотропія				
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	A_1	A_2	A_3	A_4	E_c/E_a
Be	288,8	20,1	4,7	354,2	154,9	1,226	1,153	1,090	1,065	1,232
Mg	59,28	25,9	21,57	61,35	16,32	1,035	0,978	0,866	0,558	1,115
Zn	163,7	36,4	53	63,47	38,79	0,388	0,610	0,701	0,072	0,298
Cd	114,5	39,5	39,9	50,85	19,85	0,444	0,529	0,532	0,141	0,366
α -Tl	40,83	35,4	28,96	52,91	7,27	1,296	2,678	1,225	1,323	3,193
α -Sc	99,3	45,7	29,4	109,6	27,70	1,104	1,034	0,793	0,616	1,289
α -Ti	162,4	92	69	180,7	46,70	1,113	1,327	1,000	0,718	1,373
α -Co	306,3	165,1	53	357,4	75,33	1,167	1,067	0,737	0,612	1,489
α -Y	79,51	30,58	29,07	78,7	25,13	0,990	1,027	0,996	0,588	1,005
α -Zr	143,7	73,04	65,88	165,1	32,40	1,150	0,917	0,833	0,499	1,267
α -Tc	437,4	212,9	159,2	572	115,8	1,308	1,032	0,833	0,607	1,540
α -Ru	562,6	187,8	168,2	624,2	180,6	1,109	0,964	0,916	0,608	1,148
α -Hf	181,1	77,2	66,1	196,2	55,70	1,087	1,072	0,969	0,622	1,166
Re	617,7	274,9	205,6	682,8	160,5	1,105	0,937	0,779	0,551	1,240
α -Pr	49,4	23	14,3	57,4	13,60	1,162	1,030	0,775	0,620	1,377
α -Nd	54,8	24,6	16,6	60,9	15,00	1,111	0,993	0,785	0,594	1,277
α -Gd	66,7	25	21,3	71,9	20,70	1,078	0,993	0,912	0,603	1,136
α -Tb	67,88	24,32	22,99	72,25	21,40	1,064	0,983	0,953	0,592	1,090
α -Dy	74,66	26,16	22,33	78,71	24,27	1,054	1,001	0,928	0,620	1,100
α -Ho	76,12	26	20,72	80,15	25,92	1,053	1,034	0,936	0,654	1,108
α -Er	83,88	29,25	24,21	84,32	26,45	1,005	0,968	0,887	0,598	1,050
α -Tm	86,3	31	24,5	84	27,70	0,973	1,002	0,896	0,613	1,025
α -Lu	86,23	32	28	80,86	26,79	0,938	0,988	0,920	0,577	0,965

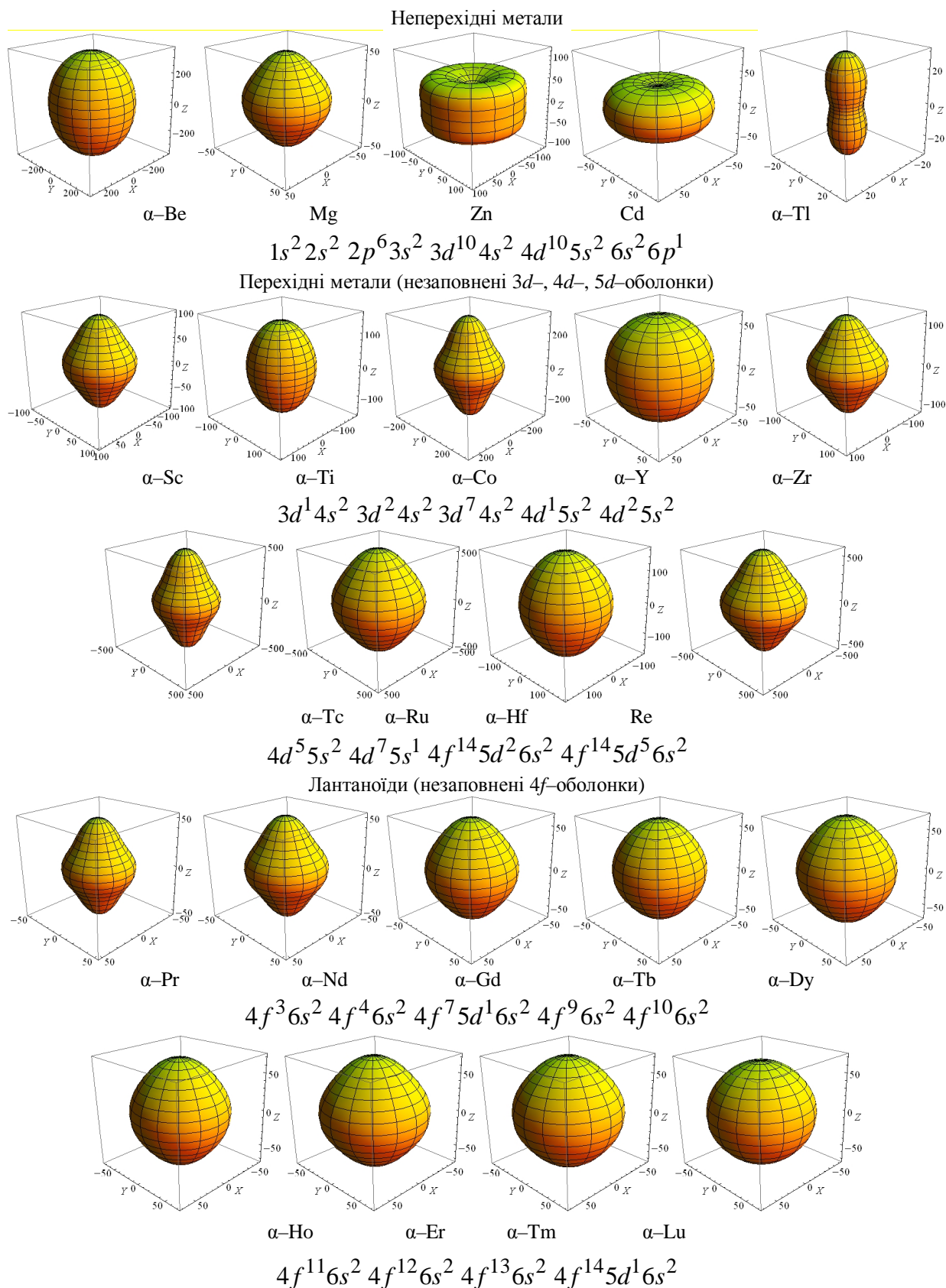


Рис. 1. Характеристичні поверхні модулів Юнга металів з ГЦУ ґраткою.

пов'язано з їх структурними особливостями. По-перше, щільне упакування атомів АВАВ... (структурний тип Mg) приводить до утворення гексагональної ґратки з періодами трансляцій \vec{a} і \vec{c} .

Для ідеальної ГЦУ ґратки відношення $c/a = 1,6333$. Отже, відношення c/a характеризує стиск або розтяг ґратки вздовж напрямків $[001]$ і $[100]$. По-друге, щільність упакування залежить від.

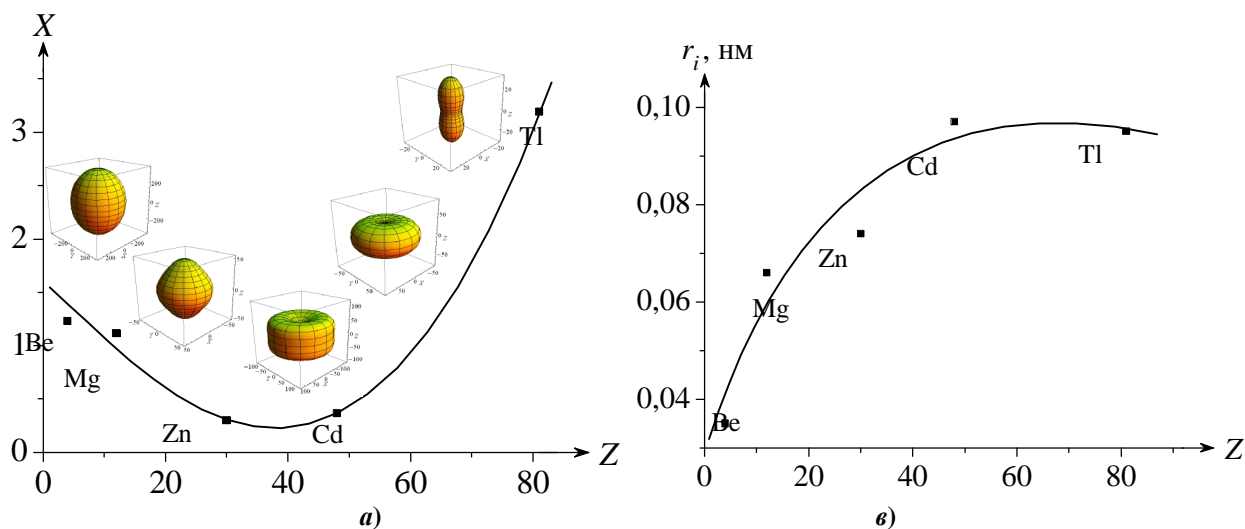


Рис. 2. Залежність анізотропії пружних властивостей $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ (а) та іонного радіуса r_i (б) від атомного номера Z

координаційного числа (КЧ), розмірів атомів або іонів r та гібридизації електронних орбіталей

На рис. 2,а зображена залежність $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ від атомного номера Z неперехідних металів Be, Mg, Zn, Cd, Tl. У елементів Be і Mg конфігурація електронів $1s^2 2s^2$ та $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ відповідно.

Іонний радіус r_i зростає (рис. 2,б), а відношення c/a наближається до ідеального (див. табл. 1). Для елементів Zn і Cd конфігурація зовнішніх електронів $3d^{10} 4s^2$ та $4d^{10} 5s^2$, тобто у них повністю заповнені $3d$ (Zn) та $3d$ і $4d$ (Cd) оболонки. Аналіз зонної структури даних кристалів показує, що при збільшенні Zd -зони поступово опускаються до ядра, не приймають участь у гібридизації електронів і швидко перетворюються в енергетичні рівні атомних остовів [1]. При цьому іонні радіуси поступово зростають (рис. 2,б), а валентність залишається рівною 2^+ . Суттєво зростає відношення c/a до 1,8563 і 1,8858, що приводить до збільшення анізотропії пружних властивостей $E_{[001]} / E_{[100]}$ та коефіцієнтів теплового розширення α_c / α_a (табл. 1).

Талій відноситься до IIIA групи, у якого повністю заповнені $3d$ -, $4d$ - та $4f$ -оболонки, а на зовнішніх енергетичних рівнях знаходяться $6s^2 6p^1$ -електрони. Тому його валентність зростає до 3^+ і, відповідно, іонний радіус r_i дещо зменшується ($r_i^{Tl} = 0,095$ нм) у порівнянні з Zn і Cd. Не дивлячись на те, що дані кристали належать до різних періодів і груп елементів періодичної системи, тенденція до збільшення іонних радіусів r_i з ростом порядкового номера атомів Z зберігається, що є характерним для неперехідних металів (рис. 2,б). Анізотропія пружних властивостей $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ різко зростає до

3,193. Аналогічні зміни спостерігаються і для параметрів анізотропії $A_1 - A_4$ (табл. 2). Необхідно також відзначити, що між анізотропією пружних властивостей X та термодинамічними параметрами C_V , q_D , T_{nl} спостерігається однозначна взаємна кореляція.

б) перехідні d -метали.

Особливості фізико-хімічних властивостей перехідних d -металів обумовлені в основному незавершеністю будови внутрішніх $3d$ -, $4d$ - і $5d$ -орбіталей. Енергія d -електронів за порядком величини дорівнює енергії валентних s -, p -електронів. Ефективний борівський діаметр орбіти s - і p -електронів $d_{ef}^{s,p}$ набагато більший найменшого періоду ґратки ГЦУ металів $d_{hkl} \approx 3,2 \text{ \AA}$ ($d_{ef}^{s,p} > d_{hkl}$), а для d -орбіталей – $d_{ef}^d \approx d_{hkl}$ (див. табл. 20.1 в [11]). Це приводить при кристалізації до перекриття енергетичних рівнів і утворення гібридизованих spd -орбіталей. Отже, хімічний зв'язок атомів перехідних d -металів здійснюється внаслідок перекриття s -, p - і d -орбіталей. При зростанні Z і поступовому заповненні d -рівнів електронами відбувається компенсація заряду ядра, потенціальна яма поблизу ядра атома стає глибшою і рівні s - і p -електронів знижуються, що зменшує віддаль між найближчими сусідніми атомами у порівнянні з відповідними відстанями в неперехідних металах [1]. Це приводить до зменшення іонних радіусів r_i з ростом порядкового номера атома Z – ефект d -стиску (див. табл. 1). Аналіз електронної структури атомів перехідних металів, проведений в роботах [1, 11], показує, що характер локалізації d -, s - і p -електронів є різним для рядів $3d$ -, $4d$ - і $5d$ -металів і стає менш помітним при зростанні головних квантових чисел. Довжини хімічного зв'язку d_{hkl} та кутовий розподіл електронної густини визначають індивідуальну структуру кожного кристала. В

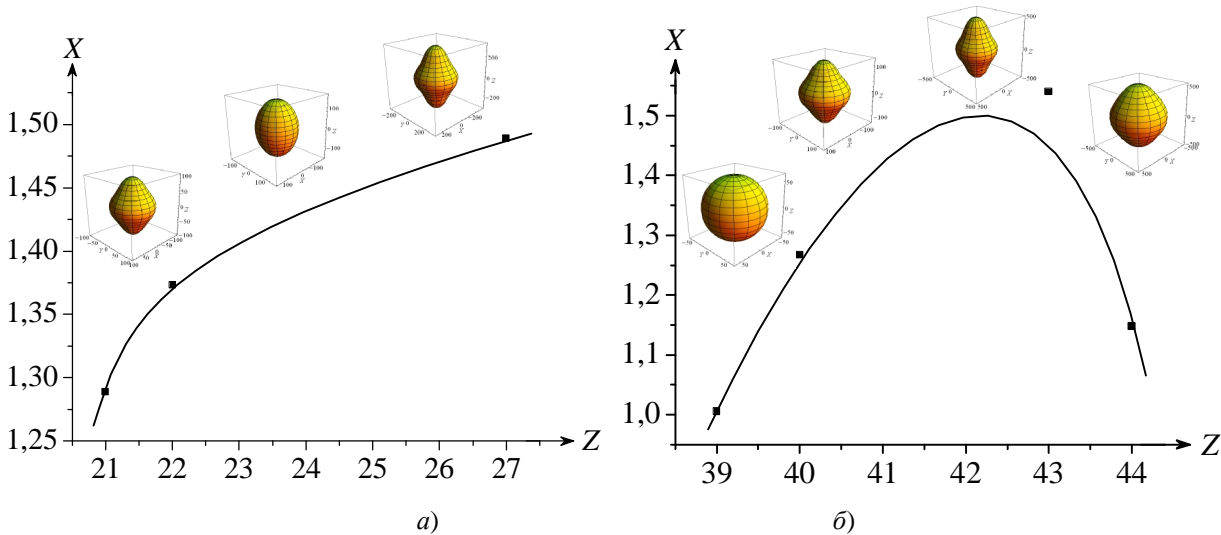


Рис. 3. Залежність анізотропії пружних властивостей $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ від Z для перехідних $3d$ - (а) і $4d$ - металів (б)

таблиці 1 наведені періоди трансляції a і c для перехідних металів, які вимірюються експериментально з високою точністю ($\pm 0,0001 - 0,0005$ нм) і дозволяють визначити довжини хімічних зв'язків d_{hkl} , координаційні числа та тип упакування атомів.

Усі перехідні $3d$ -, $4d$ - і $5d$ -метали мають двошарове гексагональне упакування атомів типу $ABAB\dots$, тобто ГЦУ ґратку. Однак співвідношення c/a коливається в межах $1,5721$ (α -Y) – $1,6229$ (α -Co). Найбільше до ідеального упакування атомів наближаються кристалічні ґратки металів α -Co ($1,6229$), Re ($1,6139$) та Tc ($1,6051$). Співвідношення c/a характеризує зміну довжини хімічного зв'язку d_{hkl} та кутів розорієнтації гібридизованих sd - і spd -орбіталей, що без сумніву також впливає на іонний радіус r_i (див. табл. 1).

Тензор модулів пружності C_{ij} , компоненти якого наведені в таблиці 2, для перехідних d -металів, адекватно відтворює природу сил міжатомної взаємодії в кристалічній ґратці. Анізотропний характер пружних властивостей кристалів може бути відображений при побудові характеристичних поверхонь модулів Юнга. Наявність експериментальних значень компонент тензора C_{ij} та коефіцієнтів теплового розширення α_{ij} дозволяє розрахувати основні параметри динаміки кристалічних ґраток досліджуваних кристалів, а саме: характеристичні температури Дебая $q(hkl)$ і параметрів Грюнайзена g_{ij} [12]. На рис. 1 наведені характеристичні поверхні модулів Юнга розраховані за співвідношенням (7). Залежність анізотропії пружних властивостей $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ для перехідних $3d$ - і $4d$ -металів від Z представлена на рис. 3. Аналіз залежності X від Z для $5d$ -металів не

представлений на рис. 3, оскільки експериментальні значення C_{ij} відомі тільки для α -Hf і Re. На початку кожного ряду $3d$ -, $4d$ -і $5d$ -металів величини X α -Sc, α -Y і α -Hf мають мінімальні значення ($1,289$, $1,005$ і $1,160$) і поступово зростають до $1,489$, $1,540$, $1,240$ (рис. 3) (за винятком α -Ru). Іонні радіуси r_i навпаки досягають максимальних значень для α -Sc, α -Y і α -Hf і поступово спадають з ростом Z ($r_i(\alpha$ -Ru) $>$ $r_i(\alpha$ -Tc)) (табл. 1).

Аномальна поведінка α -Ru пов'язана з різким зростанням періоду ґратки c ($\Delta c = 0,01164$ нм) при переході від α -Tc до α -Ru, при цьому період a практично не змінюється ($\Delta a = 0,0036$ нм). Це приводить до стиску кристалічної ґратки α -Ru вздовж напрямку $[001]$, зменшенню співвідношення c/a (для α -Tc $c/a = 1,6051$, а для α -Ru $c/a = 1,58226$) і $X = E_{[001]} / E_{[100]}$.

Для $5d$ -металів спостерігається аналогічне зростання анізотропії пружних властивостей X та зменшення іонних радіусів r_i з ростом Z . Характерно, що приріст анізотропії пружних властивостей ΔX в рядах $3d$ -, $4d$ - і $5d$ -металів різний і пропорційний зростанню c/a та зменшенню іонних радіусів r_i – d -стиску металів. Між параметрами анізотропії і термодинамічними характеристиками d -металів спостерігається взаємна кореляція.

в) перехідні f -метали (лантаніди).

Із 15 елементів, які входять в лантаніодну групу металів (включно La), тільки 11 мають ГЦУ ґратку. Будова електронної структури визначає в основному їх фізико-хімічні властивості. Конфігурація зовнішніх електронних орбіт рідкоземельних елементів з ГЦУ ґраткою наведена на рис. 1. Характерно, що більша частина елементів має по два електрони на $6s$ -і по одному електрону на $5d$ -оболонках (Gd і Lu), а $4f$ -оболонки поступово

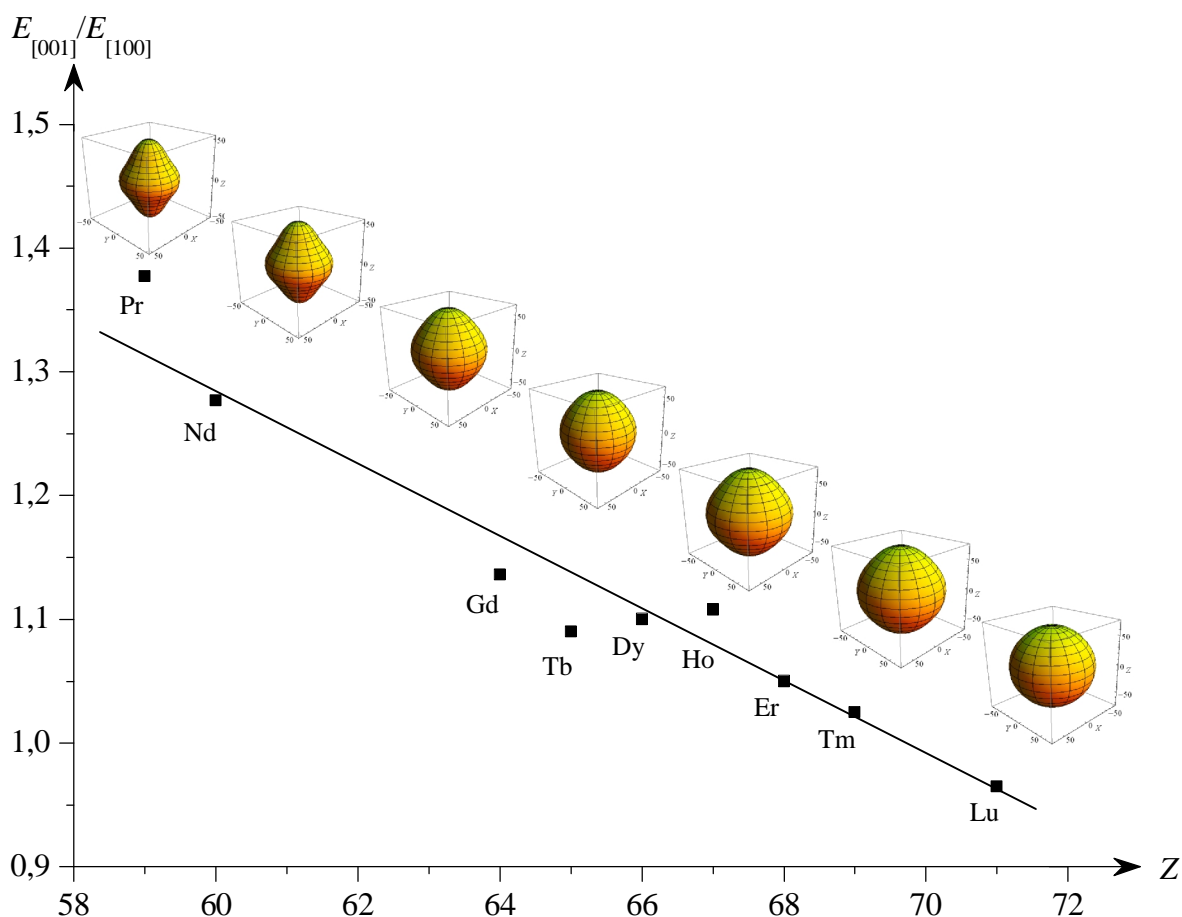


Рис. 4. Залежність анізотропії пружних властивостей $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ від Z для лантаноїдів.

заповнюються з ростом порядкового номера атомів Z . Аналіз електронної структури перехідних d - і f -металів, проведений в [11] показує, що у формуванні хімічного зв'язку між атомами приймають участь колективізовані електрони $5d$ -і $6s$ -рівнів, а $5f$ -рівні не заповнені. Тому валентність рідкоземельних елементів рівна 3^+ . Ефективні радіуси $4f$ -шарів $r_{ef}^f \ll d_{hkl}$ (див. табл. 20.1 в [11]). Тому $4f$ -орбіталі сильніше локалізовані поблизу ядра атома, ніж d -електрони в перехідних d -металах, а отже, ще більше ізольовані від сусідніх атомів у ґратці і практично не приймають участь у гібридизації та утворенні хімічних зв'язків. З ростом атомного номера Z відбувається поступове заповнення $4f$ -рівнів, збільшується ефективний заряд ядра, але неповне екранування $4f$ -електронів приводить до зміщення електронних оболонок атомів до ядра – ефект лантаноїдного або $4f$ -стиску металів. Лантаноїдний стиск супроводжується поступовим зменшенням іонного радіуса r_i від 0,114 нм (La) до 0,084 нм (Lu) (табл. 1). Однак нелінійність зміни r_i з ростом Z , спричинена взаємодією обмінного електростатичного типу між f -елекtrонами і між f - і s -елекtrонами та електронами провідності, може привести до нерегулярності у зміні фізичних властивостей і навіть до зміни кристалічних і магнітних структур рідкоземельних металів [11]. Так,

наприклад, при кристалізації послідовність чергування шарів атомів може легко порушуватись внаслідок незначної в енергетичному відношенні різниці між щільним упакуванням атомів типу $ABAB\dots$ (гексагональний тип) і $ABCABC\dots$ (кубичний тип). Для даних типів щільного упакування координаційне число рівне 12, але просторова група симетрії різна – $P63/mmc$ і $Fm3m$. Тому у ряді лантаноїдних кристалів $La-Lu$ спостерігається різноманітність упакування атомів. Так щільне упакування атомів типу $ABCABC\dots$ мають кристали α -Ce і α -Yb (ГЦК ґратка), α -Sm – $ABCBCAC$ (ромбоєдрична ґратка), α -Eu – ОЦК ґратка ($KЧ = 8$), останні – $ABAB$ – ГЦУ ґратка. Це приводить до зміни довжини хімічних зв'язків d_{hkl} та валентних кутів і, як наслідок, до порушення послідовності у зміні іонних радіусів r_i , густини кристалів ρ , енергії зв'язку між атомами $E_{зв}$ у ряді лантаноїдних металів [5]. Навіть вибрані нами для аналізу лантаноїди з ГЦУ ґраткою також відрізняються за типом щільного упакування атомів. Кристали α -La, α -Pr, α -Nd і Pm мають подвійне гексагональне упакування типу $ABACABAC\dots$, а α -Gd, α -Tb, α -Dy, α -Ho, α -Er, α -Tm і α -Lu двошарове щільне гексагональне упакування типу $ABAB\dots$, тому для першої групи кристалів α -La – Pm період ґратки c збільшується вдвічі ($c_{La} = 1,2159$ нм –

Таблиця 3

Співвідношення Коші

Кристали Співв. Коші	Pr	Nd	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu
$\frac{C_{13}}{C_{44}} = 1$	1,051	1,106	1,023	1,074	0,920	0,889	0,915	0,884	1,045
$\frac{C_{12}}{C_{11}} = 0,333$	0,465	0,448	0,37	0,35	0,35	0,34	0,34	0,33	0,37

$c_{Pm} = 1,1650$ нм) у порівнянні з класичним гексагональним щільним упакуванням атомів (наприклад, для Mg $c = 0,52095$) (див. табл. 1). Періоди ґратки a при цьому практично не змінюються і знаходяться в межах $a_{La} = 0,3770$ нм – $a_{Pm} = 0,3650$ нм. Для другої групи кристалів α -Gd – α -Lu періоди ґраток a і c є характерними для гексагонального щільного упакування атомів – $a \approx 0,3$ нм, $c \approx 0,5$ нм. Для першої групи кристалів удвічі збільшується і відношення c/a від 3,19178 нм для Pm до 3,22519 нм для α -La. Саме співвідношення c/a може слугувати критерієм поділу перехідних 4f-металів на групи: легкі лантаноїди α -La – Pm, для яких $c/a \approx 3,1$ – $3,2$, та важкі лантаноїди α -Gd – α -Lu, для яких $c/a \approx 1,56$ – $1,59$. Різниця у щільності упакування атомів приводить до зміни густини кристалів ρ . Для першої групи ρ знаходиться в інтервалі значень 6,162–7,26 кг/дм³, для другої – 7,886 – 9,840 кг/дм³ [4, 5]. Характерно, що при цьому стрибкоподібно змінюється теплоємність C_V , температура Дебая q_D , температура плавлення $T_{пл}$ (табл. 1), енергія зв'язку між атомами $E_{зв}$ і магнітні властивості кристалів [5, 10]. Однак анізотропія пружності $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ не змінюється вдвічі.

На рис. 4 наведена залежність анізотропії пружності $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ від атомного номера Z . Звертає на себе увагу те, що на відміну від перехідних 3d-, 4d- і 5d-металів, для яких X зростає зі збільшенням Z , для 4f-металів анізотропія пружності X спадає. Розглянемо цей ефект більш детально. В рядах металів α -Sc – α -Co, α -Y – α -Ru і α -Hf – Os періоди кристалічних ґраток a і c зменшуються на 0,5 - 1,0 Å (табл. 1), що безпосередньо пов'язано з формуванням електронної структури даних кристалів – локалізацією d -електронів поблизу ядра та spd -гібридизацією орбіталей при утворенні хімічних зв'язків – ефект d -стиску. Це приводить до зменшення іонних радіусів r_i та стрімкого росту густини кристалів в два-три рази. Так у ряді 3d-металів ρ зростає від 2,99 кг/дм³ для α -Sc до 8,1183 кг/дм³ для α -Co; у ряді 4d-металів – від 4,469 кг/дм³ для α -Y до 12,48 кг/дм³ для α -Ru; у ряді 5d-металів – від 13,33 кг/дм³ для α -Hf до

22,6 кг/дм³ для Os [5]. У зв'язку з цим компоненти тензора модулів пружності C_{11} і C_{33} також стрімко зростають (табл. 2).

Для 4f-металів періоди кристалічних ґраток a і c з ростом Z від α -La до α -Lu спадають значно повільніше – на 0,2 – 0,5 Å (табл. 1). Глибоке розміщення 4f-орбіталей виключає їх перекриття в ґратці і тому вони практично не приймають участь у формуванні хімічного зв'язку і гібридизації spd -орбіталей. Отже, лантаноїдний стиск не приводить до суттєвої зміни довжини хімічного зв'язку d_{hkl} у порівнянні з d -стиском. Тому густина кристалів ρ повільно зростає зі збільшенням Z і, відповідно, модулі пружності C_{ij} для легких і важких лантаноїдів за величинами мало відрізняються між собою (табл. 2). У той же час величини C_{ij} відтворюють анізотропний характер сил міжатомної взаємодії в кристалічних ГЩУ ґратках. Якщо сили взаємодії між атомами є парними і центральними, то тензор модулів пружності C_{ijkl} повністю симетричний. Тоді із умов механічної стабільності кристалічної ґратки (5) з врахуванням елементів симетрії гексагональних кристалів отримаємо співвідношення Коші [7]:

$$C_{13} = C_{44}; C_{12} = C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (9)$$

В таблиці 3 наведені співвідношення Коші для легких і важких лантаноїдів. Перше співвідношення Коші $C_{13} = C_{44}$ виконується у межах похибок експериментального визначення $C_{ij} \sim 10\%$ як для важких, так і легких лантаноїдів. Зауважимо, що для d -металів дане співвідношення зберігається для α -Sc і α -Y. Друге співвідношення Коші в (9) $3C_{12} = C_{11}$ виконується тільки для важких лантаноїдів. Отже, повне виконання співвідношень Коші (9) спостерігається тільки для ряду лантаноїдів α -Gd – α -Lu.

При розгляді механічної стійкості ГЩУ кристалів М. Борном показано, що друге співвідношення в (9) повинно виконуватись при умові відсутності «внутрішніх» деформацій в елементарній комірці, які можуть приводити до появи відносних зміщень груп атомів при однорідній

пружній деформації кристала [7]. Отже, невиконання умови $3C_{12} = C_{11}$ для легких лантанодів свідчить про механічну нестійкість кристалічних ґраток, яка викликана порушенням щільності упакування атомів (подвійна ГЦУ кристалічна ґратка АВАС...) і, як наслідок, збільшення анізотропії c/a до 3,19 - 3,22 та виникнення каскаду фазових перетворень ГЦУ→ГЦК→ОЦК в La, Pr і Nd при зміні температури [5]. Це у сукупності приводить до уповільнення спаду іонних радіусів r_i , викликаного лантанодним стиском, та зменшення анізотропії пружності $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ від 1,377 до 1,277 з ростом порядкового номера атомів Z (рис. 4). Виконання умов Коші–Борна для тяжких лантанодів свідчить про високу механічну стійкість кристалічних ґраток. Щільне упакування атомів в ряді α -Gd – α -Lu приводить до незначних змін відношень c/a в межах 1,57 - 1,59 і відношення модулів пружності C_{33} / C_{11} зменшується від 0,988 до 0,933. Тому анізотропія пружності повільно зменшується від 1,136 до 0,965 (табл. 1, 2).

Висновки

1. Вперше побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга перехідних d - та f -металів і встановлені закономірності їх формування.
2. Виявлено вплив d - та f -стисків на анізотропію пружних властивостей перехідних металів.
3. Встановлено, що анізотропія пружності $X = E_{[001]} / E_{[100]}$ зростає у рядах $3d$ -, $4d$ - і $5d$ -металів з ростом Z .
4. Для лантанодних $4f$ -металів виявлено зворотний ефект – зменшення анізотропії пружності X з ростом порядкового номера атомів Z .
5. Встановлено, що співвідношення Коші–Борна виконується тільки для тяжких лантанодних кристалів α -Gd- α -Lu.

Раранський М.Д.- доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри фізики твердого тіла;
Балазюк В.Н.- кандидат фізико-математичних наук, доцент, провідний науковий співробітник;
Гуцько М.М. – аспірант;
Третяк Х.Р.- студентка 5 курсу.

- [1] У. Харрисон, Электронная структура и свойства твердых тел (Мир, Москва, 1983).
- [2] А. Бух, Физика металлов и металловедение 99(1), 25 (2005).
- [3] Т.П. Черняева, В.М. Грицина, Е.А. Михайлов, А.В. Остапов, Вопросы атомной науки и техники 4(2), 206 (2009).
- [4] Landolt–Börstein, Group III Condensed Matter (Springer, Berlin, 1992).
- [5] Энциклопедический словарь (Наукова думка, Киев, 1996).
- [6] Р. Труэлл, Ч. Эльбаум, Б. Чик, Ультразвуковые методы в физике твердого тела (Мир, Москва, 1972).
- [7] М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решёток. Пер. с англ. под ред. И.М. Лифшица (ИЛ, Москва, 1958).
- [8] Kei Lau, A.K. McCurdy, Phys. Review B, 58(4), 8980 (1998).
- [9] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская, Основы кристаллофизики (Наука, Москва, 1979).
- [10] М.Д. Раранський, В.Н. Балазюк, М.І. Мельник, М.М. Гуцько, Я.С. Веребчан, Фізика і хімія твердого тіла 15(4), 721 (2014).
- [11] С.В. Вонсовский, Магнетизм (Наука, Москва, 1971).
- [12] М.Д. Раранський, В.Н. Балазюк, М.М. Гуцько, Фізика і хімія твердого тіла 16(1), 34 (2015).

M.D. Raransky, V.N. Balazyuk, M.M. Gunko, Ch.R. Tretiak

The Impact of d - and f -compression on Anisotropy of Elastic Properties of Single Crystals with Hexagonal Close Packing of Lattice

Yu. Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsybinsky Str., 50012 Chernivtsi, Ukraine, e-mail: ftt2010@bigmir.net

Characteristic surfaces of Young's moduli were created using theory of elasticity of anisotropic crystals and computer processing of experimental data and patterns of their formation were established. Detailed analysis of anisotropy of elastic properties of single crystals of transition metals with hexagonal close packing of lattice were conducted. The impact of d - and f -compression on anisotropy of elastic properties was discovered for the first time. A correlation between the anisotropy of elasticity and other physical properties of transition metals was established.

В.А. Головацький, І.Б.Бернік, М.Я. Яхневич

Вплив магнітного поля на енергетичний спектр та локалізацію електрона у багатошарових сферичних наноструктурах

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, м. Чернівці, вул. М. Коцюбинського, 2, 58012; e-mail: kff@chnu.edu.ua

Досліджено вплив магнітного поля на енергетичний спектр та локалізацію електрона в багатошаровій сферичній квантовій точці на прикладі наносистеми CdSe/ZnS/CdSe/ZnS. Розрахунки виконані в рамках наближення ефективних мас та моделі прямокутних потенціальних бар'єрів методом розкладу хвильових функцій квазічастинки за повним набором хвильових функцій, отриманих як точний розв'язок рівняння Шредінгера для електрона в наносистемі за відсутності магнітного поля.

Показано, що магнітне поле знімає виродження енергетичного спектра за магнітним квантовим числом та деформує хвильові функції електрона. Причому, вплив на сферично-симетричні стани квазічастинки найбільший, особливо якщо електрон локалізований у зовнішній потенціальній ямі. Показано, що під впливом магнітного поля, квазічастинка може суттєво змінювати свою локалізацію внаслідок тунелювання крізь малопотужний потенціальний бар'єр, що розділяє потенціальні ями.

Ключові слова: багатошарова квантова точка, енергетичний спектр, магнітне поле

Стаття поступила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Квантові точки (КТ) приваблюють дослідників тим, що зміною їх геометричних розмірів можна впливати на енергетичний спектр квазічастинок і отримувати необхідні оптичні властивості. Зовнішні поля та домішки суттєво впливають на оптичні властивості КТ. За допомогою електричного чи магнітного полів можна змінювати спектри поглинання та випромінювання наноструктур і таким чином керувати роботою напівпровідникових приладів.

Дослідженню впливу зовнішніх полів на оптичні властивості сферичних та циліндричних наноструктур присвячено багато теоретичних робіт. Якщо в окремих випадках для сферичних плівок (СП) та циліндричних квантових точок (КТ) вдається знайти аналітичні розв'язки задачі [1-2], то для досліджень сферичних КТ у більшості робіт автори обмежуються знаходженням енергій основного та першого збудженого станів квазічастинки варіаційним методом чи методом теорії збурень [3-4]. У роботах [5-7] автори для дослідження впливу зовнішніх полів на хвильові функції (ХФ) та енергії збуджених станів квазічастинок у сферичних наносистемах використовують метод розкладу за повним набором ХФ квазічастинки у наносистемі без

зовнішнього поля, який дозволяє отримати розв'язки рівняння Шредінгера з потрібною точністю. Як видно з результатів досліджень впливу магнітного поля на енергетичний спектр та ХФ електрона в напівпровідникових КТ та СП, виконаних в рамках моделі безмежно глибоких потенціальних ям, для високої точності результатів достатньо врахування перших 10-15 доданків розкладу.

В роботі [7] показано, що вплив однорідного магнітного поля на енергетичний спектр квазічастинок сильніший для сферичних плівок (СП) ніж для КТ, оскільки при однаковому розмірі потенціальної ями сферичні плівки мають більший радіус. Збільшення розміру КТ приводить до зменшення ефекту розмірного квантування.

Чутливість спектрів наноструктур до магнітного поля можна збільшити, якщо використовувати багатошарові КТ з декількома квантовими ямами. На сучасному етапі розвитку нанотехнологій стало можливим вирощування таких наноструктур. Напівпровідникові сферичні багатошарові квантові точки, що складаються з двох потенціальних ям, утворених ядром та зовнішнім нанорозмірним шаром, у фізичній літературі отримали назву квантові точки – квантові ями (КТКЯ). Такі квантові структури є дуже перспективними в плані їх використання в якості джерел білого світла, на основі

міжзонних квантових переходів [8] та приладів нічного бачення, оскільки енергії внутрішньозонних переходів в таких системах потрапляють в інфрачервоний діапазон спектра випромінювання [9]. Для дослідження електронних та оптичних властивостей багат шарових квантових точок застосовуються різні методи та підходи. У рамках наближення ефективних мас та моделі прямокутних потенціальних бар'єрів отримано точний енергетичний спектр та ХФ квазічастинок для різних багат шарових квантових точках [10-11].

У КТКЯ квазічастинка, локалізована в тій чи іншій квантовій ямі у залежності від квантового стану. Впливати на розподіл електронної густини можна змінюючи співвідношення між розмірами квантових ям [8, 11-13]. У статті [13] показано, що мала зміна розмірів ядра КТКЯ може привести до суттєвої зміни розподілу знаходження електрона в наносистемі і, відповідно, її оптичних властивостей. Але змінити розміри внутрішніх шарів наносистеми після їх вирощування стає неможливим. З точки зору практичного використання важливо знайти спосіб зміни оптичних властивостей наносистеми після їх вирощування. Можливість змінювати оптичні властивості наносистеми зовнішнім магнітним полем може бути використана на практиці при створенні нових напівпровідникових приладів. Наскільки відомо авторам, дослідження впливу магнітного поля на спектральні властивості багат шарових сферичних наноструктур ще не виконувалися.

В даній роботі виконані розрахунки енергетичного спектра та розподілу ймовірності знаходження електрона в КТКЯ, поміщеній в однорідне магнітне поле з метою пошуку геометричних параметрів наносистеми, при яких вплив магнітного поля на спектральні властивості наносистеми буде найбільшим. Дослідження виконані в наближенні ефективних мас та моделі скінченних прямокутних потенціальних бар'єрів методом розкладу ХФ на базисі ХФ електрона в КТКЯ без магнітного поля.

I. Теорія

Розглядається багат шарова напівпровідникова сферична квантова точка CdSe/ZnS/CdSe/ZnS, що складається з ядра-ями радіусом r_0 , шару бар'єра, товщиною $\Delta = r_1 - r_0$ та шару-ями, шириною $r = r_2 - r_1$, поміщених в зовнішню напівпровідникову матрицю-бар'єр, геометрична та потенціальна схеми якої наведені на рис. 1.

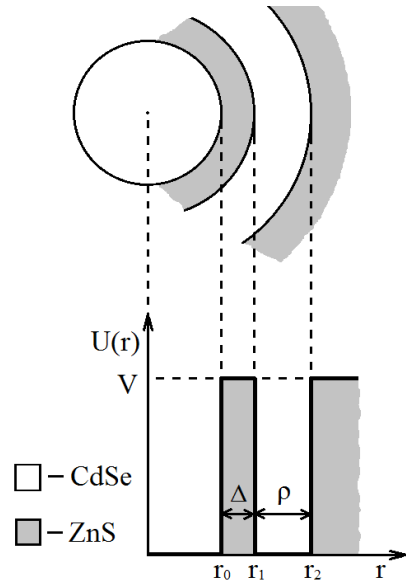


Рис. 1. Геометрична та потенціальна схема наносистеми.

Напрямок вектора індукції прикладеного поля вибраний в напрямку вісі Oz. Для знаходження енергії та хвильових функцій електрона в наносистемі, поміщеній в зовнішнє магнітне поле, розв'язувалось рівняння Шредінгера з гамільтоніаном

$$H = \left(\hat{p} - \frac{e}{c} \hat{A} \right) \frac{1}{2m(r)} \left(\hat{p} - \frac{e}{c} \hat{A} \right) + U(r), \quad (1)$$

де \hat{p} - імпульс електрона, \hat{A} - векторний потенціал, а обмежуючий потенціал $U(r)$ та ефективна маса $m(r)$ мають наступний вигляд:

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r \leq r_0, r_1 < r \leq r_2 \\ V, & r_0 < r \leq r_1, r > r_2 \end{cases} \quad (2)$$

$$m(r) = \begin{cases} m_0, & r \leq r_0, r_1 < r \leq r_2 \\ m_1, & r_0 < r \leq r_1, r > r_2 \end{cases} \quad (3)$$

В (3) m_0 та m_1 - ефективні маси електрона в потенціальних ямах та бар'єрах відповідно.

Впливом поляризаційних зарядів, індукованих на межах поділу середовища [14] знехтувано, оскільки значення діелектричних проникностей напівпровідникових CdSe та ZnS близькі між собою.

Враховуючи зв'язок між векторним потенціалом \hat{A} та індукцією магнітного поля \hat{B} : $\hat{A} = [\hat{r} \times \hat{B}] / 2$, отримаємо гамільтоніан (1) у вигляді:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\hat{r}}{m(r)} \frac{1}{\hat{r}} \frac{\hat{r}}{m(r)} + \frac{eB}{2cm(r)} L_z + \frac{e^2 B^2 r^2 \sin^2 \theta}{8c^2 m(r)} + U(r), \quad (4)$$

де $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial j}$ - проекція моменту імпульса на вісь

Oz , q - кут між векторами \vec{B} та \vec{r} .

Вибравши за одиницю енергії сталу Рідберга- $Ry = \hbar^2 / (2m_e a_B^2)$, за одиницю довжини радіус Бора - $a_B = \hbar^2 / (m_e e^2)$ та ввівши параметр $h = e\hbar B / (2m_e c Ry)$, гамільтоніан (4) зводиться до безрозмірного вигляду:

$$H = -\nabla^* \frac{1}{m^*(r)} \nabla^* + \frac{\eta}{\hbar m^*(r)} L_z + \frac{\eta^2 r^2 \sin^2 \theta}{4m^*(r)} + U(r), \quad (5)$$

Тут $m^*(r) = m(r) / m_e$, m_e - маса вільного електрона.

У випадку відсутності магнітного поля $h = 0$ рівняння Шредінгера має точні розв'язки:

$$\Phi_{n\mathbf{l}m}(\vec{r}) = R_{n\mathbf{l}}(r) Y_{\mathbf{l}m}(q, j), \quad (6)$$

де $Y_{\mathbf{l}m}(q, j)$ - сферичні функції,

а радіальні хвильові функції мають вигляд:

$$R_{n\mathbf{l}}^{(i)}(r) = A_{n\mathbf{l}}^{(i)} J_{\mathbf{l}}^{(i)}(k_{n\mathbf{l}} r) + B_{n\mathbf{l}}^{(i)} N_{\mathbf{l}}^{(i)}(k_{n\mathbf{l}} r), \quad i = 0, 1, 2, 3 \quad (7)$$

$$J_{\mathbf{l}}^{(i)}(c_{n\mathbf{l}} r) = \begin{cases} j_{\mathbf{l}}(k_{n\mathbf{l}} r), & i = 0, 2 \\ i_{\mathbf{l}}(c_{n\mathbf{l}} r), & i = 1, 3 \end{cases}, \quad (8)$$

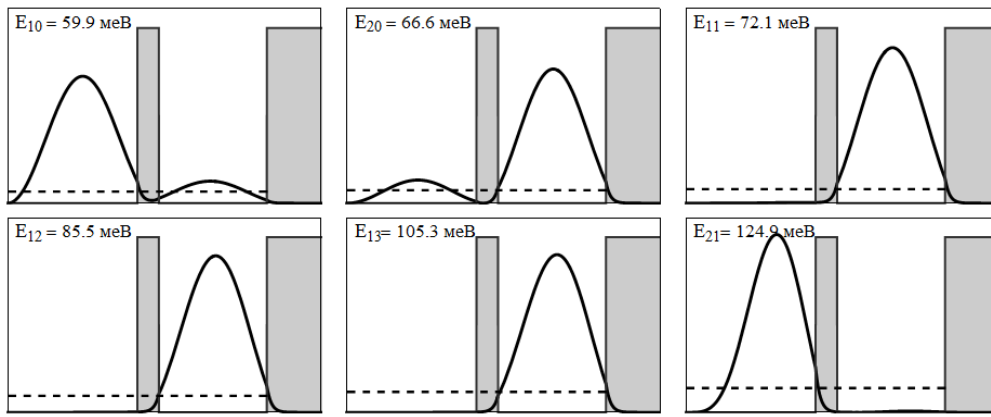
$$N_{\mathbf{l}}^{(i)}(c_{n\mathbf{l}} r) = \begin{cases} n_{\mathbf{l}}(k_{n\mathbf{l}} r), & i = 0, 2 \\ k_{\mathbf{l}}(c_{n\mathbf{l}} r), & i = 1, 3 \end{cases}, \quad (9)$$

де $j_{\mathbf{l}}, n_{\mathbf{l}}$ - сферичні функції Бесселя першого та другого роду, $i_{\mathbf{l}}, k_{\mathbf{l}}$ - модифіковані сферичні функції

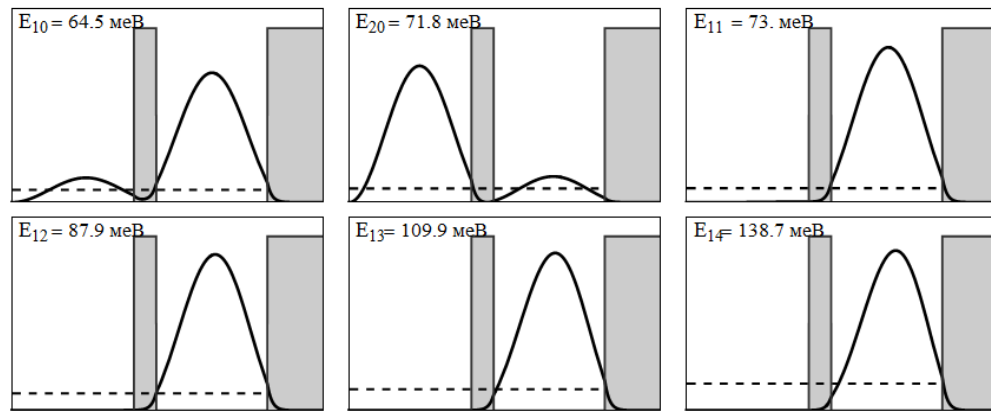
Бесселя першого та другого роду, $k_{n\mathbf{l}} = \sqrt{\frac{2m_0 E_{n\mathbf{l}}^0}{\hbar}}$,

$$c_{n\mathbf{l}} = \sqrt{\frac{2m_1(V - E_{n\mathbf{l}}^0)}{\hbar}}.$$

Невідомі коефіцієнти $A_{n\mathbf{l}}^{(i)}, B_{n\mathbf{l}}^{(i)}$ та енергії електрона в КТКЯ за відсутності магнітного поля $E_{n\mathbf{l}}^0$ знаходяться з умов неперервності хвильових функцій та потоків густини ймовірності на гетеромежах системи:



а)



б)

Рис. 2. Радіальний розподіл густини ймовірності $|R_{n\mathbf{l}}(r)|^2 r^2$ для найнижчих енергетичних станів електрона при а) $r_0 = 6 \text{ нм}$, $\Delta = 1 \text{ нм}$, $r = 5 \text{ нм}$ та б) $r_0 = 5.5 \text{ нм}$, $\Delta = 1 \text{ нм}$, $r = 5 \text{ нм}$. Штрихова лінія – величина енергії електрона в квантовому стані.

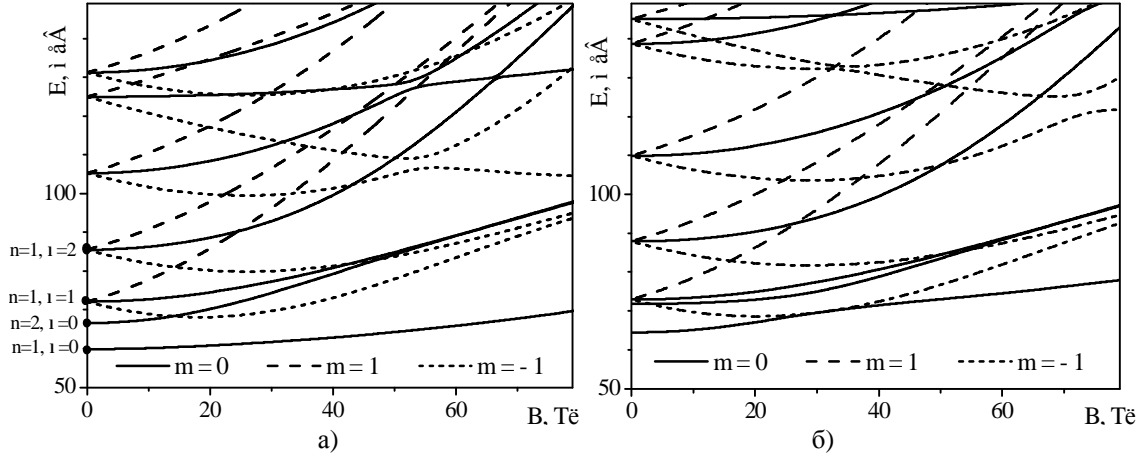


Рис. 3. Залежність енергетичного спектра електрона від індукції магнітного поля в КТКЯз розмірами а) $r_0 = 6 \text{ нм}$, $\Delta = 1 \text{ нм}$, $r = 5 \text{ нм}$, б) $r_0 = 5.5 \text{ нм}$, $\Delta = 1 \text{ нм}$, $r = 5 \text{ нм}$.

$$\left. \begin{aligned} R_{n\mathbf{l}}^{(i)}(r_i) &= R_{n\mathbf{l}}^{(i+1)}(r_i) \\ \frac{1}{m_i} \left. \frac{dR_{n\mathbf{l}}^{(i)}(r)}{dr} \right|_{r=r_i} &= \frac{1}{m_{i+1}} \left. \frac{dR_{n\mathbf{l}}^{(i+1)}(r)}{dr} \right|_{r=r_i} \end{aligned} \right\} i=0, 1, 2 \quad (10)$$

та умови нормування радіальної хвильової функції

$$\int_0^\infty |R_{n\mathbf{l}}(r)|^2 r^2 dr = 1. \quad (11)$$

З умови скінченності хвильової функції при $r = 0$ та $r \rightarrow \infty$ знаходимо коефіцієнти $B_{n\mathbf{l}}^{(0)} = 0$ та $A_{n\mathbf{l}}^{(3)} = 0$.

Радіальний розподіл густини ймовірності $|R_{n\mathbf{l}}(r)|^2 r^2$ для декількох нижніх енергетичних станів електрона ($n=1, 2$; $\mathbf{l}=0, 1, 2$) при різних розмірах ядра наносистеми ($r_0 = 6 \text{ нм}$, $r_0 = 5.5 \text{ нм}$) наведено на рис. 2.

Як видно з рис. 2, незначна зміна розміру ядра наносистеми спричиняє зміну локалізації електрона в основному та першому збудженому станах.

Дослідимо зміну локалізації квазічастинки під впливом магнітного поля. У випадку, коли до системи прикладене зовнішнє магнітне поле, рівняння Шредінгера аналітично не розв'язується. Для знаходження енергетичного спектра та

хвильових функцій електрона в КТКЯ, поміщений в магнітне поле, застосовується метод розкладу хвильової функції за повним набором хвильових функцій квазічастинки у наносистемі за відсутності зовнішнього поля (6):

$$y_{jm}(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{l}} c_{n\mathbf{l}m}^j \Phi_{n\mathbf{l}m}(\mathbf{r}). \quad (12)$$

Нові стани електрона характеризуються двома квантовими числами j та m . Квантове число j визначає номер енергетичного рівня при фіксованому магнітному квантовому числу m . У магнітному полі сферична симетрія задачі порушується і орбітальне квантове число \mathbf{l} перестає бути добрим квантовим числом, оскільки нові квантові стани є лінійною комбінацією станів з різними значеннями \mathbf{l} . Але при невеликих магнітних полях вклад станів з початковим значенням \mathbf{l} - найбільший. Тому деколи, для зручності будемо використовуватити ж квантові числа, що і у випадку $B=0$.

Підставляючи розклад (12) в рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (5), отримується секулярне рівняння для знаходження енергетичного спектра електрона

$$\left| H_{n\mathbf{l},n'\mathbf{l}'} - E_{jm} d_{n,n'} d_{\mathbf{l},\mathbf{l}'} \right| = 0. \quad (13)$$

Матричні елементи $H_{n\mathbf{l},n'\mathbf{l}'}$ мають наступний вигляд:

$$H_{n\mathbf{l},n'\mathbf{l}'} = (E_{n\mathbf{l}}^0 d_{n',n} + m h I'_{n'\mathbf{l}',n\mathbf{l}}) d_{\mathbf{l},\mathbf{l}'} + \frac{1}{4} h^2 \{ a_{\mathbf{l},m} d_{\mathbf{l},\mathbf{l}'+2} + b_{\mathbf{l},m} d_{\mathbf{l},\mathbf{l}'} + g_{\mathbf{l},m} d_{\mathbf{l},\mathbf{l}'-2} \} I''_{n'\mathbf{l}',n\mathbf{l}}, \quad (14)$$

$$I'_{n'\mathbf{l}',n\mathbf{l}} = \int_0^\infty \frac{r^2}{m^*(r)} R_{n'\mathbf{l}'}^*(r) R_{n\mathbf{l}}(r) dr,$$

$$I''_{n'\mathbf{l}',n\mathbf{l}} = \int_0^\infty \frac{r^4}{m^*(r)} R_{n'\mathbf{l}'}^*(r) R_{n\mathbf{l}}(r) dr,$$

$$a_{\mathbf{l},m} = - \sqrt{\frac{[(\mathbf{l}+2)^2 - m^2][(\mathbf{l}+1)^2 - m^2]}{(2\mathbf{l}+5)(2\mathbf{l}+3)(2\mathbf{l}+1)}},$$

$$b_{\mathbf{l},m} = 1 - \frac{(\mathbf{l}+1)^2 - m^2}{(2\mathbf{l}+1)(2\mathbf{l}+3)} - \frac{\mathbf{l}^2 - m^2}{4\mathbf{l}^2 - 1},$$

$$g_{1,m} = -\sqrt{\frac{[(1-1)^2 - m^2](1^2 - m^2)}{(21+1)(21-1)^2(21-3)}}$$

Задача знаходження енергетичного спектра та хвильових функцій електрона зводиться до пошуку власних функцій та власних векторів отриманої матриці.

Для з'ясування питання про можливість зміни локалізації електрона під впливом зовнішнього магнітного поля, розглянемо залежності ймовірності знаходження квазічастинки у ядрі наносистеми

$$W_{jm}^{ядро} = \int_0^{2p} \int_0^{p} \int_0^{r_0} |y_{jm}(r, q, j)|^2 r^2 dr \sin q dq dj \quad (15)$$

від індукції магнітного поля.

II. Результати розрахунків

В числових розрахунках використовувались такі фізичні параметри КТКЯ CdSe/ZnS/CdSe/ZnS: $m_0 = 0,13 m_e$, $m_1 = 0,28 m_e$, $V = 900 meV$.

У розкладі (12) бралася достатня кількість доданків для забезпечення умови, що сума коефіцієнтів розкладу з похибкою не більшою 0,01 % дорівнює одиниці.

Залежності енергії електрона від індукції магнітного поля приведені на рис. 3. На графіках зображено енергетичні рівні електрона в станах з магнітним квантовим числом $m = 0, 1, -1$ у КТКЯ з геометричними розмірами $r_0 = 6 nm$, $\Delta = 1 nm$, $r = 5 nm$ (рис. 3,а) та $r_0 = 5,5 nm$, $\Delta = 1 nm$, $r = 5 nm$ (рис. 3,б).

З рис. 3 видно, що в магнітному полі знімається виродження енергетичного спектра за магнітним квантовим числом. Енергія електронних станів з $m \geq 0$ монотонно зростає зі збільшенням індукції магнітного поля, енергія ж станів з $m < 0$ спочатку спадає, а потім починає зростати зі збільшенням B . Така поведінка зумовлена конкуренцією лінійного та квадратичного доданків у гамільтоніані (5).

У зв'язку з тим, що розглядувана система складається з двох ям, розділених скінченним потенціальним бар'єром, на рис. 3 спостерігається складна залежність енергетичного спектра квазічастинки від індукції магнітного поля зі зміною локалізації електрона в наносистемі. Для підтвердження цього на рис. 4 наведено суцільними лініями залежність енергетичного спектра електрона в КТКЯ CdSe/ZnS/CdSe/ZnS з розмірами $r_0 = 6 nm$, $\Delta = 1 nm$, $r = 5 nm$ в станах з $m = 0$ і для порівняння залежності спектрів електрона у відповідних простих наносистемах: квантовій точці CdSe/ZnS радіусом $r_0 = 6 nm$ (точкові лінії) та сферичній півці ZnS/CdSe/ZnS з внутрішнім радіусом $r_1 = 7 nm$ і шириною потенціальної ями $r = 5 nm$ (штрихові лінії).

З рис.4 видно, що енергетичний спектр електрона

в КТКЯ майже точно накладається на сукупність спектрів квазічастинки в одноямних системах: КТ та СП, причому одні рівні «належать» одній простій системі, а інші – другій. Вплив магнітного поля на енергетичний спектр електрона в сферичній півці більший ніж у КТ. Внаслідок цього при деяких значеннях індукції магнітного поля існують перетини енергетичних рівнів електрона у різних простих наносистемах. На рис. 4 це відбувається між збудженими станами КТ і СП при $B \approx 55 Tл$. На залежності енергетичного спектра КТКЯ, що складається з тунельно зв'язаних квантових ям, при $B \approx 55 Tл$ спостерігається явище антиперетинів енергетичних рівнів, де електрон тунелює із зовнішньої у внутрішню квантову яму. Відстань між енергетичними рівнями в області антиперетину зменшується по мірі збільшення ширини потенціального бар'єру.

Зміна локалізації електрона під впливом

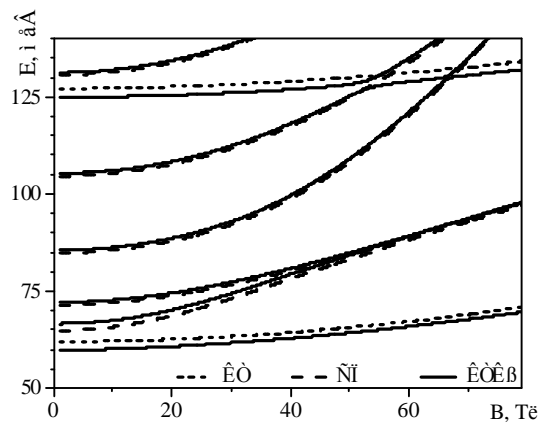


Рис. 4. Залежність енергетичного спектра електрона при $m=0$ від індукції магнітного поля в КТКЯ ($r_0 = 6 nm$, $\Delta = 1 nm$, $r = 5 nm$), КТ ($r_0 = 6 nm$) та СП ($r_1 = 7 nm$, $r = 5 nm$).

магнітного поля буде проявлятися на оптичних властивостях наносистеми і може бути використана для створення нових оптоелектронних приладів. При цьому важливо, щоб цей ефект відбувався для основного стану електрона і при менших магнітних полях. Тому дослідимо детально локалізацію електрона у КТКЯ з $r_0 = 5,5 nm$ (рис. 3,б), оскільки, у цій наносистемі електрон в основному стані локалізований у зовнішній потенціальній ямі при $B=0$ і під дією магнітного поля може тунелювати у внутрішню.

На рис. 5 подано розподіли ймовірності знаходження електрона в КТКЯ ($r_0 = 5,5 nm$, $\Delta = 1 nm$, $r = 5 nm$) в станах $|10\rangle$, $|20\rangle$ при різних значеннях індукції магнітного поля.

З рис. 5, видно, що зі збільшенням індукції магнітного поля електрон в основному стані поступово тунелює з зовнішньої потенціальної ями у внутрішню. У першому збудженому стані спостерігається протилежна картина: ймовірність знаходження електрона у зовнішній потенціальній

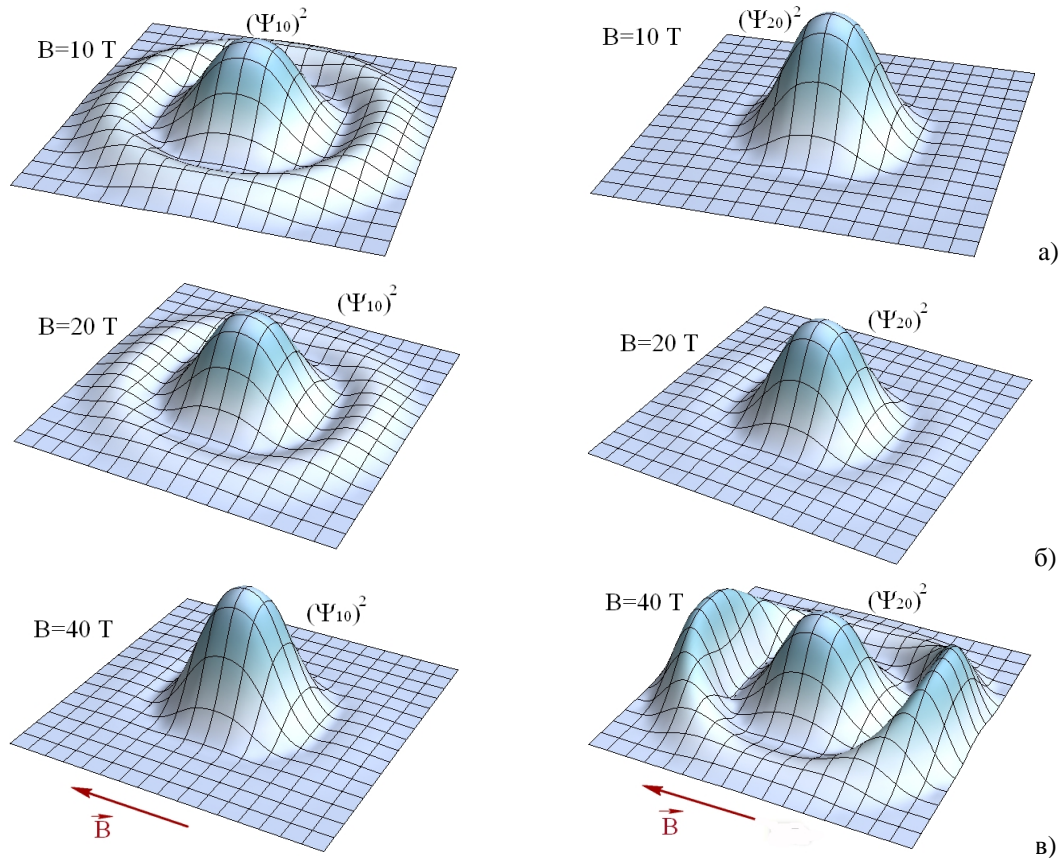


Рис. 5. Розподіли ймовірності знаходження електрона в КТКЯ ($r_0 = 5.5 \text{ нм}$, $\Delta = 1 \text{ нм}$, $r = 5 \text{ нм}$) в основному та першому збудженому станах при $B = 10, 20, 40 \text{ Тл}$.

ямі зростає зі збільшенням B . Причому вигляд хвильової функції електрона в стані $|20\rangle$, внаслідок деформації магнітним полем, поступово наближається до вигляду ХФ в стані $|11\rangle$. Відповідно, на рис. 3,б) спостерігається виродження першого та другого збуджених станів електрона.

На рис. 6 подано залежності ймовірності знаходження електрона у кількох нижчих станах в ядрі КТКЯ від індукції магнітного поля, розрахованої за формулою (15).

З рис. 6, видно, що зі збільшенням індукції магнітного поля суттєво змінюється локалізація електрона внаслідок деформації його хвильових функцій. У відсутності магнітного поля електрон в основному стані з ймовірністю 82 % знаходиться в зовнішній потенціальній ямі. Але з ростом B квазічастинка кардинально змінює свою локалізацію і вже при $B = 26 \div 27 \text{ Тл}$ електрон з однаковою ймовірністю перебуває в обох ямах. Ймовірність перебування електрона в ядрі зростає для основного і зменшується для першого збудженого станів. Ці стани сформовані більш, ніж на 90 % сферично-симетричними станами ($\mathbf{l}=0$). У квантових станах $Y_{30}(\mathbf{r})$ та $Y_{40}(\mathbf{r})$ електрон не змінює своєї локалізації (залишається локалізованим у зовнішній потенціальній ямі) у всьому діапазоні зміни індукції магнітного поля. Ці квантові стани сформовані

станами з $\mathbf{l}=1$ та $\mathbf{l}=2$ відповідно.

При цих значеннях індукції магнітного поля $B = 26 \div 27 \text{ Тл}$, коли електрон з однаковою ймовірністю перебуває в обох ямах у станах $|10\rangle$, $|20\rangle$, на рис. 3,б) спостерігається антикорсинг

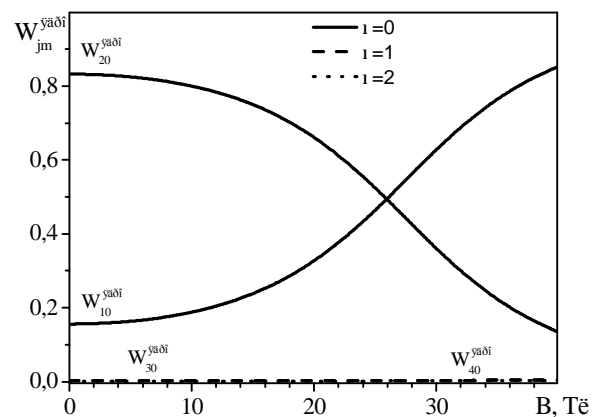


Рис. 6. Залежність ймовірності знаходження електрона в ядрі W_{jm}^{yad} в квантовому стані $|jm\rangle$ в КТКЯ з $r_0 = 5.5 \text{ нм}$, $\Delta = 1 \text{ нм}$, $r = 5 \text{ нм}$ від індукції магнітного поля. (суцільна крива використана для станів з $\mathbf{l}=0$ при $B=0$, штрихова - $\mathbf{l}=1$ точкова - $\mathbf{l}=2$).

основного та першого збудженого енергетичних рівнів. Це явище спостерігається завдяки можливості тунелювання електрона крізь скінченний потенціальний бар'єр внаслідок просторового обмеження зарядженої частинки магнітним полем. Зміна локалізації квазічастинок відображається на оптичних властивостях наносистеми (зокрема на інтенсивності внутрішньозонних та міжзонних переходів).

Цей ефект може бути використаний в магнітних перемикачах. Величина магнітного поля, при якому відбувається перемикання залежить від геометричних розмірів та фізичних параметрів шарів наносистеми.

Висновки

Для обчислення енергетичного спектра та розподілу густини ймовірності знаходження електрона в БСКТ, поміщеній в магнітне поле, розв'язано стаціонарне рівняння Шредінгера методом розкладу хвильової функції електрона за хвильовими функціями квазічастинки в аналогічній наносистемі за відсутності зовнішнього поля. Використано наближення ефективних мас та скінченних прямокутних потенціальних бар'єрів. Отримано залежності енергії електрона від індукції магнітного поля. Показано, що магнітне поле повністю знімає виродження спектра за магнітним

квантовим числом. Зростання індукції магнітного поля призводить до збільшення енергії електрона в станах з $m \geq 0$ та немонотонної залежності в станах з $m < 0$. Магнітне поле деформує хвильову функцію електрона і, відповідно, впливає на ймовірність знаходження квазічастинки в наносистемі. Якщо в основному стані електрон знаходиться в зовнішній потенціальній ямі БСКТ, то зі збільшенням індукції магнітного поля, квазічастинка тунелює у ядро наносистеми.

Отримані залежності енергетичного спектра та розподілу ймовірності знаходження електрона в наносистемі від індукції зовнішнього магнітного поля будуть проявлятися в енергіях та інтенсивностях міжзонних та внутрішньозонних квантових переходів, що може бути використано при створенні нових напівпровідникових наноприладів для роботи у видимій та інфрачервоній областях спектра.

Головацький В.А. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної фізики та комп'ютерного моделювання;

Бернік І.Б. – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри теоретичної фізики та комп'ютерного моделювання;

Яхневич М.Я. – аспірант кафедри теоретичної фізики та комп'ютерного моделювання.

- [1] M. Zoheir, A. Manaselyan, H. Sarkisyan, *Physica E* 40(9), 2945 (2008).
- [2] P. Kumar, M. Kumar, S. Lahon, S. Gumber, M. Mohan, *Superlattices and Microstructures* 65, 71 (2014).
- [3] G. Vazquez, M. Castillo-Mussot, C. Mendoza, H. Spector, *Phys. Stat. Sol. (c)*, 1(S1), S54 (2004).
- [4] Z. Xiao, *J. Appl. Phys.* 86(8), 4509 (1999).
- [5] R. Kostic', D. Stojanovic, *Journal of Nanophotonics*, 6(1), 061606 (2012).
- [6] S. Wu, L. Wan, *J. Appl. Phys.*, 111(6), 063711 (2012).
- [7] V. Holovatsky, O. Voitsekhivska, I. Bernik, *Condensed Matter Physics*, 17(1), 13702 (2014).
- [8] S. Nizamoglu, H. Demir, *Optics Express*, 16(6), 3515 (2008).
- [9] S. Krishna, *Infrared Physics & Technology*, 47(1-2), 153 (2005).
- [10] M. Tkach, V. Holovatsky, O. Voitsekhivska, M. Mikhalyova, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 203(2), 373 (1997).
- [11] M. Tkach, V. Holovatsky, O. Voitsekhivska, Ya. Berezovsky, *Ukrainian Journal of Physics*, 46(8), 859 (2001).
- [12] V. Holovatsky, I. Bernik, O. Voitsekhivska, *Acta Physica Polonica A*, 125(1), 93 (2014).
- [13] A. Ferron, P. Serra, O. Osenda, *Phys. Rev. (b)*, 85(16), 165322 (2012).
- [14] V. Boichuk, I. Bilynskyi, R. Leshko, L. Turyanska, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44(9), 2945 (2011).

V. Holovatsky, I. Bernik, M. Yahnevych

Effect of Magnetic Field on Energy Spectrum and localization of electron in multilayered spherical nanosystems

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

The effect of magnetic field on electron energy spectrum, wave functions and probability densities in multilayered spherical quantum-dot-quantum-well (QDQW) CdSe/ZnS/CdSe/ZnS is studied in order to clear the question if the quasi-particle can tunnel through potential barrier under the influence of the external field. Computations are performed in the framework of the effective mass approximation and rectangular potential barriers model. It is used the method of the wave functions expansion over the complete basis of functions obtained as an exact solutions of the Schrodinger equation for the electron in QDQW without the magnetic field.

It is shown that magnetic field takes off the spectrum degeneration with respect to the magnetic quantum number and deforms electron wave functions. The field stronger effects on the spherically-symmetric states, especially if the electron is localized in outer potential well. It is theoretically confirmed that under the influence of magnetic field the quasi-particle can essentially change its location tunneling through nanoscale potential barrier. That phenomenon would appear in optical properties of nanostructure.

М.А. Лоп'яно¹, С.І. Мудрий², С.В. Оптасюк³, Т.О. Семко¹, Т.С. Люба³,
Г.Д. Матеїк⁴, І.В. Горічок¹, Я.С. Яворський¹

Термоелектричні властивості легованого сріблом плюмбум телуриду

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

²Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів 79005, Україна

³Кам'янець - Подільський національний університет імені Івана Огієнка, вул. Уральська, 1,
Кам'янець-Подільський, 32300, Україна

⁴Івано – Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська 15,
Івано-Франківськ, 76000, Україна

Проведено синтез та досліджено структурні і термоелектричні властивості легованого сріблом плюмбум телуриду з концентрацією домішки 0.3, 0.5, 1.0 ат.%. Встановлено, що при концентрації домішки > 0.5 ат. % у зразках PbTe:Ag присутня фаза чистого свинцю Pb, що зумовлено досягненням межі розчинності домішки. Визначено вплив температури відпалу дослідних зразків на коефіцієнти Зеебека, теплопровідності та питомої електропровідності.

Ключові слова: плюмбум телурид, легування, термоелектричні властивості.

Вступ

Домішка срібла у плюмбум телуриді може проявляти як акцепторні, заміщуючи атоми плюмбуму, так і донорні, розміщуючись у міжвузлових порожнинах, властивості [1]. Цей факт ускладнює отримання матеріалу із заданою провідністю, і тому, на практиці для отримання матеріалу р-типу провідності срібло використовується нечасто. Натомість, значно активніше досліджуються і застосовуються такі домішки, як натрій і талій. Проте, при їх використанні існує ряд проблем, оскільки Тl досить токсичний, а Na надзвичайно чутливий до умов зберігання та використання. Таким чином срібло може бути альтернативою вищезгаданим матеріалам, що використовуються для отримання р-PbTe. Крім того, в останні роки активно досліджуються багатокомпонентні системи, що містять значну кількість срібла LAST (PbAgSbTe) і характеризуються високою термоелектричною добротністю. Тому дослідження особливостей поведінки Ag у PbTe може бути основою для розуміння процесів у більш складних системах на зразок LAST.

Структурні і термодинамічні властивості системи

Pb-Te-Ag вивчалися у роботі [2-4]. З телуром срібло утворює ряд тугоплавких сполук, що треба враховувати при синтезі. У роботі [5], на основі ab initio розрахунків, встановлено, що срібло, заміщуючи плюмбум у катіонному вузлі значно збільшує густину станів на краю валентної зони, що сприяє росту коефіцієнта Зеебека [6]. Електрофізичні властивості PbTe-Ag досліджувались у роботах [7-9]. На основі їх аналізу можна зробити висновок, що електрична активність домішки в значній мірі визначається умовами отримання дослідного зразка. Так при концентрації домішки 0.5 ат.% у роботі [7] досягнуто концентрації носіїв $p \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а у роботі [8] - $p \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Таким чином, встановлення факторів, що впливають на поведінку домішки Ag, є актуальною задачею.

I. Методика експерименту

Синтез матеріалів проводили у вакуумованих до залишкового тиску 10^{-4} Па кварцових ампулах. Використовували речовини з вмістом основного компонента 99.99% (метали та халькогени), які піддавали додатковій очистці. Зважування проводили на аналітичних терезах ВЛР-200М з точністю до 0.05 мг. Для підвищення гомогенності сполук в

процесі синтезу здійснювали їх примусове перемішування. Охолодження здійснювали зі швидкістю 5 С/год до температури 330 °С, а надалі – з швидкістю до 10 С/год.

Отримані злитки подрібнювали у агатовій ступці та, виділивши фракції розміру (0.05 – 0.5) мм, пресували під тиском 1.5 ГПа. Отримані циліндричної форми зразки з $d = 5$ мм та $h \approx 8$ мм піддавали відпалу на повітрі при температурі $T = 228$ °С або $T = 300$ °С на протязі 5 годин.

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 вибірових зразків в ізотропному наближенні для параметрів зміщення атомів проведено методом

Рітвельда за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.30).

Коефіцієнт термо-ЕРС α , питому електропровідність σ та коефіцієнт теплопровідності k визначали за описаними у роботах [10, 11] методами.

II. Результати та їх обговорення

Результати X-дифракційних досліджень представлено у табл. 1, та на рис. 1. Зразки нелегованого матеріалу та з вмістом домішки 0.3 ат. % є однофазними незалежно від температури відпалу. При вищих концентраціях домішки проявляються сліди фази чистого свинцю.

Залежність параметра елементарної комірки від кількості введеного срібла характеризується немонотонною залежністю з максимумом, положення якого залежить від температури відпалу зразків. При

Таблиця 1

Результати X-дифракційного аналізу та вимірювання ефекту Холла (при кімнатних температурах) пресованих і відпалених зразків PbTe:Ag (структурний тип NaCl, просторова група Fm-3m)

Зразок	Хімічний склад	Умови приготування		Фазовий склад	Параметр елементарної комірки a , Å ⁻¹	Концентрація носіїв $n \cdot 10^{-18}$, см ⁻³	Рухливість μ , см ² /(В·с)
		Тиск пресування, ГПа	Температура відпалу, С				
15-18 2S	Pb _{0.5} Te _{0.5}	1.5	228	PbTe	6.4565	4.9	124.5
15-22 1S	Pb _{0.5} Te _{0.5} +0.3at.%Ag	1.5	228	PbTe	6.4561	0.85	15.7
15-22 2S	Pb _{0.5} Te _{0.5} +0.3at.%Ag	1.5	300	PbTe	6.4570	1.6	21.8
15-23 1S	Pb _{0.5} Te _{0.5} +0.5at.%Ag	1.5	228	PbTe, сліди Pb	6.4571	1.2	16.6
15-23 2S	Pb _{0.5} Te _{0.5} +0.5at.%Ag	1.5	300	PbTe, сліди Pb	6.4553	0.56	34.7
15-21 1S	Pb _{0.5} Te _{0.5} +1at.%Ag	1.5	228	PbTe, сліди Pb	6.4552	0.64	32
15-21 2S	Pb _{0.5} Te _{0.5} +1at.%Ag	1.5	300	PbTe, сліди Pb	6.4554	0.61	38.5

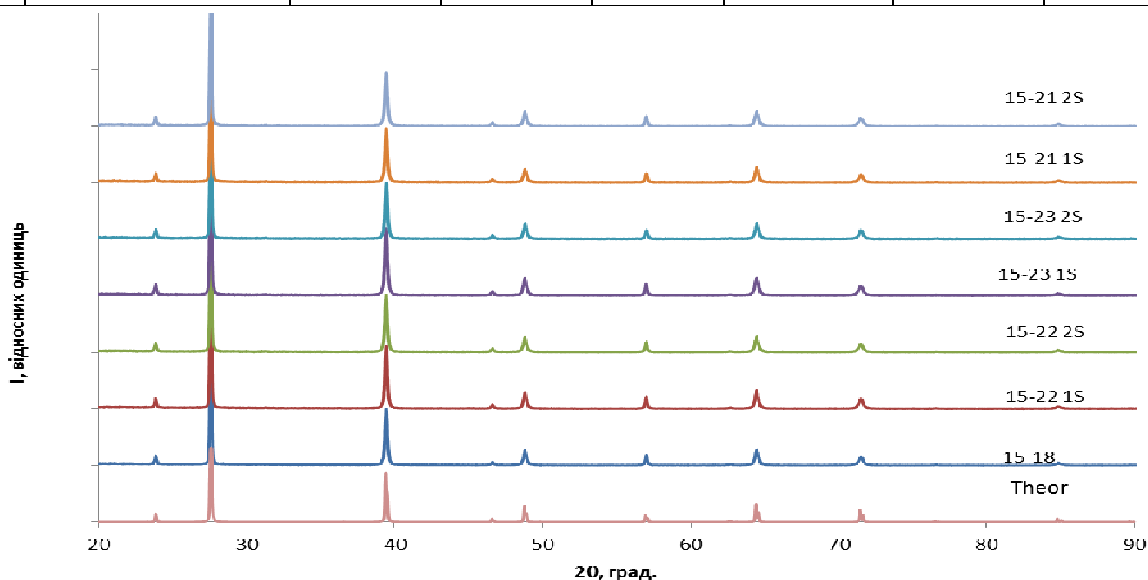


Рис. 1. Дифрактограми досліджуваних зразків з різним вмістом домішки срібла (див. табл.1).

температурі відпалу 228 °С максимум відповідає концентрації 0.5 ат.% Ag, а при температурі відпалу 300 °С – 0.3 ат.%. Подібні закономірності характерні і для залежностей холлівської концентрації

значного зменшення електропровідності, але переходу в р-тип не відбувається. Коефіцієнт термо-ЕРС зразків з вмістом домішки 0.3 та 0.5 ат. % Ag є

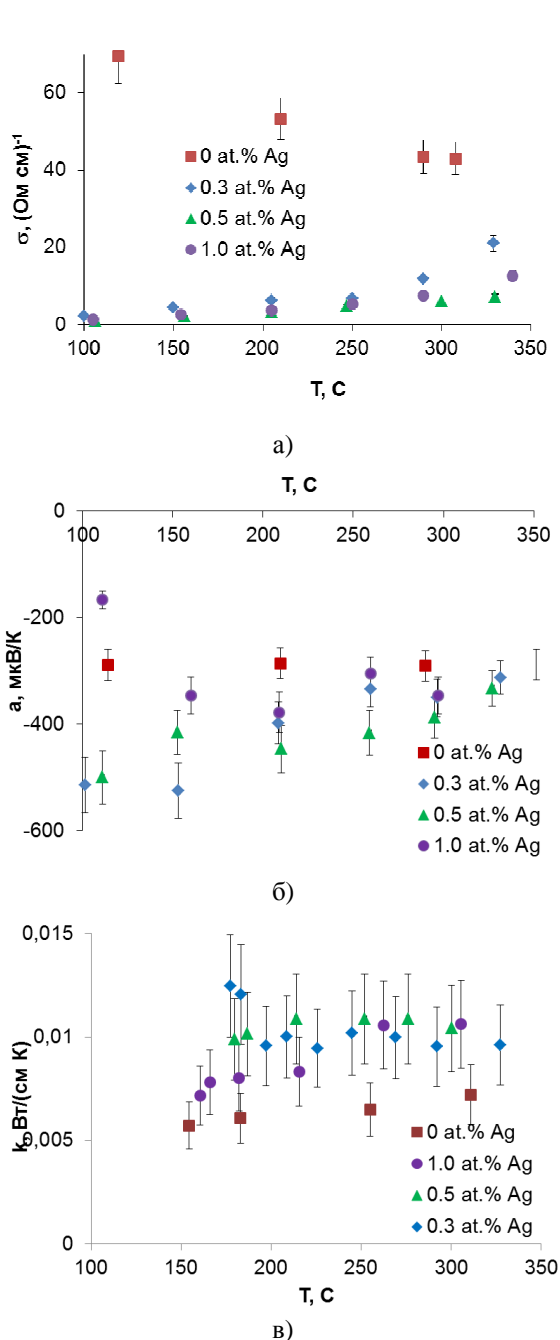


Рис. 2. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків PbTe (■), PbTe:Ag (0.3 ат.%) (◊), PbTe:Ag (0.5 ат.%) (▲), PbTe:Ag (0.3 ат.%) (●), PbTe:Ag (0.5 ат.%) (▲), PbTe:Ag (1.0 ат.%) (◊) пресованих під тиском 1.5 ГПа та відпалених на повітрі при температурі 228 °С.

та рухливості від кількості введеного срібла (табл.1). Зразки бездомішкового пломбум телуриду отримані зі злитку з стехіометричної шихти методом холодного пресування з відпалом на повітрі при температурі 228 °С характеризуються n-типом провідності. Легування сріблом призводить до

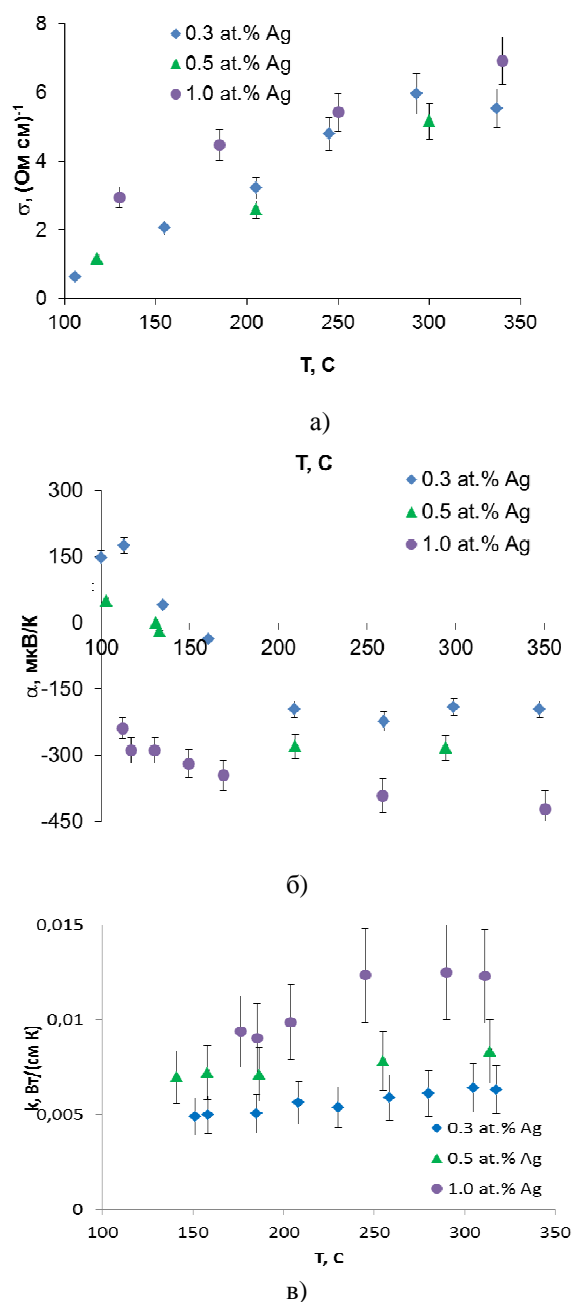


Рис. 3. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків PbTe (■), PbTe:Ag (0.3 ат.%) (◊), PbTe:Ag (0.5 ат.%) (▲), PbTe:Ag (1.0 ат.%) (●) пресованих під тиском 1.5 ГПа та відпалених на повітрі при температурі 300 °С.

практично однаковим і монотонно спадає від значень 500 мкВ/К при температурі 100 °С, до значень 350 мкВ/К при температурі 350 °С. Температурна залежність коефіцієнта термо-ЕРС зразків з вмістом домішки 1 ат. % Ag характеризується немонотонною залежністю з максимумом 400 мкВ/К при 200 °С. Коефіцієнт теплопровідності зростає з збільшенням кількості

домішки від 0 до 0.5 ат.% Ag. При вищих концентраціях срібла спостерігається його зменшення. Причому, для концентрації 1.0 ат.% Ag нахил залежності $k(T)$ є відмінним від нахилів кривих, що характеризують зразки з вмістом срібла 0.3 та 0.5 ат. % Ag.

При збільшенні температури відпалу до 300 °С для зразків з концентрацією домішки 0.3 та 0.5 ат. % Ag при температурах нижче 150 С спостерігається перехід у р-тип провідності та зменшення коефіцієнта термо-ЕРС. Питома електропровідність усіх зразків чисельно не суттєво відрізняється від аналогічних значень отриманих на зразках відпалених при температурі 228 °С. Проте серед зразків відпалених при 300 °С найвищими значеннями усіх вимірюваних параметрів володіє зразок з вмістом 1.0 ат.% Ag.

Таким чином можна констатувати слабку акцепторну дію срібла у PbTe для встановлення причин якої необхідним є проведення кристалохімічного чи термодинамічного аналізу дефектної підсистеми. Проте, на основі встановленого збільшення сталої ґратки з ростом вмісту Ag та появи слідів фази чистого свинцю, можна зробити висновки про заміщення сріблом атомів плумбуму, шляхом їх витіснення у міжвузля з наступною преципітацією. Оскільки міжвузловий атом плумбуму є двократним донором, а атом аргентуму у катіонному вузлі – однократним акцептором, то це може бути поясненням слабкої акцепторної дії срібла.

Висновки

1. Домішка срібла у плумбум телуриді проявляє слабку акцепторну дію, концентрація акцепторних дефектів є значно нижчою за концентрацію введених атомів Ag. Проте матеріал характеризується високими значеннями коефіцієнта Зеебека, що при 0.3-0.5 ат.% Ag становить ≈ 500 мкВ/К.

2. На основі результатів Х-променевого дослідження та вимірювання ефекту Холла встановлено, що найбільш ймовірним механізмом легування є заміщення атомами аргентуму у кристалічній ґратці атомів плумбуму.

Лоп'янюк М.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Мудрий С.І. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Оптасюк С.В. - кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Семко Т.О. – аспірант;
Люба Т.С. – старший лаборант, асистент за сумісництвом;
Матеїк Г.Д. - кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Горічок І.В – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Яворський Я.С. - кандидат фізико-математичних наук, зав.лаб..

- [1] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р.Хохлов, УФН, 178(8), 875 (2002).
- [2] W. Gierlotka, J. Lapsa and K. Fitzner, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 31(6), 509 (2010).
- [3] M.K. Sharov, Inorganic Materials, 44(6), 569 (2008).
- [4] M.K. Sharov, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 54(1), 33 (2009).
- [5] K.Hoang, D.Mahanti, and P.Jena, Phys. Rev. B 76, 115432 (2007).
- [6] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин, УФН, 180(8), 821 (2010).
- [7] М.К. Шаров, Физика и техника полупроводников, 46(5), 613 (2012).
- [8] L. D. Borisova, Phys. Stat. Sol. A 53, K 19 (1979).
- [9] S. Dow, M. W. Oh, B. S. Kim, S. D. Park, B. Min, H. W. Lee, D. M. Wee, Journal of Applied Physics 108, 1137709 (2010).
- [10] D.M. Freik, C.A. Kryskov, I.V. Horichok, T.S. Lyuba, O.S. Krynytsky, O.M. Rachkovsky, Journal of Thermoelectricity, 2, 42 (2013).
- [11] Д.М. Фреїк, Р.Я. Михайльонка, В.М. Кланічка, Фізика і хімія твердого тіла, 5(1), 173 (2004).

M.A. Lopyanko¹, S.I. Mudrij², S.V. Optasyuk³, T.O. Semko¹, T.S. Luba³,
 G.D. Mateik⁴, I.V. Gorichok¹, YA.S. Jaworski¹

The Thermoelectric Properties of Silver Doped of Lead Telluride

¹Prikarpatsky natsionalny University imeni Vasil Stefanik

vul. Shevchenko, 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: fcss@pu.if.ua

²Lvivsky natsionalny University imeni Ivana Frank, vul. Kiril i Mefodiya, 8, Lviv 79005, Ukraine

³Kam'yanets - Podilsky natsionalny University imeni Ivana Ogiienka, vul. Uralska 1,
 Kamianets-Podilsky, 32300, Ukraine

⁴Ivano - Frankivsky natsionalny tehniczny University Nafti i gas, vul. Karpatska 15, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The synthesis and study the structure and thermoelectric properties of silver doped of lead telluride with impurity concentration of 0.3, 0.5, 1.0 at.%. Established that in the samples PbTe: Ag with impurity concentration > 0.5 at. % Ag present phase pure lead, due to reaching the solubility of impurities. The influence of temperature of annealing on Seebeck coefficient, thermal conductivity and specific conductivity was identified.

О.Г. Медведовська¹, С.В. Соколов², Т.О. Федоренко², Г.К. Чепурних³

До питання про фазові переходи першого роду в ортоферитах

¹Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка, вул. Роменська, 87, 40002, Суми, Україна,

²Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007, Суми, Україна,

³Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська, 58, 40000, Суми, Україна.

e-mail: t.o.fedorenko@gmail.com

На прикладі фазових переходів першого роду в ортоферитах під впливом зовнішнього магнітного поля показано результативність застосування теорії фазових переходів Ландау, що зазвичай використовуються при фазових переходах другого роду. Особливо це важливо, коли використовуваний гамільтоніан є функцією багатьох змінних.

Ключові слова: ортоферит, сприйнятливність, фазовий перехід, гістерезис, критичні лінії.

Стаття поступила до редакції ; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Вивчення станів ортоферитів (див., наприклад, [1-5]) як і інших магнітовпорядкованих кристалів пов'язане з можливістю використання виявлених особливостей фізичних властивостей в інформаційних і комунікаційних технологіях, а також в нанотехнологіях.

Згідно з експериментальними дослідженнями, виконаними ще в роботі [6], ортоферит в області температур нижче температури Моріна T_M знаходиться в чисто антиферомагнітному стані. В роботі [6] для з'ясування особливостей магнітних фазових переходів у ромбічних кристалах вивчалися температурні залежності полів фазових переходів в ортофериті $YFe_{0.7}Mn_{0.3}O_3$, що має температуру Моріна $T_M = 280^\circ K$. Дослідження проводилися за допомогою вимірів магнітної сприйнятливості в широкому температурній інтервалі від 4 до $450^\circ K$ в сильних магнітних полях до 300 кЕ.

За месбауерівськими спектрами поглинання, знятими на монокристалічному зразку, були визначені стани магнітної системи нижче і вище точки Моріна. Виявлено, що при зниженні температури від 290 до $280^\circ K$ намагніченості підрешіток переорієнтуються від осі a (див. рис. 1) в площину перпендикулярну цій осі. Але так як в цьому температурному інтервалі зникає спонтанна намагніченість, то, отже, підрешітки переорієнтуються в процесі переходу Моріна від осі a до осі b . Таким чином, експеримент [6] підтверджує висновок, зроблений раніше [7] на основі

нейтронографічних досліджень. В роботі [6] при низьких температурах в магнітному полі,¹

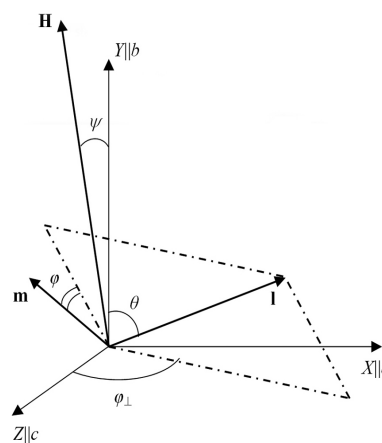


Рис. 1. Орієнтація вектора антиферомагнетизму I і вектора намагніченості ортофериту m ($T < T_M$) при довільній орієнтації зовнішнього магнітного поля в площині YX/ba : θ і φ_{\perp} – полярний і азимутальний кути вектора I ; φ – кут, що характеризує напрямок вектора m в площині, перпендикулярній I (цей кут відраховується від лінії перетину зазначеної площини з площиною, що проходить через вісь Y і вектор I).

¹ З ростом магнітного поля $H||b$ відбувається перехід магнітної підсистеми зі стану $I||A||b$ в стан $I^{\wedge}A$ (I – вектор антиферомагнетизму, A – вісь найлегшого намагнічування)

паралельному осі b (вісь $b\parallel A$), спостерігався дуже вузький пік диференціальної магнітної сприйнятливості. Амплітуда піку падає, а ширина його зростає при наближенні до температури Моріна. В інтервалі від 220 до 280°K температурна залежність поля, що відповідає цьому піку сприйнятливості, добре описується параболою $(H_t^b)^2 = -(370 \pm 25) \cdot (T - T_M)$ кЕ²/К. Нижче T_M в полі, паралельному осі c , спостерігався пік (і стрибок) магнітної сприйнятливості. При зниженні температури поле, в якому має місце особливість магнітної сприйнятливості, лінійно зростає, а сама особливість зменшується і нижче 200°K стає практично непомітною. Згідно [6] температурна залежність поля переходу в дослідженому інтервалі температур описується прямою з нахилом $-2,6 \pm 0,2$ кЕ/К. Вище T_M аж до точки Нееля в магнітному полі, паралельному осі a , спостерігався пік сприйнятливості, також пов'язаний з магнітним фазовим переходом. При $T < T_M$ в полях до 300 кЕ, паралельних осі a , ніяких аномалій диференціальної магнітної сприйнятливості не спостерігалось. В роботі [6] зроблено висновок, що при $T < T_M$ в полі, паралельному осі b , гострий пік сприйнятливості відповідає перекиданню магнітних підрешіток від осі b в площину, перпендикулярну цій осі (спін-флорперехід). В полі, паралельному осі a , відбувається

поворот підрешіток навколо поля, аналогічний виявленому в CoF_2 і в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($T < T_M$) [8].

Відмінність випадку в роботі [6] від $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ полягає в тому, що в ортофериті $\text{YFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$ в площині ac є сильна анізотропія – така, що в полях до 150 кЕ, паралельних осі a , аж до температур, близьких до T_N , не спостерігається фазового переходу, який відповідає за завершення повороту підрешіток від осі b до осі c .

Отже, можна зробити висновок, що вісь c є важкою віссю для вектора антиферомагнетизму. Тому, згідно з [6], перекидання підрешіток $\text{YFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$, відбувається в площині ab . В роботі [6] аналізуються вирази для критичних полів при $\mathbf{H}\parallel b$ і $\mathbf{H}\parallel c$, робиться висновок про знак біквдратної анізотропії і про характер фазового переходу в точці Моріна.

I. Використання гамільтоніану для складання рівнянь

Для вивчення станів ортоферитів в зовнішньому магнітному полі \mathbf{H} скористаємося гамільтоніаном в формі [6]:

$$H = 2M_0 \left[\frac{E}{2} \mathbf{m}^2 + \frac{b_1}{2} l_x^2 + \frac{b_3}{2} l_z^2 + d(m_x l_z - m_z l_x) + \frac{e_1}{4} l_x^4 + \frac{e_2}{2} l_x^2 l_z^2 + \frac{e_3}{4} l_z^4 - \mathbf{mH} \right], \quad (1)$$

де $\mathbf{m} = (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)/2M_0$, $\mathbf{l} = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)/2M_0$ – феро- і антиферомагнітні вектори, \mathbf{M}_1 і \mathbf{M}_2 намагніченості підрешіток, $2M_0$ – намагніченість насичення, E – константа обмінної взаємодії d – константа взаємодії Дзялошинського, b_1 , b_3 – константи анізотропії другого порядку, e_1 , e_2 , e_3 – константи анізотропії четвертого порядку.

Цікавлячись тільки областю досить низьких температур, будемо використовувати умови:

$$\mathbf{m}^2 + \mathbf{l}^2 = 1, \quad \mathbf{m} \cdot \mathbf{l} = 0. \quad (2)$$

Крім того будемо розглядати поля, при яких $\mathbf{m} \ll 1$.

Якщо знехтувати біквдратними константами анізотропії, то за відсутності магнітного поля антиферомагнітний стан ($\mathbf{H}\parallel b$, $\mathbf{m} = 0$) реалізується [6] при $b_1 E - d^2 > 0$, $b_3 E - d^2 > 0$. У цьому випадку стан магнітної підсистеми в зовнішньому магнітному полі \mathbf{H} реалізується так, як представлено на рис. 1 і тому

значення для m_x , m_y , m_z , l_x , l_y , l_z визначаються формулами:

$$\left\{ \begin{array}{l} m_x = -m (\sin \phi_{\perp} \cos \phi \cos \theta + \cos \phi_{\perp} \sin \phi); \\ m_y = m \cos \phi \sin \theta; \\ m_z = m (-\cos \phi_{\perp} \cos \phi \cos \theta + \sin \phi_{\perp} \sin \phi); \\ l_x = l \sin \theta \sin \phi_{\perp}; \\ l_y = l \cos \theta; \\ l_z = l \sin \theta \cos \phi_{\perp}. \end{array} \right. \quad (3)$$

Використовуючи (3) гамільтоніан (1) запишемо у вигляді:

$$F = 2M_0 \left[\frac{E}{2} m^2 + \frac{1}{2} l^2 \sin^2 \theta \left(b_1 \sin^2 \phi_{\perp} + b_3 \cos^2 \phi_{\perp} \right) - dml \sin \theta \sin \phi + \frac{1}{4} l^4 \sin^4 \theta * \right. \\ \left. * \left(e_1 \sin^4 \phi_{\perp} + \frac{e_2}{2} \sin^2 2\phi_{\perp} + e_3 \cos^4 \phi_{\perp} \right) + Hm \left(\sin \psi \cos \theta \cos \phi \sin \phi_{\perp} + \sin \psi \sin \phi \cos \phi_{\perp} - \right. \right. \\ \left. \left. - \cos \psi \sin \theta \cos \phi \right) \right] \quad (4)$$

Таким чином, гамільтоніан (4) є функцією чотирьох змінних: m , φ , φ_{\perp} і θ . Мінімізуючи гамільтоніан (4) як функцію чотирьох змінних, отримуємо наступну систему рівнянь:

$$Em - dl \sin \theta \sin \phi + H \left(\sin \psi \cos \theta \cos \phi \sin \phi_{\perp} + \sin \psi \sin \phi \cos \phi_{\perp} - \cos \psi \sin \theta \cos \phi \right) = 0; \quad (5)$$

$$-dml \sin \theta \cos \phi + Hm \left(-\sin \psi \cos \theta \sin \phi \sin \phi_{\perp} + \sin \psi \cos \phi \cos \phi_{\perp} + \cos \psi \sin \theta \sin \phi \right) = 0; \quad (6)$$

$$\frac{1}{2} l^2 \sin^2 \theta \sin 2\phi_{\perp} \left[b_1 - b_3 + l^2 \sin^2 \theta \left(e_1 \sin^2 \phi_{\perp} + \frac{e_2}{2} - e_3 \cos^2 \phi_{\perp} \right) \right] + Hm \sin \psi * \\ * \left(\cos \theta \cos \phi \cos \phi_{\perp} - \sin \phi \sin \phi_{\perp} \right) = 0; \quad (7)$$

$$\frac{1}{2} l^2 \sin 2\theta \left[b_1 \sin^2 \phi_{\perp} + b_3 \cos^2 \phi_{\perp} + l^2 \sin^2 \theta \left(e_1 \sin^4 \phi_{\perp} + \frac{e_2}{2} \sin^2 2\phi_{\perp} + e_3 \cos^4 \phi_{\perp} \right) \right] - \\ - dm \cos \theta \sin \phi - Hm \cos \phi \left(\sin \psi \sin \theta \sin \phi_{\perp} + \cos \psi \cos \theta \right) = 0. \quad (8)$$

З рівняння (5) знаходимо такий вираз для m

$$m = \frac{H \left[\cos \psi \sin \theta \cos \phi - \sin \psi \left(\cos \theta \cos \phi \sin \phi_{\perp} + \sin \phi \cos \phi_{\perp} \right) \right] + dl \sin \theta \sin \phi}{E}. \quad (9)$$

З рівняння (6) також вдається знайти наступний аналітичний вираз для $\text{tg} \varphi$:

$$\text{tg} \varphi = \frac{dl \sin \theta - H \sin \psi \cos \phi_{\perp}}{H \left(\cos \psi \sin \theta - \sin \psi \cos \theta \sin \phi_{\perp} \right)} \quad (10)$$

Використовуючи формули (9) і (10) можна виключити з рівнянь (7) і (8) змінні m і φ і таким чином отримати два рівняння щодо кутів φ_{\perp} і θ . У даній роботі розглядається випадок $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ і якщо $b_3(T) > b_1(T)$, то перехід вектора антиферромагнетизму \mathbf{l} під впливом магнітного поля в площину перпендикулярну \mathbf{b} відбувається в площині ab . І якщо $e_1 < 0$, то цей фазовий перехід [6] є переходом першого роду. У цьому випадку кут $\varphi_{\perp} = \pi/2$ і рівняння відносно кута θ має вигляд:

$$\sin \theta \cos \theta \left(b_1 E + e_1 E \sin^2 \theta - H^2 - d^2 \right) = 0. \quad (11)$$

З рівняння (11) випливають стани $\theta=0$ ($\mathbf{l} \parallel \mathbf{a} \parallel \mathbf{b}$) і $\theta = \pi/2$ ($\mathbf{l} \perp \mathbf{b}$). Критичні поля при фазовому переході першого роду, використовуючи достатні умови існування мінімуму функції (4), визначені в [6]. Але ці поля можна визначити іншим способом. З рівняння (11) випливає

$$\sin \theta \cos \theta = 0, \quad (11,а)$$

$$b_1 E + e_1 E \sin^2 \theta - H^2 - d^2 = 0. \quad (11,б)$$

Вважаючи в рівнянні (11б) $\theta = 0$ і $\theta = \pi/2$ отримуємо відповідно вираз H_2 для верхнього

критичного поля і вираз H_1 для нижнього критичного поля:

$$H_2 = \sqrt{b_1 E - d^2}, \quad H_1 = \sqrt{(b_1 + e_1) E - d^2} \quad (11,в)$$

З рівняння (11,б) можна визначити значення кута θ в межах $0 \leq \theta \leq \pi/2$, яке відповідає максимуму енергії, що розділяє два мінімуми в області метастабільних станів: $H_1 \leq H \leq H_2$. Однак найбільший інтерес представляє визначення того, як змінюється кут θ поблизу критичних полів. Для вирішення цього питання будемо вважати, що кут $\theta \ll 1$ і, розкладаючи тригонометричну функцію в рівнянні (11б) в ряд, знаходимо

$$\theta^2 = \frac{H_2^2 - H^2}{|e_1| E} \quad (11,г)$$

Далі, приймаючи в рівнянні (11б) кут $\theta = \pi/2 - \alpha$ і вважаючи, що $\alpha \ll 1$, знаходимо з (11,б):

$$\alpha = \sqrt{\frac{H^2 - H_1^2}{|e_1| E}} \quad (11,д)$$

Оскільки похідна $\partial \theta / \partial H \rightarrow \infty$ при $H \rightarrow H_2$, а похідна $\partial \alpha / \partial H \rightarrow \infty$ при $H \rightarrow H_1$, то з цього випливає, що найбільш значна зміна енергетичного бар'єру, що розділяє два мінімуми, відбувається поблизу критичних полів H_2 і H_1 . Цей результат може

проявитися при експериментальному вивченні гістерезисних явищ.

II. Розкладання гамільтоніану

Теорія фазових переходів Ландау [9] зазвичай використовується при описі фізичних явищ при фазових переходах другого роду. Визначення критичних ліній, що обмежують область метастабільних станів, при фазових переходах першого роду шляхом використання необхідних і достатніх умов, може представляти складну задачу,

якщо гамільтоніан є функцією багатьох змінних. Тому для вирішення цього завдання використовувати теорію Ландау при фазових переходах першого роду. Виключаючи з гамільтоніану (4) m і φ шляхом використання формул (9) і (10), отримуємо при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ ($\varphi_{\perp} = \pi/2$) такий вираз для гамільтоніану:

$$H = \frac{M_0}{E} \left[b_1 E \sin^2 \theta - (H^2 + d^2) \sin^2 \theta + \frac{1}{2} e_1 E \sin^4 \theta \right] \quad (12)$$

Вважаючи в виразі (12) кут $\theta \ll 1$ і розкладаючи тригонометричну функцію в ряд, знаходимо:

$$H = \frac{M_0}{E} \left[(b_1 E - H^2 - d^2) \theta^2 + \left(\frac{1}{3} (-b_1 E + H^2 + d^2) + \frac{1}{2} e_1 E \right) \theta^4 \right] \quad (12,a)$$

У виразі (12a) кут θ виконує роль параметра порядку теорії фазових переходів Ландау і вважаючи коефіцієнт при θ^2 рівним нулю, отримуємо формулу $H_2 = \sqrt{b_1 E - d^2}$, яка визначає верхнє критичне поле (див. формулу (11,в)). Необхідно

відзначити, що визначити кут θ , використовуючи співвідношення (12,a), некоректно. Приймаючи в співвідношенні (12) кут $\theta = \pi/2 - \alpha$ і розкладаючи тригонометричну функцію в ряд з урахуванням малості α ($\alpha \ll 1$), отримуємо:

$$H = \frac{M_0}{E} \left[(-b_1 E + H^2 + d^2 - e_1 E) \alpha^2 + \frac{1}{3} \left(b_1 E - H^2 - d^2 + \frac{5}{2} e_1 E \right) \alpha^4 \right] \quad (12,b)$$

У виразі (12,b) роль параметра порядку відіграє кут α і, вважаючи коефіцієнт при α^2 рівним нулю, знаходимо вираз $H_1 = \sqrt{(b_1 + e_1) E - d^2}$, що визначає нижнє критичне поле (див. формулу (11,в)).

магнітовпорядкованих кристала (ортоферіту), проте можна бути впевненим, що теорія Ландау може бути з успіхом застосована при фазових переходах першого роду не тільки у випадку інших магнітовпорядкованих кристалів, але і у випадку інших конденсованих систем.

Висновки

1. Виявлення значного енергетичного бар'єру, що розділяє два мінімуми, поблизу критичних ліній сприяє експериментальному виявленню тих особливостей фізичних властивостей, які характерні для біля критичних областей.

2. Показана доцільність використання теорії Ландау для визначення критичних ліній при фазових переходах першого роду для випадків, коли гамільтоніан, який визначає стан магнітної підсистеми, є функцією багатьох змінних.

3. Хоча в пропонованій роботі розглянута магнітна підсистема конкретного

4. Звернуто увагу, що використання теорії Ландау при фазових переходах першого роду для визначення поведінки магнітної підсистеми неможливо.

Медведовська О.Г. - кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри інформатики;

Соколов С.В. - кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри комп'ютерних наук;

Федоренко Т.О. - аспірант кафедри загальної і теоретичної фізики;

Чепурних Г.К. - доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник.

- [1] Е.Г. Галкина, И.Ю. Михайлов, Б.А. Иванов, Письма в ЖЭТФ 93(12), 792 (2011).
- [2] Y. Zhao, X. Zhao, H.D. Zhou, F. B. Zhang, Q.J. Li, C. Fan, X.F. Sun, and X.G. Li, Phys. Rev. B 89(22), 224405 (2014).
- [3] T. Nakajima, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, Y. Tokura, and T.-H. Arima, Phys. Rev. Lett. 115(9), 197205 (2015).
- [4] K. Yamaguchi, T. Kurihara, H. Watanabe, M. Nakajima, and T. Suemoto, Phys. Rev. B 92(6), 064404 (2015).
- [5] H.J. Zhao, J. Íñiguez, X.M. Chen, and L. Bellaiche, Phys. Rev. B 93(1), 014417 (2016).

- [6] К.Г. Гуртовой, А.С. Лагутин, В.М. Черепанов, ЖЭТФ 68(2), 743 (1975).
- [7] М.В. Быстров, В.А. Боков, Г.В. Попов, А.Г. Кочаров, ФТТ 14(12), 3624 (1972).
- [8] Г.К. Чепурных, Области экстремальных характеристик магнитоупорядоченных кристаллов (Наукова думка, Киев, 2010).
- [9] Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц, Статистическая физика (Наука, Москва, 1964).

O.G. Medvedovs'ka¹, S.V. Sokolov², T.O. Fedorenko², G.K. Chepurnykh³

To a Question about First-Order Phase Transitions in Orthoferrites

¹Sumy State A.S. Makarenko Pedagogical University, 87 Romens'ka Str., 40002 Sumy, Ukraine,

²Sumy State University 2, Rimsky-Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

³Institute of Applied Physics, National Academy of Science of Ukraine 58, Petropavlivs'ka Str., 40000, Sumy, Ukraine,
e-mail: t.o.fedorenko@gmail.com

On the example of first-order phase transitions in orthoferrites under the influence of an external magnetic field is shown the effectiveness of the application of the Landau theory of phase transitions, commonly used in second-order phase transitions. This is especially important when used Hamiltonian is a function of many variables.

Keywords: orthoferrite, sensitivity, phase transition, hysteresis, critical line.

В.Б. Британ, Ю.В. Павловський, Р.М. Пелешак, Ю.О. Угрин

Вплив домішок ванадію та хлору на магнітну сприйнятливність монокристалів $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$

*Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, вул. Івана Франка, 24,
м. Дрогобич, 82100, e-mail: vbrytan@yandex.ru*

Приведено експериментальні залежності магнітної сприйнятливності від напруженості магнітного поля монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ легованих ванадієм або хлором. Виявлені нелінійності зумовлені утворенням магнітних кластерів, які мають суперпарамагнітну природу. Запропоновано інтерпретацію одержаних результатів у рамках моделі ланжевенівського парамагнетизму атомів. Оцінено розміри та магнітні моменти кластерів, які спричиняють виявлені особливості.

Ключові слова: дефекти, магнітна сприйнятливність, магнітний момент, монокристали, кластер.

Стаття постуила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Виникнення дефектів у процесі росту приводить до суттєвих змін фізичних властивостей. В області низьких температур до нори і акцептори стають парамагнітними[1], а виникаючі в кристалах донорно-акцепторні пари можуть привести до утворення магнітних кластерів[2]. Тому встановлення кореляції між умовами вирощування і фізичними властивостями необхідне для уточнення наших уявлень про природу фізичних властивостей реальних кристалів. Вперше на можливість магнітних методів дослідження дефектів вказав Ф. Крегер[3]. У подальшому були досліджені магнітні властивості $CdTe$, легovanого Ge [4, 5], $IniCl$ [6], ZnO [7]. Результати цих досліджень дозволили виявити суттєві вклади ван-флексівського парамагнетизму, ланжевенівського діаманетизму і парамагнетизму взаємодіючих між собою донорно-акцепторних пар в сумарну величину магнітної сприйнятливності.

У роботі [8] приведені результати вимірювання намагніченості і магнітної сприйнятливності кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, зокрема в магнітному полі $H < 2kE$ виявлено гістерезис залежності намагніченості, обумовлений наявністю магнітних кластерів довільної орієнтації. показано, що суттєвий внесок в магнітну сприйнятливність дає ван-флексівський парамагнетизм, створений електричним полем дефектів. наявність аномальної залежності магнітної сприйнятливності в області температур $T < 50 K$

пов'язано в одному випадку ($x = 0,12$) зі зміною зарядового стану міжвузлового телуру, а в другому ($x = 0,21$) – або з парамагнетизмом невзаємодіючих дефектів, або з антиферомагнітним впорядкуванням дефектів підсистеми, утвореної $Zn_{Cd_i} I Te_i$.

I. Технологія підготовки монокристалічних зразків $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Об'єктом дослідження магнітних властивостей служили монокристали $Cd_{1-x}Zn_xTe$, легovanі ванадієм та хлором, вирощені методом сублімації[9]. Зразки для дослідження магнітної сприйнятливності отримувались розрізанням вирощених монокристалічних злиwkів у визначеному напрямку тонкоюсталевою дротиною при постійному змочуванні масляною суспензією абразивного порошку марки М-5 у формі прямокутного паралелепіеда. Шліфівка поверхонь зрізу проводилась вручну, використовуючи латунні оправки та водяну суспензію мікропорошку М-5, а самі зразки наклеювались за допомогою парафіну на шліфувальну головку. Заключним етапом обробки поверхонь зразків, для усунення пошкодженого в результаті різання та механічного шліфування поверхневого шару, є хіміко-механічне полірування у

5 % розчині бром у етиленгліколі та диметилформаміді. Знімався шар щонайменше у 500 мкм з кожної шліфованої сторони зразка. Після полірування проводилося багаторазове промивання зразків у бідистильованій воді та чотирихлористому вуглеці марки ОСЧ (особливо чистий).

II. Результати вимірювань магнітної сприйнятливості монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ легованих ванадієм та хлором

Вимірювання магнітної сприйнятливості зразків проводилося методом Фарадея [10] у магнітних полях (0,3 -5,0) кЕ при 77 К та 300 К. Максимальна похибка вимірювання при азотній температурі не перевищувала 3 %.

Експериментальні залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля ($c(H)$) зразків $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ легованих ванадієм та хлором при 77 К та 300 К представлено на рис. 1.

Залежності $c(H)$ можна розглядати як суму двох складових: незалежної (c^{ind}) та залежної від поля складової (c^{ord}), яка пов'язана з впорядкуванням магнітних центрів у кристалі:

$$c(H) = c^{ord}(H) + c^{ind} \quad (1)$$

Складова c^{ind} містить у собі сприйнятливості ґратки (c_L) і незалежну від напруженості магнітного поля парамагнітну складову (c^{par}):

$$c^{ind} = c^{par} + c_L \quad (2)$$

За характером залежності складової $c^{ord}(H)$ зроблено висновок про її суперпарамагнітну

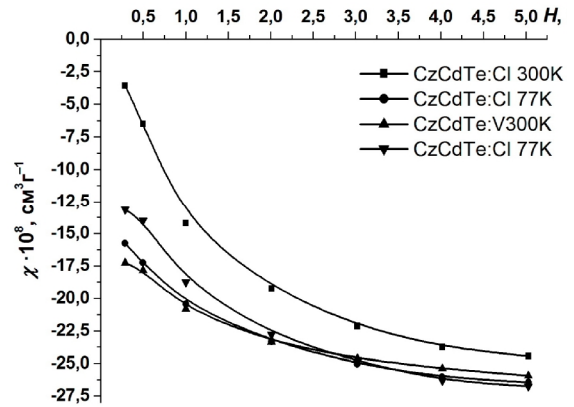


Рис. 1. Експериментальні залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля зразків $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$.

природу. Підтвердженням цього є також і те, що на досліджених кристалах, в температурному інтервалі 77 – 300 К, не спостерігався гістерезис. Парамагнітні властивості можуть з'явитися при утворенні в кристалах точкових дефектів та їх комплексів. Фізичною причиною появи цього парамагнетизму можна вважати утворення у кристалах «квазіферомагнітних» угруповань (кластерів), які ведуть себе подібно до ланжевенівського парамагнетизму атомів, що володіють магнітним моментом. Основна відмінність полягає у тому, що магнітний момент таких угруповань може бути у $10^3 - 10^5$ разів більшим від магнітного моменту окремих атомів. Природа та розмір цих магнітовпорядкованих кластерів може бути пов'язана з А-центрами та їх концентрацією [8, 11]

Враховуючи зроблені припущення і зауваження, вираз, за допомогою якого можна описати спостережувані криві залежності $c(H)$ (рис. 1) можна записати у наступному вигляді:

$$c(H) = c^{ord}(H) + c^{par} + c_L = N_{cl} m_{cl} L \left(\frac{m_{cl} H}{kT} \right) + c^{par} + c_L \quad (3)$$

де N_{cl} – концентрація магнітовпорядкованих кластерів; m_{cl} – магнітний момент одного такого кластера (будемо вважати у першому наближенні, що магнітні моменти кластерів однакові); $L'(x)$ – похідна від функції Ланжевена, k – стала Больцмана, T – температура. $m_{cl} = N_0 m_B g \sqrt{s(s+1)}$, де N_0 – кількість парамагнітних центрів у одному магнітному

кластері, m_B – магнетон Бора, g – g-фактор (для оцінки приймемо $g = 2$), s – спин парамагнітного центру, з яких складається кластер (для оцінки приймаємо $s = 1/2$). Враховуючи вище приведені міркування та вирази для $L'(x)$ і m_{cl} співвідношення $c(H)$ набуде вигляду:

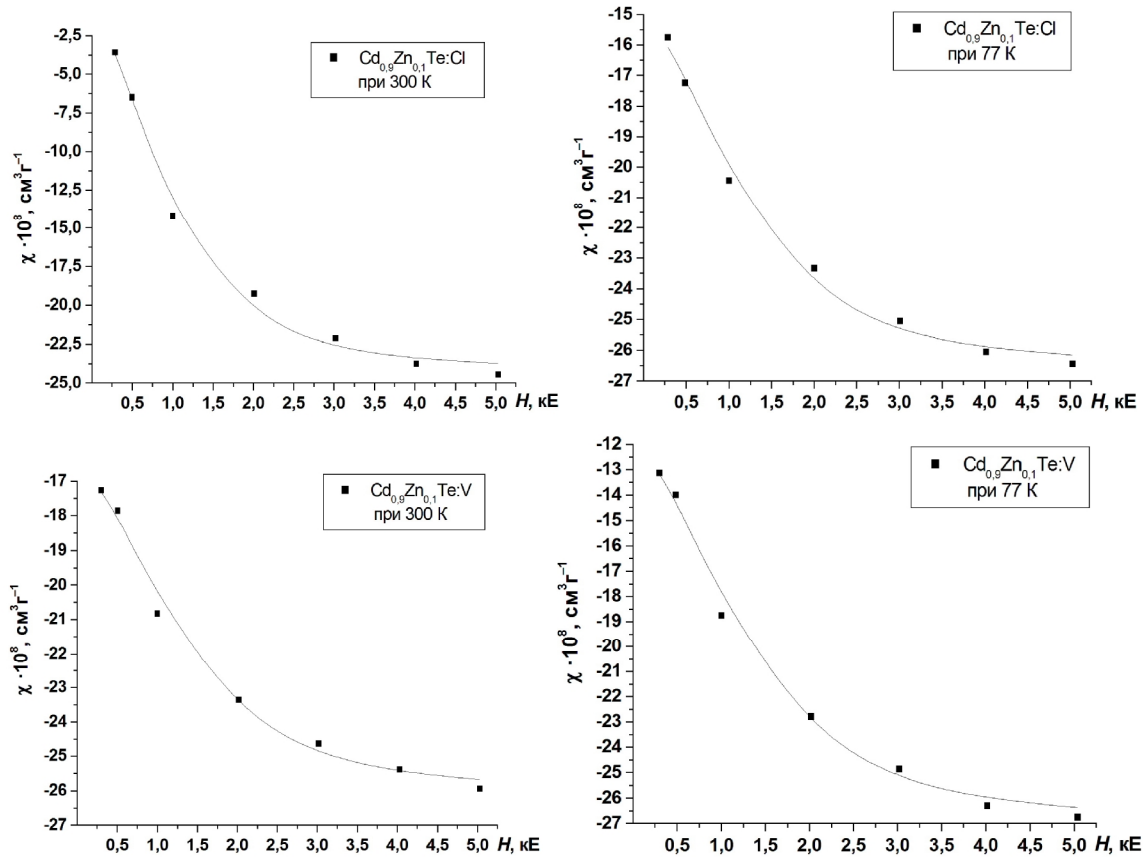


Рис. 2. Експериментальні (♦) та теоретичні залежності (–) $c(H)$.

Таблиця 1

Зразок	N_0 / N_{cl}	N_{cl}, cm^{-3}	m_{cl} / m_B
$\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te:Cl}$ 300 K	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{10}$	9,87
$\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te:Cl}$ 77 K	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$9,62 \cdot 10^{10}$	2,06
$\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te:V}$ 300 K	$4,26 \cdot 10^{-3}$	$2,46 \cdot 10^{10}$	7,38
$\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te:V}$ 77 K	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{11}$	1,94

$$c(H) = N_{cl} N_0 m_B g \sqrt{s(s+1)} \cdot \left(\frac{N_0 m_B g \sqrt{s(s+1)}}{\left(\sinh \left(\frac{N_0 m_B g \sqrt{s(s+1)}}{kT} \cdot H \right) \right)^2 \cdot kT} + \frac{kT}{N_0 m_B g \sqrt{s(s+1)} \cdot H^2} \right) + c^{par} + c_L \quad (4)$$

На рис. 2 приведені результати числових розрахунків (4) магнітної сприйнятливості $c(H)$ від напруженості магнітного поля в монокристалах $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ легованих ванадієм або хлором при температурах 77 K та 300 K і експериментально отриманих значень $c(H)$ (рис. 1).

На основі функції (4), яка апроксимує експериментальні криві магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля (рис. 1), проведемо оцінку кількості парамагнітних центрів у одному магнітному кластері N_0 та концентрацію магнітовпорядкованих кластерів N_{cl} . Обчислені значення N_0 , N_{cl} та магнітні моменти кластерів представлено у таблиці 1. Аналіз результатів значень

магнітних моментів кластерів, розрахованих за допомогою формули $m_{cl} = N_0 m_B g \sqrt{s(s+1)}$, показує, що із зменшенням температури з 300 K до 77 K магнітний момент кластера в монокристалі $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te:Cl}$ зменшується в 4,8 рази, тоді як у монокристалі $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te:V}$ – 3,8 рази. Це пов'язано з тим, що із зменшенням температури число парамагнітних центрів N_0 зменшується.

Висновки

1. Показано, що легування монокристалів $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ домішками ванадію або хлору

приводить до появи нелінійних властивостей залежностей магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля. Виявлені нелінійності зумовлені утворенням магнітних кластерів, які мають суперпарамагнітну природу.

2. У межах моделі ланжевенівського парамагнетизму атомів з врахуванням експериментальних залежностей магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля зразків $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, легованих ванадієм або хлором, проведено оцінку парамагнітних центрів у одному магнітному кластері N_0 та концентрацію магнітопорядкованих кластерів N_{cl} .

3. Встановлено, що кількість парамагнітних центрів у одному магнітному кластері (N_0), з

підвищенням температури зростає, тоді як концентрація магнітопорядкованих кластерів (N_{cl}) – спадає.

Британ В.Б. – кандидат фізико-математичних наук, старший викладач кафедри загальної фізики;

Павловський Ю.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри машинознавства та основ технології;

Пелещак Р.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри загальної фізики;

Угрин Ю.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної фізики.

- [1] J. van Wieringen. *Phil. Techn. Rev.* 19, 301 (1957/1958).
- [2] Уайт Р. Квантовая теория магнетизма (Наука, Москва, 1985).
- [3] Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов (Мир, Москва, 1969).
- [4] Ivanov-Omskii V.I. *Magnetism of CdTe Lattice Defects Phys. Stat. Sol.(a)*. 13(61), 61 (1972).
- [5] Р.Д. Иванчук, Е.С. Никонюк, А.В. Савицкий, И.Ф. Сницко, ФТП. 11, 2046, (1977).
- [6] О. Panchuk, A. Savitsky, P. Fochuk, Ye. Nikonyuk, O. Parfenyuk, L. Shcherbak, M. Ilashchuk, L. Yatsunyk, P. Feychuk, *J. Cryst. Growth*. 197, 607, (1999).
- [7] Ю.В. Шалдин, М.М. Мусаев, И. Вархульская, Сб. тр. V Межд. сем. «Магнитные фазовые переходы» (Махачкала, 2002). С. 98.
- [8] Ю.В. Шалдин, И. Вархульская, М.Х. Рабаданов, В.К. Комарь, ФТП 38(3), 300 (2004).
- [9] В.Б. Британ, О.М. Пігур, В.Д. Попович, Д.И Цюцюра [и др.], *Неорганические материалы*. 41(7), 782 (2005).
- [10] В.М. Цмоць та ін., Патент України на винахід №77284 від 15.11.2006.
- [11] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В. Корбут, М.М. Борисюк, *Телурид кадмію: домішкові-дефектні стани та детекторні властивості* (Іван Федоров, Київ, 2000).

V.B. Brytan, Yu.V. Pavlovskyy, R.M. Peleshchak, Yu.O. Uhryn

Vanadium and Chlorine doping Influence on Magnetic Susceptibility of $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ Monocrystals

Ivan Franko State Pedagogical University, 82100, Ukraine, Drohobych, 24 Franko str., E-mail: vbrytan@yandex.ru

The magnetic field experimental dependences of vanadium and chlorine doped $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ monocrystals magnetic susceptibility have been research. The magnetic susceptibility non-linearity has been observed. It is shown that this non-linearity due to super paramagnetic nature magnetic clusters forming.

Keywords: defects, magnetic susceptibility, magnetic moment, monocrystals, clusters.

О.В. Замуруєва¹, Г. Л. Мирончук¹, М. В. Хвищун², О. В. Парасюк¹

Електричні та фотоелектричні властивості твердих розчинів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_6$

¹Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Україна, 43025 Волинська область,
м. Луцьк просп. Волі, 13, e-mail: zamurueva.o@gmail.com
²Луцький національний технічний університет;

Проаналізовані температурні залежності питомої електропровідності та спектральний розподіл фотопровідності в монокристалах $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$. Показано, що в температурному інтервалі 100 – 300 К спостерігається провідність термозбуджених домішкових носіїв заряду по дозволений. Інтерпретація експериментальних результатів проведена в рамках моделі Мотта для неупорядкованих систем. Визначена енергія активації домішкової провідності.

Ключові слова: провідність, енергія активації, аморфний напівпровідник, фотопровідність.

Стаття постуила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Кристали AgInSe_2 , AgInTe_2 належать до великого класу сполук з структурою халькопіриту $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$, які є електронно-хімічними аналогами бінарних з'єднань $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ [1, 2] та мають технологічно привабливі властивості для створення різного роду оптоелектронних приладів.

Сполуки групи $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ привернули увагу завдяки їх можливому застосуванню, як матеріалів, що діють у видимій та інфрачервоній області спектру [3, 4, 5]. Експериментальні результати показують, що фізичні властивості цих кристалів визначаються здебільшого точковими дефектами кристалічної решітки [6]. Використання твердих розчинів на основі сполук групи $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ дає можливість розширити межі їх практичного застосування в оптоелектроніці [7, 8].

Оптичні спектри вирощених у вигляді тонких плівок AgInSe_2 та AgInTe_2 вивчались у роботі [9], де показано що кристали є прямозонними і ширина забороненої зони становить 1,21 та 1,16еВ відповідно. Це робить їх перспективними матеріалами для перетворювачів сонячної енергії. В роботах [10, 11] проводились дослідження фотопровідності AgInSe_2 , було показано наявність хороших фотодіодних характеристик. Оптичні функції і спектри фотолюмінесценції AgInSe_2 були отримані в [12, 13], а також розрахована методом емпіричного псевдопотенціалу зонна структура. Наявність двопронезаломлення і ізотропної точки в таких з'єднаннях дозволяє використовувати їх в якості фільтрів [14, 15], а також для подвоєння

частоти [16].

Для розширення класу вказаних напівпровідникових кристалів та ціленапрявленої зміни їх фізичних параметрів, має інтерес дослідження катіонного заміщення в AgInSe_2 . Раніше нами [17-19] досліджені зонна структура, оптичні та фотоелектричні властивості кристалів на основі AgInSe_2 .

В цій роботі викладені результати вивчення механізму провідності в монокристалах $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$, що утворюються в системі $\text{AgInSe}_2 - \text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_2$ та дослідження спектрального розподілу фотопровідності.

Ріст кристалів проходив за методом Бріджмена-Стокбаргера у двозонних печах, шляхом переміщення контейнера з розплавом вздовж сталого градієнта поля печей [18]. Для проведення фізичних досліджень із отриманих злитків вирізали монокристалічні блоки $d = 2 - 5$ мм, які механічно шліфували і полірували з двох сторін. В якості матеріалів електричних контактів використовувалась галій – індієва евтектика, нанесена на торець і поверхню зразка методом втирання. Омичність контактів зберігалась у широкому інтервалі температур і напруг та перевірялась в кожному конкретному випадку перед проведенням експериментальних досліджень.

Дослідження температурної залежності електропровідності проводились на постійному струмі в інтервалі температур 100 - 300 К. Регулювання температур проводилось

терморегулятором UTRECSK41. Точність задання температури $\pm 0,1$ К. Вимірювання струму здійснювалось електрометром Keithley 6514.

Монокристали $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ є високоомними напівпровідниками з значенням питомої електропровідності $\sigma \sim 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (при $T=300$ К). Малі значення коефіцієнта термо – е.р.с. ($\alpha \sim 10$ мкВ/К) і σ свідчать про глибоке положення рівня Фермі у забороненій зоні із близькими внесками електронної і діркової складових електропровідностей в значення коефіцієнта α [20]:

$$a = \frac{a_p m_p p - a_n m_n n}{m_p p + m_n n}$$

де m_n і m_p - рухливості електронів і дірок у зонах; n , p – концентрація електронів і дірок; a_n і a_p - парціальні термоелектрорушійні сили, розраховані за формулою Писаренка для не виродженого напівпровідника [20].

Оскільки для більшості напівпровідникових матеріалів m_p менше m_n , то невелике додатне значення a , що свідчить про p –тип провідності зумовлене, очевидно, деякою перевагою концентрації дірок над концентрацією електронів [21].

Для визначення механізму електропровідності були дослідженні температурні залежності електропровідності ($s(T)$) на постійному струмі (рис. 1). Різні нахили залежності σ від T вказують на те, що провідність в різних температурних діапазонах зумовлена різними механізмами перенесення заряду.

Згідно моделі Девіса-Мотта, в сильно легованих або аморфних напівпровідниках реалізуються три механізми провідності, відносний вплив яких на загальну провідність неоднаковий в різних діапазонах температур [22].

1. Провідність, пов'язана з носіями, які збуджені в нелокалізовані стани. В цьому випадку, для напівпровідника n типу провідності:

$$s = s_0 \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right), \quad (1)$$

Експеримент показує, що для більшості аморфних напівпровідників значення σ_0 лежить в інтервалі $(100 - 500) \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Якщо $(E_C - E_F)$ є лінійною функцією від T у всьому досліджуваному інтервалі, то графік залежності $\ln(\sigma)$ від $1/T$ є прямою лінією. Оскільки досвід показує, що σ_0 від температури не залежить, слід очікувати, що рухливість носіїв в нелокалізованих станах змінюється обернено пропорційно температурі.

2. Провідність, пов'язана з носіями збудженими в локалізовані стани, які розміщені в «хвостах» зон. Ця провідність має стрибковий характер при енергіях поблизу рівня протікання. Для такого процесу:

$$s = s_1 \exp\left(-\frac{E_A - E_F + \Delta W}{kT}\right)$$

де ΔW - енергія активації стрибка. Енергія ΔW повинна зменшуватись із зменшенням температури, оскільки за своєю природою провідність має

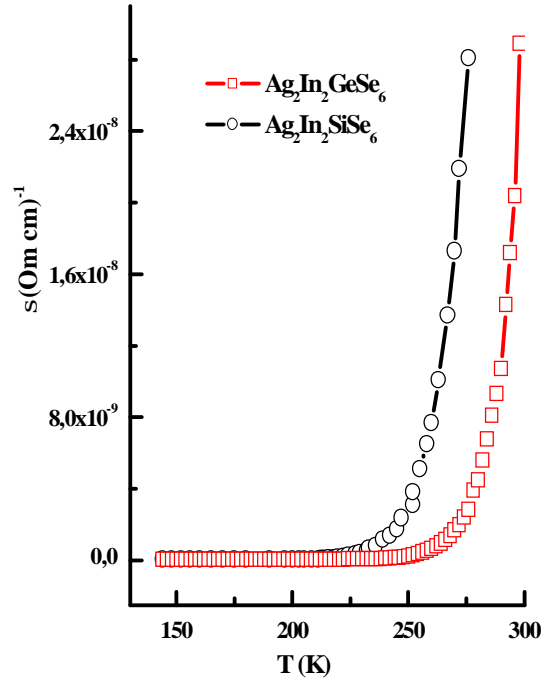


Рис. 1. Температурна залежність питомої темної електропровідності монокристалів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$.

стрибковий характер зі змінною довжиною стрибка. Однак, оскільки основний вклад в температурну залежність провідності вносить множник, який визначає активацію носіїв, то знову слід очікувати лінійну залежність $\ln(s)$ від $1/T$.

Рухливість носіїв в локалізованих станах значно нижча рухливості по нелокалізованих станах. Крім того, в «хвості» густина станів нижча, ніж в дозволений зоні. Внаслідок цього σ_1 зазвичай в $10^2 - 10^4$ раз менша s_0 .

3. Якщо густина станів на рівні Фермі скінченна, то в провідність будуть вносити вклад носії заряду з енергією поблизу E_F . В такому випадку провідність пов'язана з носіями, які здійснюють перескоки між локалізованими станами поблизу рівня Фермі. Цей процес аналогічний стрибковій провідності по домішках в сильно легованих компенсованих напівпровідниках. Цей вклад в провідність можна записати наступним чином:

$$s = s_2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

де $s_2 \ll s_1$, ΔE - енергія активації стрибка, величина якої порядку половини ширини зони локалізованих станів.

В області локалізованих станів електрон з заданою енергією не може віддалитись достатньо далеко від свого центра локалізації. В цій області стаціонарне перенесення заряду може відбуватись лише шляхом перестрибування носіїв заряду між станами з різними енергіями.

Очевидно, що в стрибковій провідності приймають участь лише електрони з енергіями в

інтервалі порядку kT біля рівня Фермі. Число таких електронів: $n = N(E_F)kT$, де $N(E_F)$ – густина станів поблизу рівня Фермі. Ймовірність перестрибування електрона з одного локалізованого стану в інший з більшою енергією пропорційна фактору Больцмана $\exp(-\frac{\Delta E}{kT})$, де ΔE – різниця енергій в обох станах, і залежать від перекриття хвильових функцій.

Середня енергія активації перескоків ΔE тим менша, чим вища густина станів. При сильній локалізації електрон перестрибує лише на найближчий локалізований стан. Таким чином:

$$\Delta E = \frac{1}{R^3 N(E_F)}. \text{ Залежність } \ln(s) \text{ від } 1/T \text{ буде}$$

прямою лінією тільки при умові, якщо перескоки відбуваються між найближчими сусідами в дефектній зоні локалізованих станів біля положення рівня Фермі.

4. При температурах, коли kT менше ширини зони локалізованих дефектних станів, стрибків між найближчими сусідами не відбувається. В цій області ΔE не є стала. Електрони з великою ймовірністю можуть перестрибувати на більш віддалені стани, різниця енергій між якими може бути менша, ніж для найближчих сусідів. Тоді можна очікувати, що має місце стрибова провідність зі змінною довжиною стрибка, яка визначається законом Мотта [22]:

$$s = s_3 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^4\right)$$

Температура переходу з одного механізму провідності на інший тим вища, чим більша густина дефектних станів в напівпровіднику. Наприклад, аморфний кремній має високу густину дефектних станів ($\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$), тому від самих низьких температур і до кімнатної, залежність провідності підпорядковується закону Мотта. Тобто, домінує стрибовий механізм перенесення заряду по станах поблизу рівня Фермі.

Для визначення механізму провідності кристалів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ експериментальні результати (рис. 1) були проаналізовані в припущенні переваження одного механізму в заданому температурному інтервалі.

Як видно з рис. 2 для обох кристалів експериментальні точки температурної залежності темної електропровідності в області температур 200 – 300 К добре спрямляються в координатах Арреніуса ($\ln(s) - 1000/T$). Ця ділянка описується залежністю, що є характерною для багатьох неупорядкованих систем [21]:

$$s = s_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right), \quad (2)$$

де E_A – термічна енергія активації провідності.

Визначена E_A в діапазоні температур 200 –

300 К становить 0,59 еВ та 0,48 еВ для $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ відповідно. На нашу думку зміна енергії активації пов'язана зі зміною ширини забороненої зони, що добре узгоджується з оптичними дослідженнями [18].

Як було сказано вище про механізм провідності можна судити по значенню s_0 отриманому екстраполяцією прямої $\ln s - 1000/T$ при $T \rightarrow \infty$. Для досліджуваних зразків s_0 становила $\sim 1 - 10 \text{ Ом}^{-1}\text{cm}^{-1}$, що свідчить, згідно теорії Мотта про термоіонізацію дірок із рівнів зони локалізованих дефектних станів біля рівня Фермі, закріпленого цією зоною в локалізовані стани, які розміщені в «хвостах» зон.

Роль дефектних станів, які закріплюють в значному температурному інтервалі E_F можуть виконувати вакансії кристалічної ґратки [23]. В бінарних халькогенідах $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ – аналогах досліджуваних сполук енергетичні стани (рівні) біля середини забороненої зони створюють катіонні вакансії, які є акцепторами [24], зокрема V_{Cd} в CdS і CdSe . Тому можна припустити, що зона локалізованих станів утворена стехіометричними вакансіями срібла (V_{Ag}). Будучи акцепторами вони, очевидно обумовлюють p -тип провідності досліджуваних сполук.

При зниженні температури відбувається «виморожування» глибоких дефектних станів у забороненій зоні. При цьому основний вклад в провідність вносять мілкі акцепторні рівні, іонізовані у температурному інтервалі 100 – 200 К.

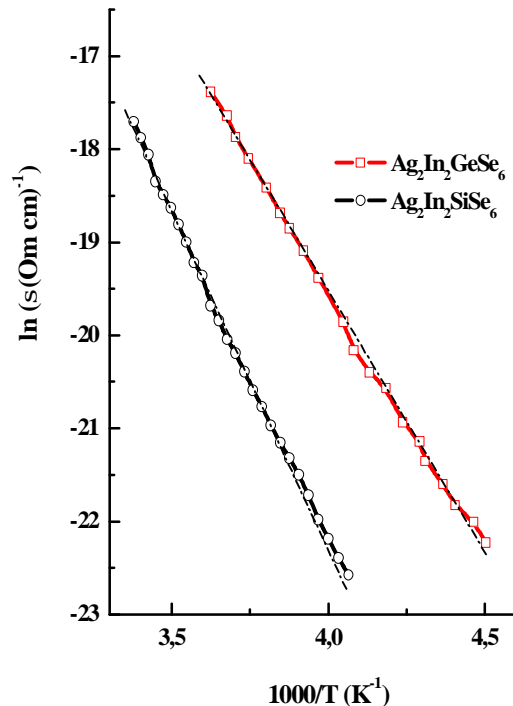


Рис. 2. Температурна залежність питомої темної електропровідності монокристалів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ (а) в координатах Арреніуса.

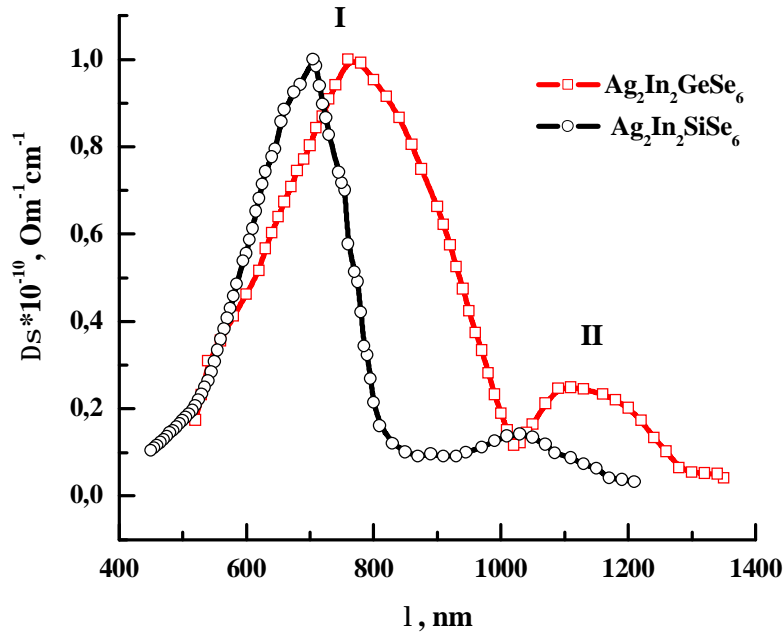


Рис. 3. Спектральний розподіл фотопровідності кристалів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ при $T = 77$ К.

Слід відмітити, багатокомпонентні сполуки мають значну концентрацію технологічних структурних дефектів, якими є міжвузлові атоми, аніонні вакансії (V_{Se}) і їх комплекси. Частина цих дефектів є донорами, що компенсують акцептори забезпечуючи низькі значення електропровідності і коефіцієнта термо.-е.р.с.

Структурні дефекти в напівпровідниках відіграють роль центрів рекомбінації, частина яких може бути центрами швидкої безвипромінювальної рекомбінації або бути відповідальними за ОЖЕ-процес. Ймовірно, саме цим пояснюється незначна фоточутливість кристалів $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$.

На рис. 3. представлений спектральний розподіл фотопровідності досліджуваних сполук при $T=77\text{K}$.

Із підвищенням температури спостерігається температурне гашення фоточутливості, яке найбільш імовірно пов'язане із збільшенням ефективності рекомбінаційного потоку через дефектні центри, які відіграють роль швидких центрів рекомбінації, що зумовлює відсутність фотопровідності в області високих температур.

Як слідує із рисунка, характерною особливістю кривих $\Delta s(I)$ є наявність двох максимумів I і II фотопровідності. При цьому максимум I лежить в області смуги власного поглинання і відповідає енергії $\sim 1,75$ eV та $1,62$ eV ($T=77$ K) для $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ відповідно. Цей максимум добре співпадає із шириною забороненої зони E_g , оціненою за спектрами поглинання [18]. Тому можна стверджувати, що пік I обумовлений власною фотопровідністю досліджуваних сполук.

Енергетичне положення домішкового рівня відносно дна зони провідності становить становить $1,20$ та $1,12$ eV. Визначена за положенням максимуму

домішкової фотопровідності енергія іонізації акцепторного центру становить

$$\Delta E = E_V - (0,55 \pm 0,02) \text{ eV} \quad \text{та}$$

$$\Delta E = E_V - (0,50 \pm 0,02) \text{ eV} \quad \text{що узгоджується з}$$

енергетичним положенням донора визначеним із залежності $s(T)$ ($E_A = E_V - (0,57 \pm 0,02) \text{ eV}$ та ($E_A = E_V - (0,49 \pm 0,02) \text{ eV}$). Тому можна

припустити, що високотемпературна електропровідність і домішкова фотопровідність p - $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ і p - $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ зв'язані з одними і тими ж дефектними центрами, а саме акцепторами зони локалізованих станів, яка утворюється в неупорядкованих напівпровідниках.

Таким чином, із отриманих експериментальних результатів слідує, що в монокристалах $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ та $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ при зниженні температури від 300 до 200K провідність по дозволений зоні здійснюється термозбудженими домішковими носіями заряду з енергією активації $\sim 0,59$ eV та $0,48$ eV відповідно. Показано, що досліджувані матеріали мають p -тип провідності та є фоточутливими напівпровідниками. Для спектрів фотопровідності характерним є наявність двох максимумів, які відповідають власній та домішковій фотопровідності. За положенням максимуму домішкової фотопровідності оцінено енергію іонізації акцепторного центру для $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ – $0,55$ eV та для $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ – $0,50$ eV, що узгоджується з енергетичним положенням донора визначеним із залежності $s(T)$.

Замуруєва О.В. – молодший науковий співробітник кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;

Мирончук Г.Л. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;

Хвищун М.В. - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і електротехніки;
Парасюк О.В. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман, Неравновесные процессы в фотопроводниках (Наукова думка, Киев, 1981).
- [2] J.L. Shay, J.H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications (Pergamon Press, N.Y., 1975).
- [3] Y. Ueno, Y. Kojima, T. Sugiura, H. Minoura, Thin Solid Films 189(1), 91(1990).
- [4] L. S. Lerner, Journal of Physics and Chemistry of Solids 27(1), 1(1966).
- [5] V.V. Halyan, V.V. Strelchuk, V.O. Yukhumchuk, A.H. Kevshyn, G.Ye. Davydyuk, M.V. Shevchuk, S.V. Voronyuk, Physica B 411, 35 (2013).
- [6] K.V. Koughia, I.S. Shlimak, ed. by H. Fritzsche, World Scientific Publishing Company 3, 213(1990).
- [7] J. W.Lekse, A. M.Pischera, J. A. Aitken, Materials research bulletin 42(3), 395(2007).
- [8] H. Mustafa, D. Hunter, A. K. Pradhan, U. N. Roy, Y. Cui, and A. Burger, Thinsolidfilms. 515(17), 7001(2007).
- [9] H.P.D. Langon, Phys. Rev. 130, 134 (1963).
- [10] P.G. Schunemann, S.D. Setzler, T.M. Pollak, M.C. Ohmer, J.T. Goldstein, and D.E. Zelmon, J. Cryst. Growth 211, 242(2000).
- [11] I.D. Olekseyuk, V.P. Sachanyuk, O.V.Parasyuk, J. Alloys Compds. 414, 73(2006).
- [12] S.Ozaki, S.Adachi, Phys. Status Solidi A 203, 2919 (2006).
- [13] A.El.Korashy, M.A.Abdel-Rahim, H.El. Zahed, Thin Solid Films 338, 207 (1999).
- [14] N.Yamamoto, H.Takahera, H.Horinaka, T.Miyauchi, Jpn. J. Appl. Phys. 25, 1397 (1986).
- [15] Yu.Andreev, P.Geiko, V. Voevodin, Gusamov, A. Jpn. J. Appl. Phys. 39s, 94 (2000).
- [16] Н.А. Горюнова, Сложные алмазоподобные полупроводники (Советское радио, Москва, 1968).
- [17] О.У. Khyzhun, G.L. Myronchuk, O.V. Zamurueva, O.V. Parasyuk, Optical Materials 38 10(2014).
- [18] M. Makowska-Janusik, I.V. Kityk, G. Myronchuk, O. Zamuraeva, O.V. Parasyuk, Cryst Eng Comm, 16, 9534 (2014).
- [19] О.В. Замуруєва, Г.Л. Мирончук, О.В. Парасюк, Г.П. Шаварова, Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фіз. науки. 15, 10(2014).
- [20] Л.С. Стельбанс, Физика полупроводников(Советское Радио, 1967).
- [21] Г.Є.Давидюк, Г.Л.Мирончук, О.В.Парасюк, М.В.Шевчук, О.В.Якимчук, С.П. Данильчук, Науковий вісник ВНУ імені Лесі Українки. Фізичні науки 16, 2(2011).
- [22] Н.Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах.
- [23] Я.Г. Клява, ФТТ27(5), 1350 (1985).
- [24] Ю.М. Андреев, И.В. Батурич, П.П. Гейко, А.И. Гусамов, Квант. Электрон 29(1), 66(1999).

O. V. Zamuruieva, G. L. Myronchuk, M.V. Khvyshchun, O.V. Parasyuk

Electric and photoelectric properties of solid solutions $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_6$

Temperature dependences of specific dark conductivity and spectral distributions of photoconductivity have been studied. It has been established that the $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ and $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ single crystals are high-resistance semiconductors with *p*-type conductivity. The interpretation of experimental results conducted under the Mott model for disordered systems. Thus, from the experimental results follows that the solid solution AgInSe_2 - $\text{Si}(\text{Ge})\text{Se}_2$ when the temperature drops from 300 to 200 K, the conductivity in the area carried thermally excited permitted carriers impurity activation energy of ~ 0.59 eV and 0.48 eV for $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ and $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ respectively.

Keywords: conductivity, Fermi level, activation energy, an amorphous semiconductor, photoconductivity.

С.В. Чорнобук, М.І. Чередник, В.А. Макара

Вплив домішки оксиду ітрію на структуру та властивості металевого гафнію

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна, 03022 м. Київ,
Проспект академіка Глушкова, 2, E-mail: decanat_phys@univ.kiev.ua*

Досліджено вплив домішки оксиду ітрію вмістом від 0 до 0,4 мас.% на структуру та мікротвердість металевого гафнію. Показано, що розмір зерна зменшується, а мікротвердість гафнію монотонно зростає зі збільшенням вмісту домішки, а при збільшенні вмісту Y_2O_3 більше 0,3 мас.% відбувається розтріскування матеріалу.

Ключові слова: оксид ітрію, гафній, мікротвердість, оптична мікроскопія.

Стаття поступила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Металевий гафній набирає все більшу популярність для використання його в якості конструкційного матеріалу ПЕЛів як поглинач теплових нейтронів. Це стало можливим завдяки гарній здатності всіх ізотопів гафнію поглинати теплові нейтрони у процесі довгострокового опромінення [1, 2] (рис. 1 [3]). Дана властивість матеріалу суттєво збільшує строк використання гафнієвих поглиначів – до 30 років, у порівнянні з 7 роками поглиначів з V_4C , які на сьогоднішній день є найбільш популярними.

Гафній також має гарні механічні характеристики. Під дією нейтронного опромінення його границі текучості та міцності збільшуються. В роботі [4] показано, що деформований прокаткою на 30% гафній при подальшому відпалі при 850 °С зміцнюється, а його пластичність зростає. Також мала місце зміна мікротвердості зразків – від 3,5 ГПа до 2,4 ГПа при відпалі при температурі 750 °С, та суттєво знижується після відпалу при температурах вище 520 °С. Порівняння зміни мікротвердості йодидного гафнію та ГФЕ-1 показало, що ГФЕ-1 зміцнюється краще.

Звертаючи увагу на те, що гафній пропонується використовувати в ПЕЛах у вигляді прутків, Афанас'єв зі співавторами дослідили властивості таких прутків [5], було показано, що мікротвердість на перерізі змінювалась від 1,87 ГПа всередині до 2,15 ГПа на краю прутка. Такий характер зміни був пов'язаний зі збільшенням вмісту кисню від 0,04 % в

середині до 0,08 % на периферії прутка. Границя міцності збільшувалась від 6,1 ГПа до 7,5 ГПа при збільшенні ступені деформації від 30 до 86 %. Пластичність при цьому знижувалась до 5 %. Після відпалу границя міцності знизилася до 5,5 ГПа, а пластичність збільшилася до 23 %. У роботі [6] автори показали, що монотонна зміна характеристик міцності при різних температурах відпалу призводить до немонотонної зміни пластичності, що може бути пов'язано зі зміною механізмів контролюючих пластичну деформацію. Ці ж автори у статті [7] показали, що при відпалі гафнію при температурі 800 – 1000 °С його міцність знижується на 30%, а пластичність збільшується до 17 %.

Як можна бачити, у всіх статтях описується основна проблема гафнію – після відпалу його пластичність зростає. А використання у якості конструкційного матеріалу ПЕЛу потребує роботи при високій температурі. Тому на сьогоднішній день, перед вченими стоїть актуальна задача зміцнення гафнію.

У представленій роботі проведено дослідження зміни структури та фізико-механічних властивостей металевого гафнію під впливом різного відсотку домішки оксиду ітрію, який вже показав себе як гарна ДЗО домішка для конструкційних сталей.

I. Матеріали та методика дослідження

Для виготовлення експериментальних зразків

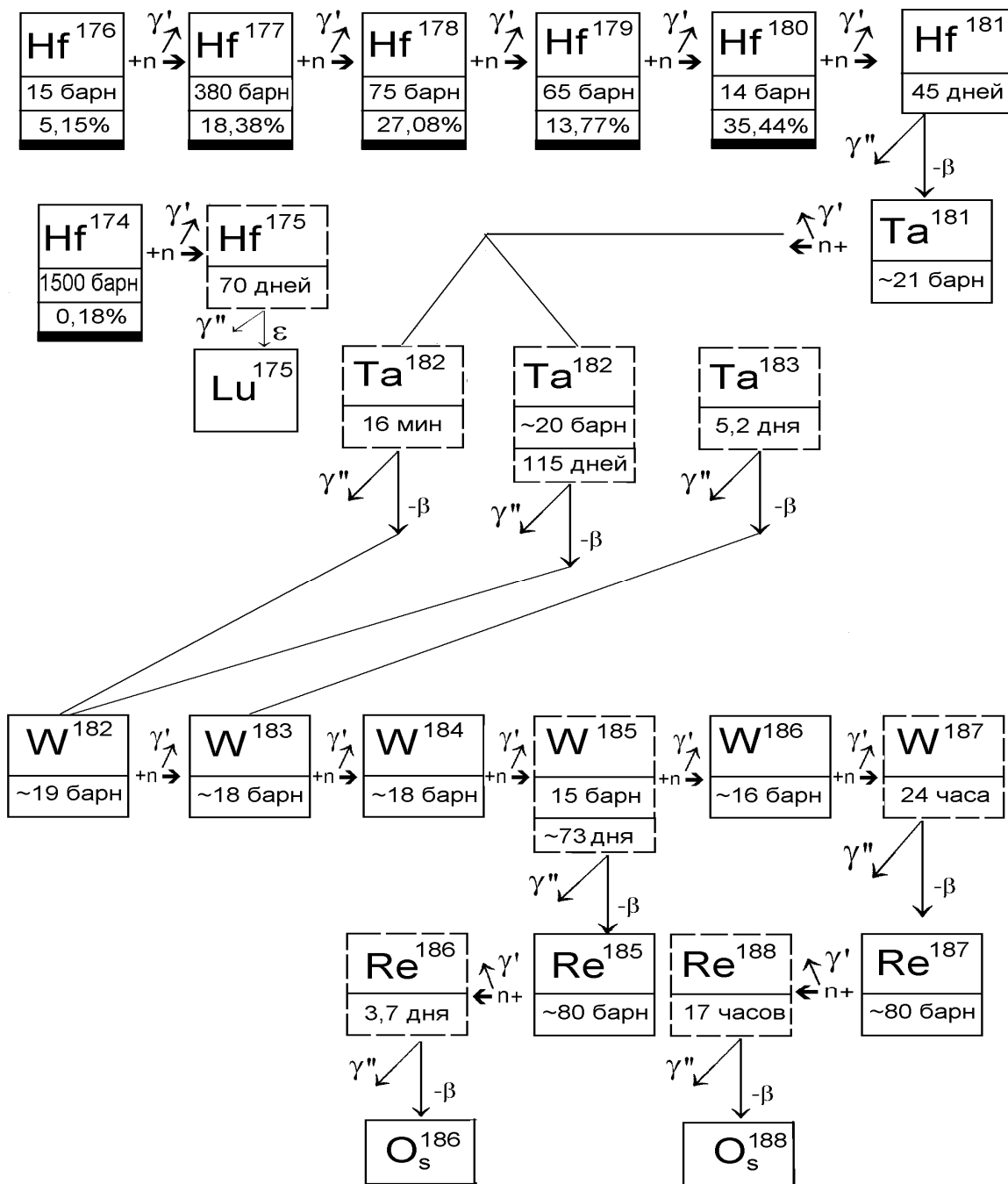


Рис. 1. Ізотопні перетворення при роботі гафнію у якості поглиначя.

використовувалась гафнієва стружка та нанодисперсний порошок оксиду ітрію (середній розмір зерна 40 – 50 нм).

Зразки виготовлялися методом плавлення неплавким електродом (електрод виготовлений з вольфраму). Електрод та зразки розташовані в камері, заповненій захисним газом (аргоном). Таким чином, зона плавлення є захищеною від контакту з киснем.

Стружку гафнію змішували в необхідних пропорціях з порошком оксиду ітрію. Змішування проводилось в шаровому млині протягом 1 год. Потім отриману суміш компактували при кімнатній температурі 100 МПа. Отримані зразки мали форму

циліндрів діаметром 20 мм висотою 10 мм. Отримані заготовки поміщали в дугову піч і піддавали переплавці в середовищі аргону. Струм дуги коливався в межах 700 - 900 А.

Мікротвердість структур визначалася за методом Хрущова-Берковича на приладі ПМТ-3 при навантаженні 2Н.

Оптична мікроскопія проводилася на мікроскопі AxioObserverA1m на травлених шліфах. У якості травника використовували суміш гліцерину, азотної та плавикової кислот у співвідношенні 1:1:1 [8].

II. Експериментальні результати та їх обговорення

Таблиця 1

Склад шихти зразків системи Hf - Y₂O₃

№ зразка	Склад шихти, % ваг.	
	Hf	Y ₂ O ₃
0	100	0
1	99,98	0,02
2	99,95	0,05
3	99,9	0,1
4	99,8	0,2
5	99,7	0,3
6	99,6	0,4

Для досліджень було виготовлено партію зразків з вмістом оксиду ітрію від 0 до 0,4 ваг. % (табл. 1).

На рис. 2 представлені знімки оптичної мікроскопії травлених шліфів поверхні зразків. Було встановлено, що мікроструктура досліджуваних матеріалів суттєво залежить від вмісту оксиду ітрію в них. Так, спостерігається незначне зменшення середнього розміру зерен гафнію зі збільшенням кількості оксиду ітрію в зразках (рис. 2, 3). Це може бути пов'язано з тим, що оксидні домішки виступають центрами кристалізації сплаву. Збільшення кількості таких центрів веде до обмеження росту зерен гафнію.

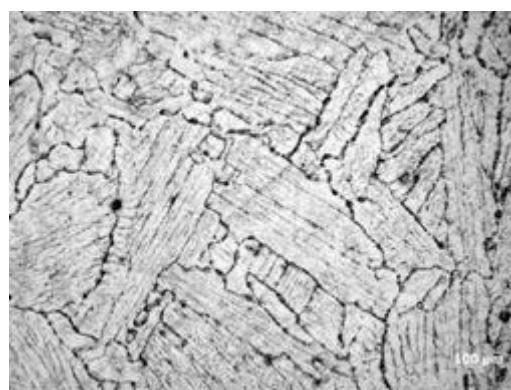
При цьому більш яскравіше виражений процес

диспергування мозаїчної структури зерен. Внаслідок подрібнення утворюються кристаліти розмірами 10 – 20 мкм (рис. 2, 4).

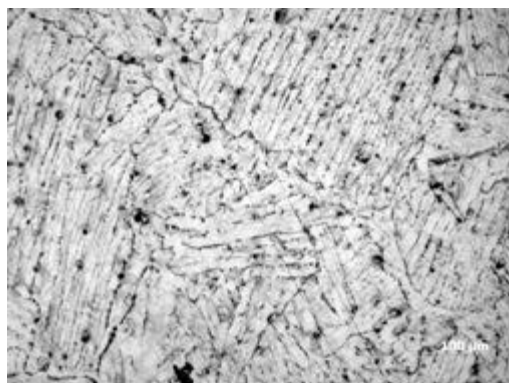
Цікавим є те, що при вмісті оксиду ітрію вище



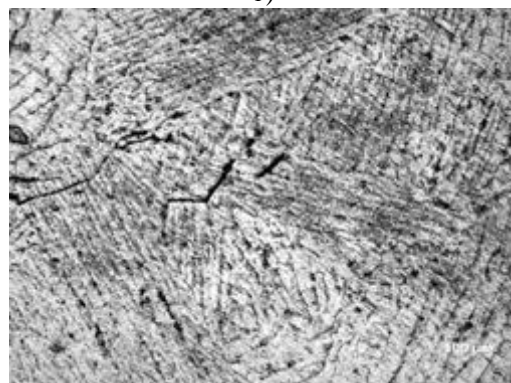
а)



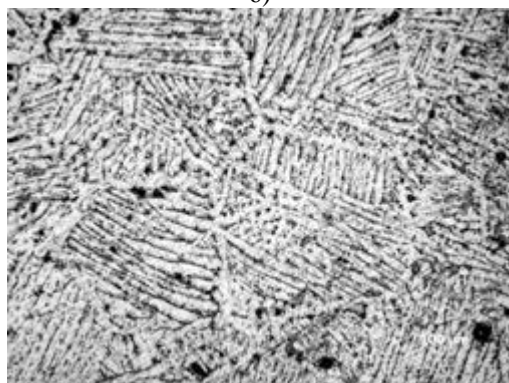
г)



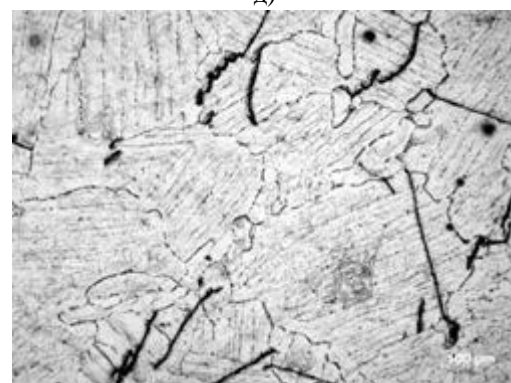
б)



д)



в)



е)

Рис. 2. Мікроструктура сплавів Hf-Y₂O₃ в залежності від вмісту оксиду ітрію (×100): а – Hf; б – 0,05 ваг. % Y₂O₃, в – 0,1 ваг. % Y₂O₃, г – 0,2 ваг. % Y₂O₃, д – 0,3 ваг. % Y₂O₃, е – 0,4 ваг. % Y₂O₃.

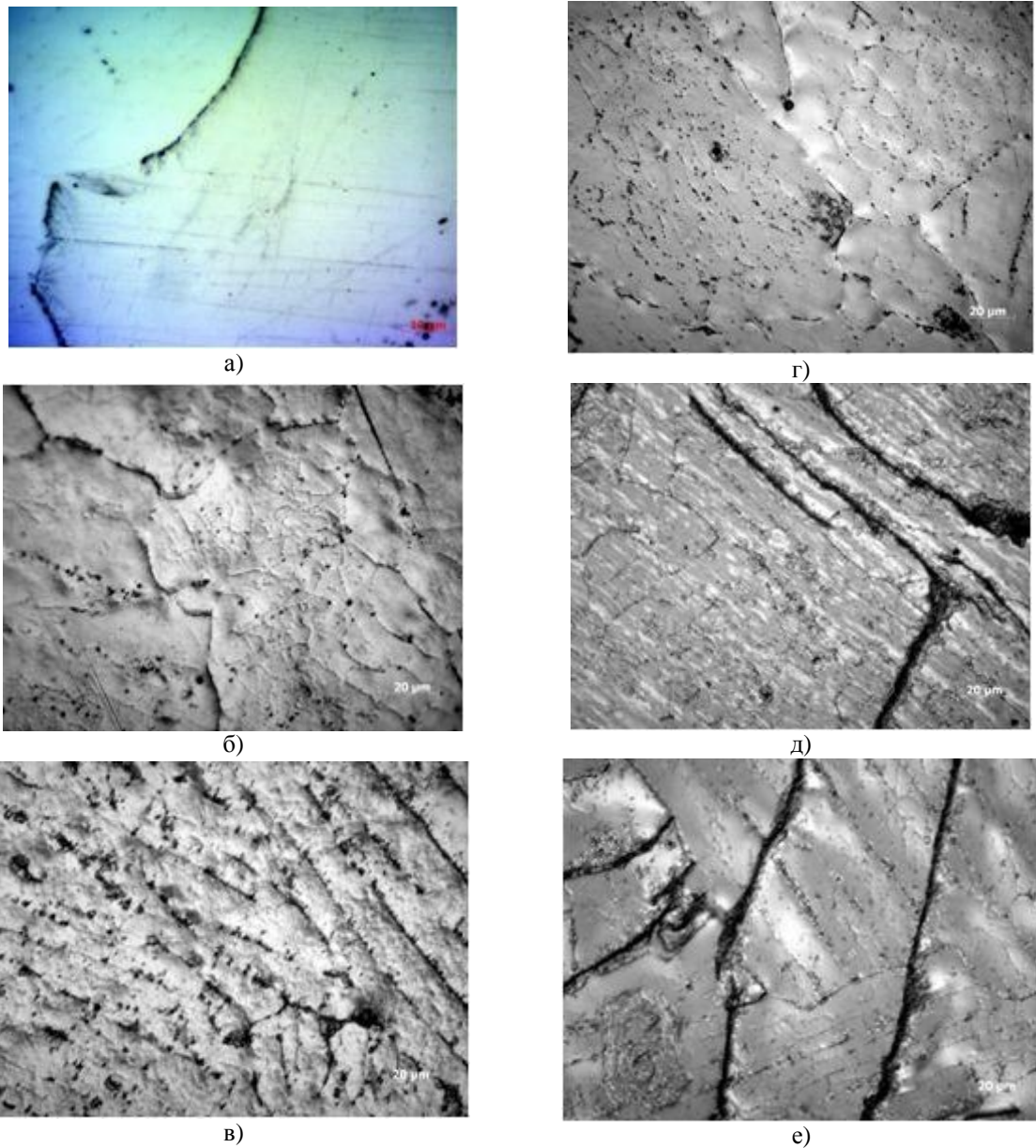


Рис. 3. Мікроструктура сплавів Hf–Y₂O₃ в залежності від вмісту оксиду ітрію (×500):
а – Hf; б – 0,05 ваг. % Y₂O₃, в – 0,1 ваг. % Y₂O₃, г – 0,2 ваг. % Y₂O₃, д – 0,3 ваг. % Y₂O₃, е – 0,4 ваг. % Y₂O₃.

0,3 ваг. % спостерігається утворення мікротріщин (рис. 2,е); рис 3, е, е).

Дослідження механічних властивостей показало, що мікротвердість отриманих сплавів монотонно зростає зі збільшенням вмісту оксиду ітрію в них (рис. 4). Таку поведінку мікротвердості можна пояснити тим, що атоми Y₂O₃ занурюються в ґратку гафнію, спотворюючи її, що в свою чергу призводить до виникнення внутрішніх мікронапружень. Цим можна пояснити утворення мікротріщин у зразках НУ5 і НУ6 (рис. 3). Мікророзтріскування відбувається в процесі охолодження зразків. Цікавим є факт, що при вмісті оксиду ітрію вище 3,5 ваг. % відбувається спонтанне руйнування зразка при охолодженні. Ймовірно це пов'язано зі значним зростанням рівня внутрішніх мікронапружень.

Також внутрішні напруження, як відомо, гальмують ковзання дислокацій, ускладнюють

пластичну деформацію металу, тобто підвищують його міцність. Зміцнююча дія розчинених атомів проявляється ще й у тому, що вони накопичуються в розтягнутій області ґратки під дислокацією і, взаємодіючи з нею, роблять її малорухомою. Для руху дислокації необхідний відрив її від домішкової хмари, що потребує додаткових зусиль і призводить до підвищення міцності.

Крім того, збільшення кількості оксиду ітрію призводить до подрібнення зерен матеріалу і диспергуванню блоків мозаїки, що призводить до реалізації розмірного ефекту зміцнення.

Висновки

1. Встановлено, що збільшення вмісту оксиду ітрію у матеріалі призводить до зменшення

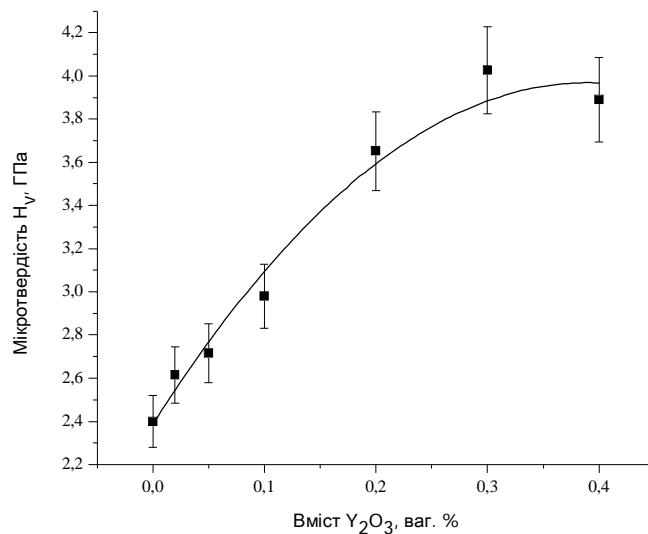


Рис. 4. Зміна мікротвердості гафнію в залежності від вмісту оксиду ітрію.

середнього розміру зерна, яке пов'язано з тим, що частинки оксиду ітрію виступають центрами кристалізації сплаву. При цьому також відбувається процес диспергування мозаїчної структури зерен з утворенням кристалітів 10 - 20 мкм.

2. Встановлено, що мікротвердість отриманих сплавів монотонно зростає при збільшенні в них вмісту оксиду ітрію, що пов'язано зі зменшенням розмірів зерен та твердорозчинним механізмом зміцнення.

3. Показано, що при вмісті оксиду ітрію вище 0,3 ваг. % відбувається процес спонтанного

мікророзтріскування матеріалу, який може бути пов'язаний зі наявністю внутрішніх мікронапружень за рахунок розпаду перенасиченого твердого розчину $Hf(Y_2O_3)$ і виділення оксиду ітрію в окрему фазу на границях зерен металу.

Чередник М.І. – аспірант;

Чорнобук С.В. – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри

Макара В.А. – доктор фізико-математичних наук, професор.

- [1] В.С. Красноруцкий, Н.Н. Белаш, А.М. Абдуллаев, А.И. Жуков, И.А. Петельгузов, Н.А. Михайлов, Е.А. Слабоспицкая, ВАНТ 2, 88 (2007).
- [2] В.Д. Рисованый, А.А. Васильев, Б.А. Шиляев, Р.В. Ажажа, К.В. Ковтун, ВАНТ 2 (84), 118 (2013).
- [3] В.Е. Вэй, Производство регулирующих стержней для ядерных реакторов (Атомиздат, Москва, 1965).
- [4] М.П. Старолат, А.А. Васильев, С.П. Стеценко, Р.В. Ажажа, К.В. Ковтун, Вісник Харківського університету, 899, 83 (2010).
- [5] А.А. Афанасьев, К.В. Ковтун, П.Н. Вьюгов, И.М. Неклюдов, А.П. Мухачев, ВАНТ 2, 19 (1999).
- [6] В.С. Оковит, Л.А. Чиркина, Я.Д. Стародубов, В.И. Соколенко, В.В. Калиновский, К.В. Ковтун, Р.В. Ажажа, ВАНТ 6, 34 (2004).
- [7] Р.В. Ажажа, М.П. Старолат, А.А. Васильев, С.П. Стеценко, В.В. Малёванный, С.В. Ховрич, В.В. Макаренко, С.П. Лысенко, К.В. Ковтун, ВАНТ, 1, 27 (2008).
- [8] К.Ф. Карлышева, И.А. Шека, Химия Гафния (Наукова думка, Киев, 1973).

С.В. Чорнобук, М.І. Чередник, В.А. Макара

S.V. Chornobuk, M.I. Cherednik, V.A. Makara

Effect of Yttrium Oxide Impurities on the Structure and Properties of Metallic Hafnium

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine, 03022 m. Kyiv, Academician Glushkov, 2,
E-mail: decanat_phys@univ.kiev.ua*

The influence of yttrium oxide impurity content of 0 to 0.4 wt.% on the structure and microhardness metal hafnium investigated. It is shown that grain size decreases and the Microhardness of hafnium increases monotonically with increasing content of impurities, while increasing Y_2O_3 content more than 0.3 wt.% is cracking material.

Keywords: yttrium oxide, hafnium, microhardness, optical microscopy.

Л.П. Ромака¹, В.В.Ромака², В.Я. Крайовський², Ю.В. Стадник¹,
П.-Ф. Рогль³, А.М. Горинь¹

Дослідження особливостей кристалічної та електронної структур напівпровідникового твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$

¹Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,
e-mail: romakal@franko.lviv.ua;

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

³Віденський університет, вул. Верингерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія

Досліджено особливості структурних, енергетичних, термодинамічних та кінетичних характеристик твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ у діапазоні: $T = 80 - 400$ К, $x = 0 - 0,40$. Підтверджено невпорядкованість кристалічної структури сполуки HfNiSn як результат зайняття атомами Ni ($3d^8 4s^2$) до $\sim 1\%$ кристалографічної позиції $4a$ атомів Hf ($5d^2 6s^2$), що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи. Показано, що уведення атомів Tm упорядковує кристалічну структуру («заліковує» структурні дефекти). Виявлено механізми одночасного генерування структурних дефектів як акцепторної природи при заміщенні атомів Hf ($5d^2 6s^2$) атомами Tm ($4f^{13} 5d^0 6s^2$), так і донорної як результат появи вакансій у позиції атомів Sn ($4b$), які визначають механізми електропровідності $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$.

Ключові слова: кристалічна і електронна структури, електропровідність, коефіцієнт термо-ерс.

Стаття поступила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Запропонована робота продовжує програму досліджень термочутливих матеріалів на основі сполуки HfNiSn (стр. тип MgAgAs , пр. група $F\bar{4}3m$ [1]) при різних способах уведення та типу домішок [2]. Важливість таких досліджень обумовлена тим, що матеріали на базі інтерметалічних напівпровідників $n\text{-ZrNiSn}$, $n\text{-TiNiSn}$ та $n\text{-HfNiSn}$ володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [3-5].

Структурні дослідження сполуки HfNiSn [6] виявили невпорядкованість її кристалічної структури як результат зайняття атомами Ni ($3d^8 4s^2$) до $\sim 1\%$ кристалографічної позиції $4a$ атомів Hf ($5d^2 6s^2$), а формула сполуки набирала виду $(\text{Hf}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{NiSn}$, $y \leq 0,01$. Часткове заміщення атомів Hf на Ni генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи («априорне» легування донорами [2]), оскільки Ni ($3d^8 4s^2$) володіє більшим за Hf ($5d^2 6s^2$) числом d -електронів. Як наслідок, електрони є основними носіями електрики.

У свою чергу, уведення у структуру HfNiSn атомів рідкісноземельних металів (R) Lu ($4f^{14} 5d^1 6s^2$) [7] чи Y ($4d^1 5s^2$) [8] шляхом заміщення атомів Hf

генерує у $\text{Hf}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ структурні дефекти акцепторної природи, оскільки атоми Lu та Y мають на один $5d$ -електрон менше, ніж Hf . При цьому відбувається упорядкування кристалічної структури – атоми меншого розміру Ni покидають позицію $4a$ атомів Hf , а також має місце перекомпенсація напівпровідника $\text{Hf}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ і дірки стають основними носіями електрики.

З іншого боку, наявність у матриці напівпровідника значного числа додатно та від'ємно заряджених центрів робить його сильнолегованим та компенсованим, а також є причиною великомасштабних флуктуацій зон неперервних енергій [9]. Нижче досліджені механізми генерування заряджених центрів різної природи (структурних дефектів) у напівпровідниковому твердому розчині $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, які викликають модуляцію зон неперервних енергій, а також встановлено їхній вплив на структурні, енергетичні та кінетичні характеристики термочутливого матеріалу.

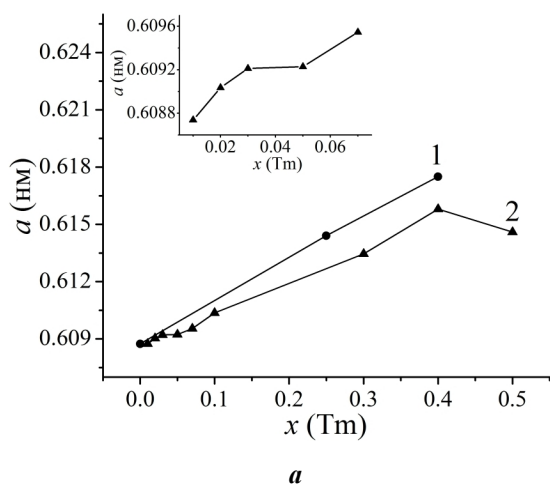
I. Методики дослідження

Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету шляхом

сплавляння шихти компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримано значення періодів кристалічної ґратки $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x = 0 - 0,10$, а за допомогою програми Fullprof [10] встановлено її параметри: координати атомів, теплові параметри, зайнятість кристалографічних позицій. Використано масиви даних рентгенівських відбиттів (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $\text{CuK}\alpha_1$). Для підвищення точності структурних досліджень розрахунків проведено з урахуванням дифракції рентгенівського випромінювання α - та β -серій. Хімічний та фазовий склад зразків контролювався з використанням скануючого електронного мікроскопа за допомогою мікрозондового аналізу на основі рентгенівської спектроскопії (Carl Zeiss DSM 962 та Zeiss Supra 55VP, пакет програм INCA (Oxford Instruments)). Стандартні відхилення не перевищували 1 ат.%. Розрахунки електронної структури проводились методами Корінґи-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [11]. Для розрахунків використано експериментальні значення постійної кристалічної ґратки у k -решітці розмірами $10 \times 10 \times 10$ та тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [12]. Ширина енергетичного вікна при розрахунку DOS, що охоплена контуром, складає 16 еВ, а точність розрахунку положення рівня Фермі ε_F становить ± 8 меВ для 1000 значень енергії. Вимірювалися температурні залежності питомого електроопору (ρ) та коефіцієнта термо-ерс (α) відносно міді зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ у діапазоні температур $T = 80 - 400$ К та концентрацій $x = 0 - 0,10$.

II. Дослідження особливостей кристалічної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$

Рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$,



$x = 0 - 0,50$, індексуються у структурному типі MgAgAs [11]. Так, на дифрактограмах зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x = 0 - 0,10$, не виявлено слідів інших фаз. У зразках складів $0,01 < x \leq 0,40$ на дифрактограмах виявлено відбиття незначної інтенсивності, які належать фазі TmNiSn (стр. тип TiNiSi), а у зразках з $0,40 < x$ виявлено відбиття від кількох фаз – TmNiSn та $\text{Tm}_{11}\text{Sn}_{10}$ (стр. тип $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$). У свою чергу, мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x = 0 - 0,10$, показав їхню відповідність вихідним складам шихти, що є одним з доказів прогнозованого заміщення атомів Hf на Tm, а у зразках складів $0,01 < x \leq 0,50$ були виявлені сліди вищезгаданих інших фаз. Як результат, електрокінетичні характеристики досліджувалися лише для однофазних зразків $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x = 0 - 0,10$.

Заміщення атомів меншого розміру Hf ($r_{\text{Hf}} = 0,158$ нм) більшими атомами Tm ($r_{\text{Tm}} = 0,175$ нм) очікувано приводить до збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ (рис. 1а, крива 2), а відхилення значень $a(x)$ від лінійної залежності при $x > 0,40$ фіксує межу існування твердого розчину. Експериментальний результат обмеженої розчинності атомів Tm узгоджується з результатами термодинамічних розрахунків, зокрема, зміни значень вільної енергії ΔG $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ (рис. 1б). З рис. 1б видно, що за умови гомогенізуючого відпалу зразків за температури 1073 К розчинність атомів Tm обмежена концентрацією $x \leq 0,40$ (мінімум на залежності $\Delta G(x)$).

Уточнення кристалічної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного заміщення та зайнятості кристалографічної позиції Hf (4а) підтвердило результат [6] стосовно неупорядкованості структури HfNiSn . З іншого боку, уточнення структури також показало, що найменше значення коефіцієнта невідповідності моделі кристалічної структури та масиву брегівських відбиттів ($R_{\text{Br}} \approx 2,6\%$) отримано для моделі, в якій зайнятість позиції атомів Hf(Tm) для $x \geq 0,01$ становить 100%. Іншими словами, уведення атомів

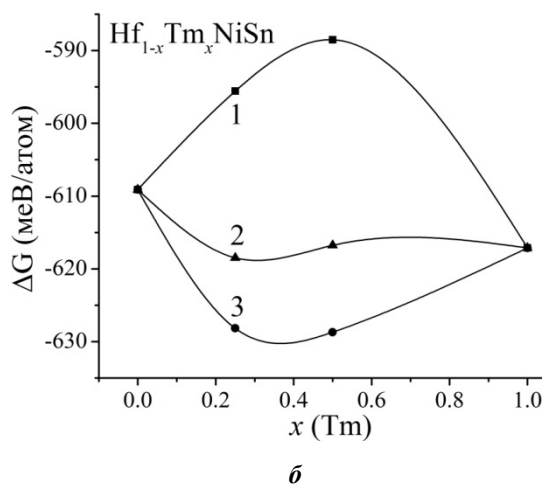


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$: 1 – розрахунок; 2 – експеримент (а) та вільної енергії ΔG (б) за різних температур: 1 – 0 К, 2 – 673 К, 3 – 1073 К (б) $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$.

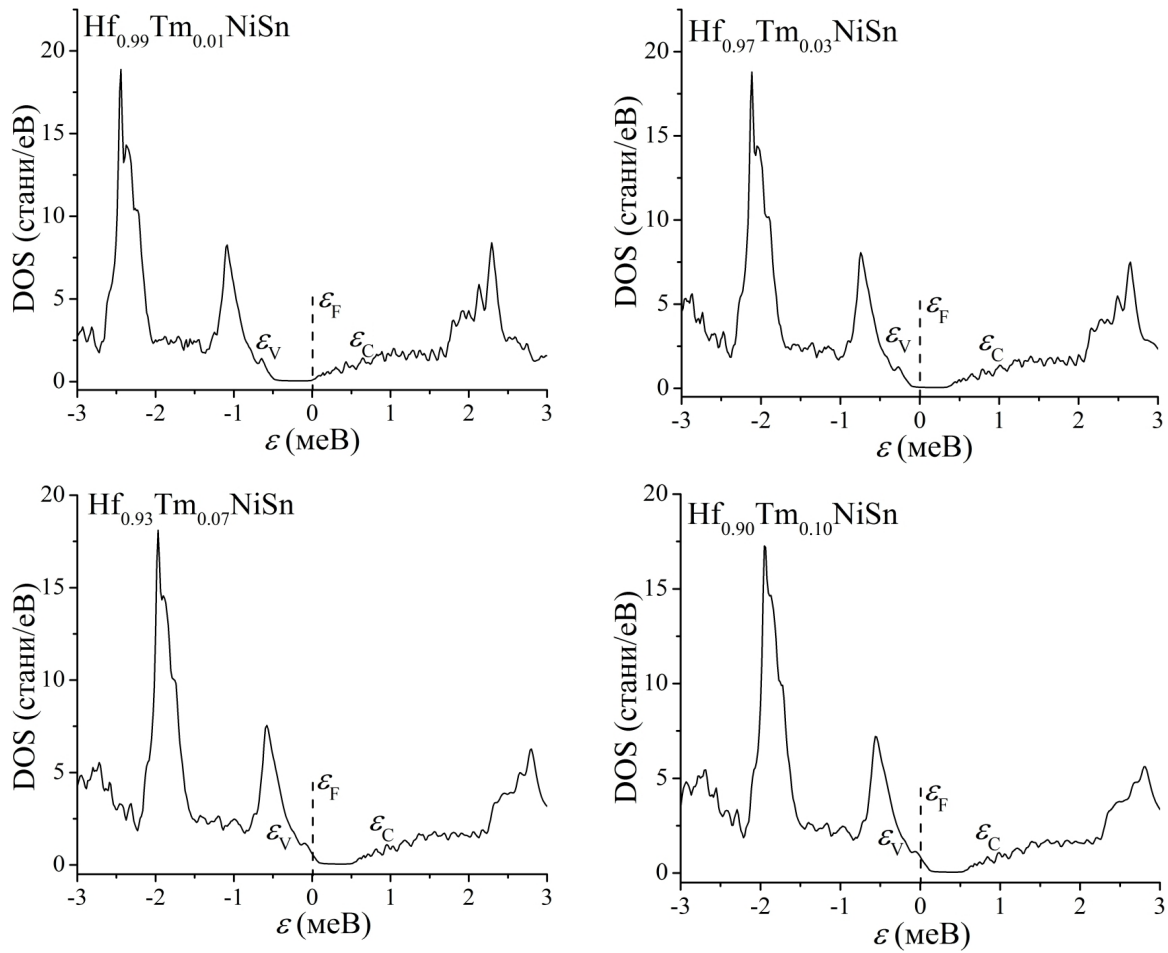


Рис. 2. Розрахунок густини електронних станів DOS для упорядкованого варіанту структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$.

Tm у структуру сполуки HfNiSn , як і у попередніх випадках $\text{Hf}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ [7, 8], упорядковує кристалічну структуру («заліковує» структурні дефекти) і атоми Ні покидають позицію $4a$ атомів Hf. Упорядкування структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ робить її термічно стійкою до температури гомогенізуючого відпалу 1073 K, створюючи передумови для отримання матеріалу зі стабільними характеристиками.

Звертаємо увагу на наявність двох лінійних ділянок на залежності $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$: $0 \leq x \leq 0,02$ та $x \geq 0,04$ (рис. 1a, вставка). Така, на перший погляд, незначна особливість у поведінці $a(x)$ є характерною для усіх раніше досліджених споріднених твердих розчинів $\text{Hf}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ [7, 8] та $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{NiSn}$ [13] і слугувала додатковим підтвердженням правильності запропонованої моделі кристалічної структури n - HfNiSn [6]. Дійсно, якщо у вихідній структурі сполуки HfNiSn позиція атомів Hf частково зайнята атомами меншого розміру Ni ($r_{\text{Ni}} = 0,124$ нм), то уведення у структуру атомів рідкісноземельного металу значно більшого розміру Tm (на $\sim 40\%$) приводить до витіснення атомів Ni на ділянці концентрацій $0 \leq x \leq 0,02$. При концентраціях домішки $x \geq 0,02$ всі атоми Ni будуть витіснені з позиції атомів Hf і має місце лише заміщення атомів Hf на Tm, у яких різниця в атомних радіусах є значно меншою. У такому разі, амплітуда зміни значень періоду елементарної комірки $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ на

ділянках $0 \leq x \leq 0,02$ та $x \geq 0,04$ буде різною; у першому випадку ця зміна буде більшою, на що вказує більший кут нахилу залежності $a(x)$, що є можливим лише при витісненні з позиції $4a$ атомів меншого розміру Ni атомами значно більшого розміру Tm.

Виходячи з припущення, що структура HfNiSn упорядкована, а домішкові атоми Tm витісняють з позиції $4a$ атоми Hf, розраховано зміну значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ (рис. 1a, крива 1). Співставлення розрахованих та експериментальних значень $a(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ демонструє відсутність структурних особливостей, пов'язаних з витісненням атомів Ni з позиції атомів Hf, оскільки вони при розрахунках не враховувалися.

Процес упорядкування кристалічної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, окрім структурних особливостей, повинен привести також до суттєвого перерозподілу густини електронних станів. Так, якщо в HfNiSn існують структурні дефекти донорної природи як результат витіснення до $\sim 1\%$ атомів Hf атомами Ni [6], то упорядкування кристалічної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ приводить до зменшення числа донорів, оскільки атоми Ni покидають позицію атомів Hf ($4a$) («заліковування» структурних дефектів донорної природи). З іншого боку, оскільки атом Tm ($4f^{13}5d^06s^2$) володіє на два $5d$ -електрони менше, ніж атом Hf, то процес заміщення атомів Hf на Tm

генерує у кристалі структурні дефекти акцепторної природи.

Таким чином, уведення у структуру сполуки HfNiSn атомів рідкісноземельного металу Tm шляхом заміщення атомів Hf ($x = 0 - 0.10$) упорядковує структуру та одночасно зменшує число дефектів донорної природи (Ni у позиції 4a) та збільшує число структурних дефектів акцепторної природи (Tm у позиції 4a), що змінить співвідношення числа дефектів донорної та акцепторної природи (ступінь компенсації) твердого розчину $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$.

III. Дослідження електронної структури $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g та кінетичних характеристик твердого розчину $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $0 \leq x \leq 0,10$, розраховано густину електронних станів (DOS) (рис. 2). Беручи до уваги результати структурних досліджень, згідно яких уведення у сполуку HfNiSn атомів Tm упорядковує її кристалічну структуру, розрахунок DOS проведено для упорядкованого варіанту структури.

При уведенні в n -HfNiSn найменших концентрацій акцепторної домішки Tm збільшиться ступінь компенсації [9], а рівень Фермі ε_F почне рухатися від зони провідності ε_C , на відстані $\sim 81,3$ меВ від якої він розташовувався [6], до середини забороненої зони ε_g (рис. 2). При концентраціях Tm, коли рівень Фермі ε_F перетне середину забороненої зони ($x \approx 0,02$) і рухається до валентної зони ε_V , яку перетне при $x \approx 0,04$, зміниться тип провідності напівпровідника, а основними носіями струму стануть дірки. Подальше легування напівпровідника p -Hf $_{1-x}$ Tm $_x$ NiSn, $x \approx 0,04$, акцепторами зменшуватиме ступінь компенсації. Окрім дрейфу рівня Фермі ε_F , викликаного зміною співвідношення числа акцепторів та донорів, зменшується також ширина забороненої зони ε_g Hf $_{1-x}$ Tm $_x$ NiSn від значень $\varepsilon_g(x = 0) \approx 514$ меВ до значень $\varepsilon_g(x = 0.10) \approx 430$ меВ.

Таким чином, результати розрахунку густини електронних станів Hf $_{1-x}$ Tm $_x$ NiSn, виконані на основі структурних досліджень, дають лише акцепторну природу генерованих у кристалі структурних дефектів. Результати досліджень кінетичних характеристик Hf $_{1-x}$ Tm $_x$ NiSn покажуть ступінь адекватності таких розрахунків реальним процесам у напівпровідниковому твердому розчині.

IV. Дослідження електрокінетичних характеристик $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$

Температурні залежності питомого опору $\ln\rho(1/T)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ для Hf $_{1-x}$ Tm $_x$ NiSn, $x = 0 - 0,10$, (рис. 3, 4) є типовими для сильнолегованих та компенсованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками, вказуючи на кілька механізмів провідності [2, 9]. Із

високотемпературних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ обчислено значення енергії активації з ε_F у зони неперервних енергій ε_1^p та енергії активації ε_1^a , яка є амплітудою модуляції зон неперервних енергій, відповідно. У свою чергу, з низькотемпературних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ – значення енергії активації стрибкової провідності ε_3^p по станах з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F , та, відповідно, значення амплітуди модуляції дрібномасштабної флуктуації ε_3^a [2, 9].

Наявність на залежностях $\ln\rho(1/T)$ для Hf $_{1-x}Tm_xNiSn$, $x \geq 0.04$, високотемпературних активаційних ділянок вказує на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні. Отриманий результат суперечить результатам розрахунків DOS (рис. 2), які прогнозували перетин рівнем Фермі ε_F валентної зони і переходом провідності діелектрик-метал [9] при $x \approx 0,04$. Для Hf $_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0,10$ активаційна ділянка на $\ln\rho(1/T)$ присутня лише за низьких температур, вказуючи на стрибковий механізм електропровідності ε_3^p по станах з енергіями, близькими до рівня Фермі ε_F . Тобто, за низьких температур рівень Фермі ε_F у Hf $_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0,10$, знаходиться за межами валентної зони.

Від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс n -HfNiSn (рис. 4б та 5) є зрозумілими і пов'язані з «ап'юріорним легуванням» [2] базового напівпровідника n -HfNiSn донорами (позиція атомів Hf до ~ 1 % зайнята атомами Ni) [6]. У свою чергу, у зразку Hf $_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01$, концентрація акцепторної домішки Tm відповідає концентрації присутніх донорів у n -HfNiSn [6] і реалізується стан, близький до повної компенсації, коли рівень Фермі ε_F мав би розташуватися біля середини ε_g . Так, додатні значення коефіцієнта термо-ерс за низьких температур (рис. 4б та 5) вказують, що концентрація генерованих акцепторів переважає число структурних дефектів донорної природи, зумовлених неупорядкованістю структури HfNiSn, а тому рівень Фермі ε_F фіксується домішковою акцепторною зоною (біля валентної зони). Однак, за $T = 380$ К знак коефіцієнта термо-ерс Hf $_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0,01$, (рис. 4б, 5) стає від'ємним: $\alpha(x = 0,01) = -3,13$ мкВК $^{-1}$. Очевидно з температурою змінюється число іонізованих донорів та акцепторів. Екстремум на залежності $\alpha(1/T)$ для зразка Hf $_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0,01$, за $T \approx 270$ К відображає перетин рівнем Фермі ε_F середини забороненої зони і дрейфом назад до зони провідності. Виходить, що у Hf $_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0,01$, концентрація донорів переважає концентрацію акцепторів, а вони мали бути однаковими. Можна припустити, що у кристалі генеруються також донори за невідомим досі механізмом.

Те, що атоми Tm, уведені у сполуку HfNiSn, приводять до генерування структурних дефектів акцепторної природи показують залежності зміни значень питомого електроопору в усьому температурному та концентраційному діапазонах (рис. 5). З характеру зміни значень питомого електроопору $\rho(x)$ Hf $_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 - 0,01$, за різних температур видно описану вище динаміку зміни кристалічної структури напівпровідника, у процесі якої одночасно зменшується число вільних

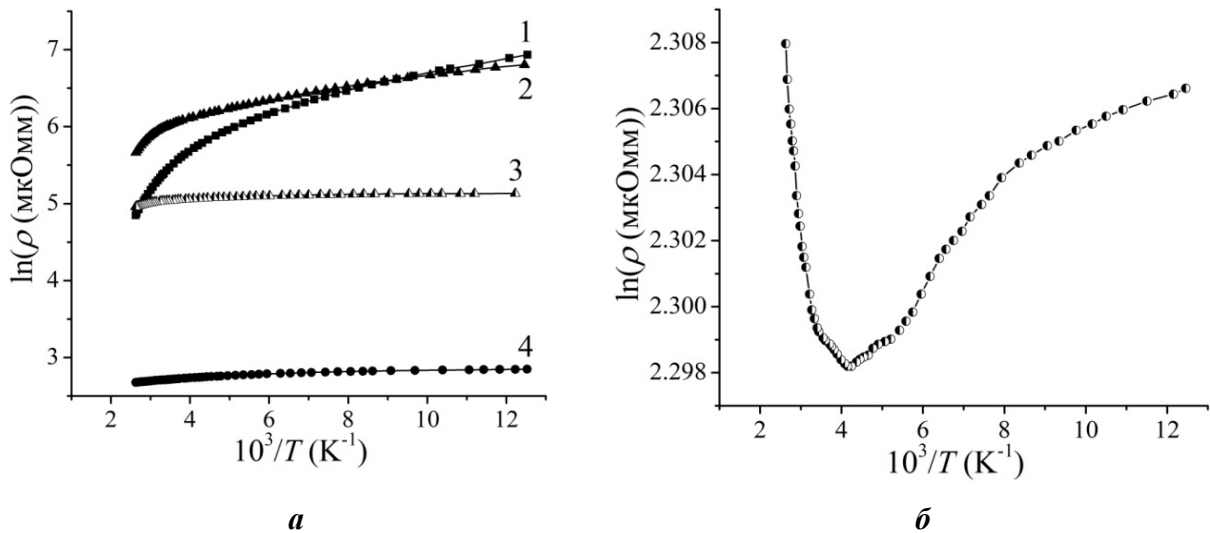


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору $\ln\rho(1/T)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$:
a – $1-x=0$, $2-x=0,01$, $3-x=0,03$, $4-x=0,07$; **б** – $x=0,10$.

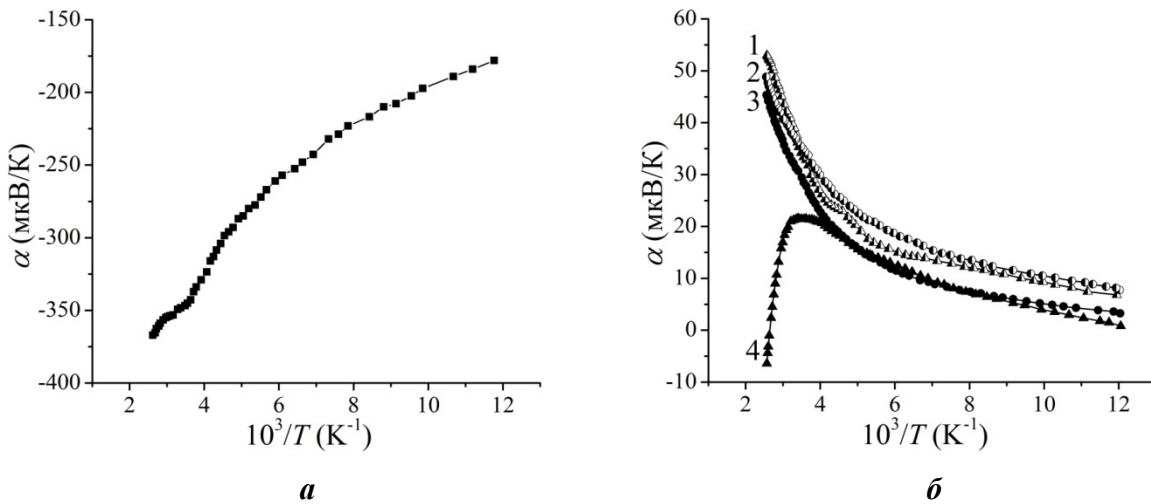


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$:
a – $x=0$; **б** – $1-x=0,10$, $2-x=0,07$, $3-x=0,03$, $4-x=0,01$.

електронів за двома механізмами: (1) – зменшення числа донорів, коли атоми Ni покидають позицію 4a атомів Hf («заліковування» дефектів донорної природи [6]) та (2) – виморожування вільних електронів в акцепторну зону, генеровану при зайнятті атомами Tm позиції атомів Hf. Так, введення найменшої концентрації Tm ($x=0,01$) за температури 80 К супроводжується зменшенням значень питомого електроопору від $\rho(x=0)=1029,1$ мкОм·м до $\rho(x=0,01)=902,32$ мкОм·м та $\rho(x=0,03)=169,31$ мкОм·м.

Якби концентрація уведених акцепторів була меншою, або концентрація вільних електронів була більшою, ми спостерігали би ріст значень $\rho(x)$ через зменшення числа вільних електронів у напівпровіднику *n*-типу при легуванні акцепторами. Однак, при введенні найменшої в експерименті концентрації атомів Tm отримуємо напівпровідник діркового типу провідності. У свою чергу, максимум на залежності $\rho(x)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x \geq 0,01$, за температур $T \geq 160$ К (рис. 5) показує, що рівень Фермі ε_F дрейфує до середини забороненої зони ε_g ,

що супроводжується збільшенням числа вільних електронів за невідомим досі механізмом, що змінює ступінь компенсації напівпровідника.

Для випадків $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x=0,02-0,10$, додатні значення коефіцієнта термо-ерс за низьких температур вказують, що концентрація генерованих дефектів акцепторної природи є більшою, ніж донорних, а рівень Фермі ε_F фіксується домішковою акцепторною зоною. Доказом того, що ε_F рухається у напрямі валентної зони $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ при збільшенні концентрації атомів Tm, є поведінка залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(x)$ (рис. 5). Так, значення коефіцієнта термо-ерс при 80 К змінюються від значень $\alpha(x=0)=-178,1$ мкВК⁻¹ до $\alpha(x=0,01)=0,82$ мкВК⁻¹ та $\alpha(x=0,03)=6,82$ мкВК⁻¹, що вказує на зміну типу основних носіїв струму від електронів, при $x=0$, до дірок, при $x \geq 0,01$. Тепер високотемпературна активаційна ділянка на залежностях $\ln\rho(1/T)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x=0,02-0,10$ (рис. 3) є проявом термічного закиду дірок з рівня Фермі ε_F , що фіксується акцепторною зоною, у валентну зону, збільшуючи число вільних дірок.

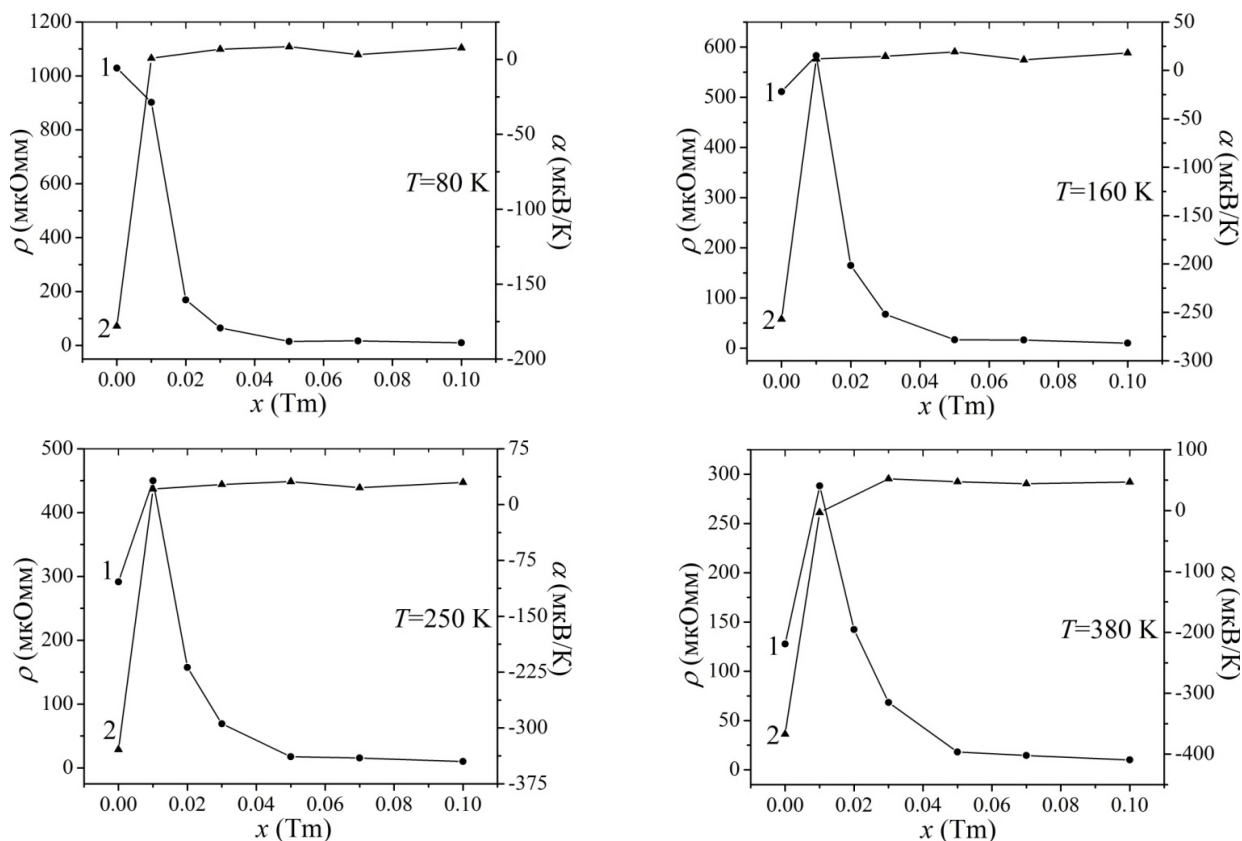


Рис. 5. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x)$ (1) та коефіцієнта термо-ерса $\alpha(x)$ (2) $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ за різних температур.

Натомість, металічний хід залежності $\ln\rho(1/T)$ за високих температур та додатні значення коефіцієнта термо-ерса для $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, $x = 0,10$, вказують, що рівень Фермі ε_F перетнув валентну зону: відбувся перехід провідності діелектрик-метал [9]. Однак, за $T < 250$ K стрибковий механізм електропровідності вказує на вихід рівня Фермі ε_F із валентної зони у заборонену зону, що є можливим лише за умови появи донорів за невідомим механізмом, які компенсують наявні у кристалі акцептори.

Таким чином, аналіз характеру зміни значень температурних та концентраційних залежностей питомого опору та коефіцієнта термо-ерса $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ вказує на наявність складного механізму генерування структурних дефектів як акцепторної природи при зайнятті атомами Tm позиції 4a атомів Hf, так і донорної природи за невідомим механізмом.

Проведемо тепер аналіз зміни значень енергетичних характеристик $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, отриманих з температурних залежностей питомого опору $\ln\rho(1/T)$ (рис. 3) та коефіцієнта термо-ерса $\alpha(1/T)$ (рис. 4). З рис. 6a видно, що в $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ при збільшенні концентрації акцепторів зменшуються значення енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ від значення 81,3 меВ (для $x = 0$) до нуля ($x = 0,10$). Зазначимо, що значення енергії $\varepsilon_1^p(x)$ для напівпровідника $n\text{-HfNiSn}$ відображає енергетичну щілину між положенням рівня Фермі ε_F та краєм зони провідності, а в $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ для найменшої концентрації Tm і усіх подальших відображає енергетичну щілину між рівнем Фермі ε_F та валентною зоною.

Нами обчислено швидкості дрейфу рівня Фермі

ε_F до валентної зони на ділянках концентрацій $x = 0 - 0,03$ та $x = 0,03 - 0,10$. Виявилось, що на ділянці $x = 0 - 0,03$ швидкість дрейфу становить $\Delta\varepsilon_F/\Delta x = 22,6$ меВ/%Tm, а на ділянці $x = 0,03 - 0,10 - \Delta\varepsilon_F/\Delta x = 2,3$ меВ/%Tm. Виникає запитання, що є причиною суттєвої відмінності швидкості руху рівня Фермі до валентної зони при збільшенні концентрації атомів Tm? Окрім того, у досліджених зразках концентрація акцепторної домішки Tm збільшувалася за лінійним законом, що зумовлює збільшення концентрації структурних дефектів акцепторної природи за таким же законом. У такому разі, чому трафік рівня Фермі ε_F при його дрейфі до валентної зони не є лінійним? Що «тормозить» такий рух, причому чим більшою є концентрація уведених акцепторів тим швидкість руху рівня Фермі ε_F є меншою? З основ фізики напівпровідників відомо, що це можливе за умови генерування донорів за невідомим механізмом, концентрація яких наростає при збільшенні вмісту Tm.

Далі, якщо порівняти швидкість руху рівня Фермі ε_F до валентної зони, отриману з розрахунків DOS для упорядкованого варіанту структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ (рис. 2), коли генеруються лише дефекти акцепторної природи, з результатами експериментальних досліджень (рис. 6a), то в експерименті вона менша у $\sim 2,5$ рази. Оскільки положення рівня Фермі ε_F відображає співвідношення у напівпровіднику донорів та акцепторів (ступінь компенсації), то знову напрошується висновок про наявність у твердому розчині $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ донорів невідомого походження.

З іншого боку, якщо у кристалі одночасно генеруються з різною швидкістю структурні дефекти донорної та акцепторної природи, що приводить до зміни ступеню компенсації напівпровідника, то це повинно знайти своє відображення у зміні амплітуди модуляції $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ зон неперервних енергій сильнолегованого та компенсованого напівпровідника [2, 9]. Причому зміна значень $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ повинна змінюватися за законом, який відображає співвідношення в напівпровіднику іонізованих акцепторів та донорів. Можемо бачити (рис. 6б), що у випадку n -HfNiSn амплітуда модуляції становить $\varepsilon_1^{\alpha}(x=0) = 50,9$ меВ. Уведення у напівпровідник електронного типу провідності найменшої концентрації домішки Tm ($x = 0,01$) приводить до стрімкого збільшення ступеню компенсації, на що вказує значення амплітуди модуляції $\varepsilon_1^{\alpha}(x=0,01) = 80,5$ меВ, а дірки стають основними носіями струму.

Легування тепер напівпровідника p -Hf_{1-x}Tm_xNiSn, $x = 0,01$, акцепторною домішкою Tm зменшує ступінь компенсації, тобто число іонізованих акцепторів набагато переважає концентрацію донорів, що знаходить своє відображення у зменшенні значень амплітуди модуляції до $\varepsilon_1^{\alpha}(x=0,03) = 23,1$ меВ, а на залежності $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ виникає

максимум. Зрозуміло, що подальше легування напівпровідника діркового типу провідності акцепторною домішкою буде лише зменшувати ступінь компенсації, а значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій також будуть зменшуватися (рис. 6б). Оскільки у напівпровіднику p -Hf_{1-x}Tm_xNiSn, де дірки є основними носіями струму, концентрація акцепторів наростає за лінійним законом, то логічно очікувати такого ж зменшення значень $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$. Однак, зміна значень залежності $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ (рис. 6б) для випадків $x > 0,01$ нагадує зміну значень $\varepsilon_1^{\beta}(x)$ (рис. 6а), що також свідчить про одночасне генерування у кристалі акцепторів та донорів за невідомим механізмом.

Характер зміни значень енергії активації стрибкової провідності $\varepsilon_3^{\beta}(x)$ та енергії активації $\varepsilon_3^{\alpha}(x)$ Hf_{1-x}Tm_xNiSn (рис. 6) також вказують на генерування у кристалі дефектів донорної природи. Дійсно, монотонне збільшення числа дефектів акцепторної природи у напівпровіднику діркового типу провідності повинно привести до зменшення значень енергії активації стрибкової провідності $\varepsilon_3^{\beta}(x)$ за таким же законом, оскільки зменшиться радіус локалізації електрона. Однак, як видно з рис. 6а, швидкість зменшення значень $\varepsilon_3^{\beta}(x)$ є різною на ділянках $x = 0 - 0,03$ та при $x > 0,03$. Така поведінка

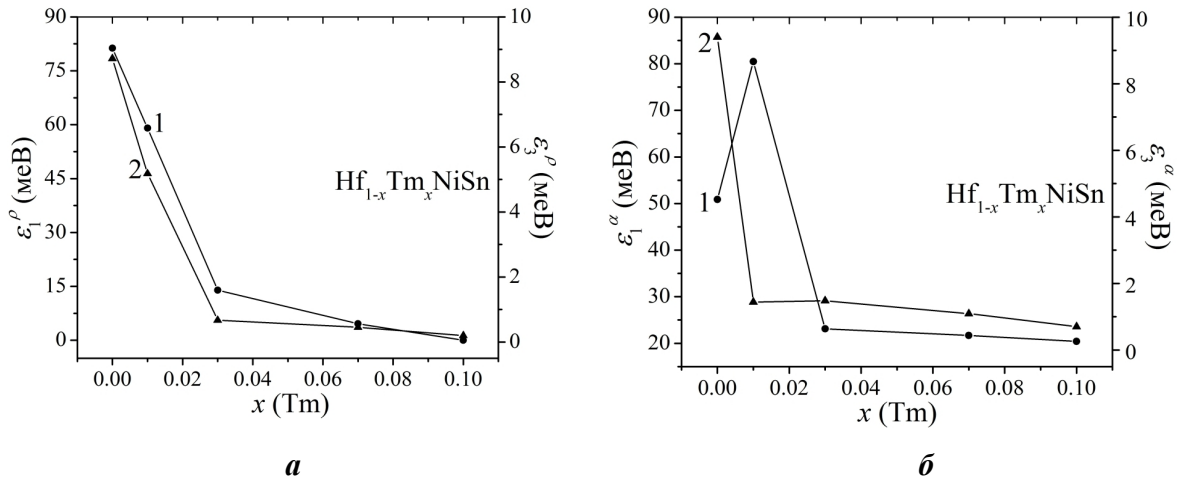


Рис. 6. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^{\beta}(x)$ (1) і $\varepsilon_3^{\beta}(x)$ (2) (а) та $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ (1) і $\varepsilon_3^{\alpha}(x)$ (2) (б) Hf_{1-x}Tm_xNiSn.

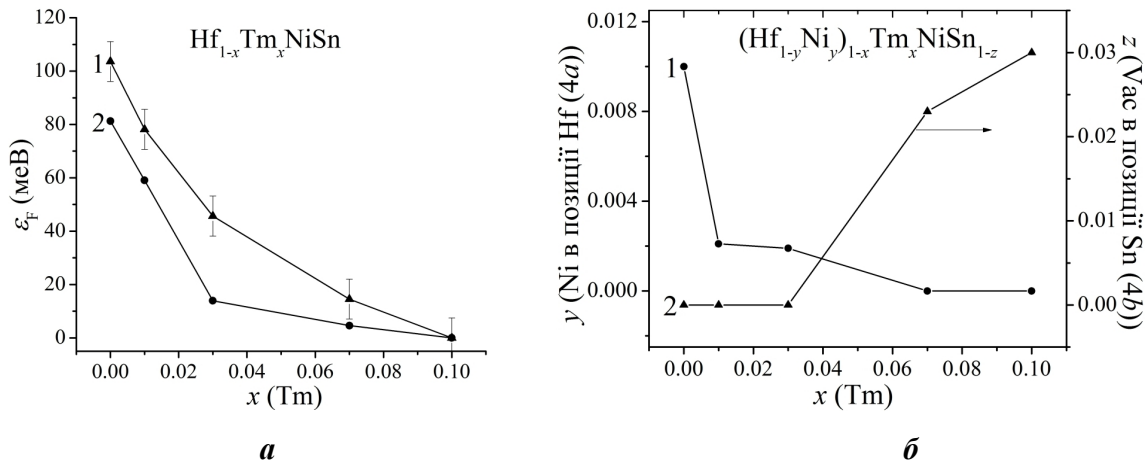


Рис. 7. Розрахована (1) і експериментально отримана (2) глибина залягання рівня Фермі $\varepsilon_F(x)$ (а) та динаміка зміни концентрації атомів Ni у позиції Hf (1) та вакансій у позиції Sn (2) (б) Hf_{1-x}Tm_xNiSn.

енергії активації $\varepsilon_3^p(x)$ є можливою лише за умови появи донорів, які «тормозять» зменшення радіусу локалізації електрона та швидкість зменшення довжини стрибка [9]. Характер зміни значень амплітуди модуляції дрібномасштабної флуктуації $\varepsilon_3^a(x)$ (рис. 6б) подібний до такого для $\varepsilon_3^p(x)$ (рис. 6а), що можливе лише за умови генерування у напівпровідниковому твердому розчині $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, поряд з акцепторами, донорів, що змінює ступінь компенсації.

Таким чином, результати кінетичних досліджень $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ вказують на складний механізм одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які не були ідентифіковані структурними дослідженнями, оскільки їхня концентрація лежить за межами точності рентгенівських методів.

V. Уточнення кристалічної та електронної структур $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$

Оскільки до кінця незрозумілий механізм генерування дефектів різної природи у реальному кристалі $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, вирішимо зворотню задачу. Відомо, що для розрахунку енергії електрона у

першій зоні Бріллюена необхідно знати просторове розташування атомів (або їхню відсутність – вакансії) у вузлах елементарної комірки. З іншого боку, найменші зміни структури кристалу змінюють його локальну симетрію та густину електронних станів. У такому разі *адекватність* результатів розрахунку розподілу густини електронних станів DOS та результатів експериментальних досліджень *за замовчуванням* передбачає, що модель структури речовини у повній мірі відображає просторове розташування атомів у кристалі. А тому результати розрахунку електронної структури у співставленні з результатами досліджень фізичних властивостей дають можливість отримати інформацію про реальну структуру кристалу, недоступну при використанні рентгенівських методів.

Використовуючи прив'язку до числових значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ε_F на край валентної зони $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ шукали ступінь компенсації (співвідношення структурних дефектів акцепторної та донорної природи), яка забезпечить експериментально встановлену швидкість руху рівня Фермі ε_F , показано на рис. 7а, крива 2.

Розрахунки DOS проведені для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості усіх

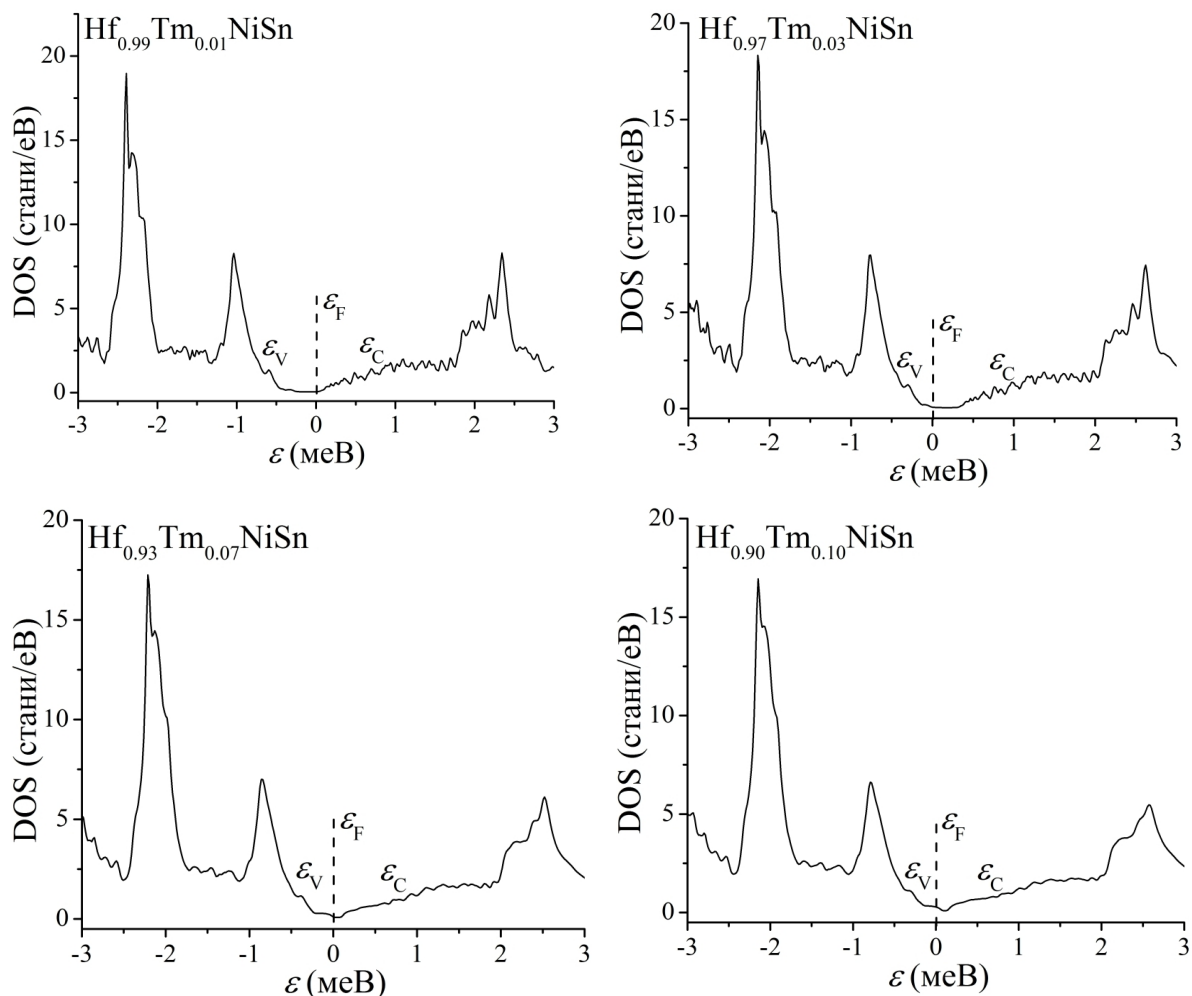


Рис. 8. Розрахунок густини електронних станів DOS з урахуванням зміни концентрації атомів Ni у позиції Hf та вакансій у позиції Sn $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$.

кристалографічних позицій $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ власними або чужими атомами. Виявилось, що найбільш прийнятним є варіант просторового розташування атомів в упорядкованій, однак сильно деформованій кристалічній структурі, в якій відбулися наступні зміни:

а) генерування у кристалографічній позиції 4a структурних дефектів акцепторної природи при заміщенні атомів Hf на атоми Tm, а формула має вигляд $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$;

б) упорядкування кристалічної структури приводить до зменшення числа структурних дефектів донорної природи (y), оскільки атоми Ni покидають позицію атомів Hf (4a), а формула твердого розчину набере вигляду $(\text{Hf}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$;

в) поява та збільшення числа вакансій (z) у позиції атомів Sn (4b), а тому остаточний варіант формули твердого розчину має вигляд $(\text{Hf}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}_{1-z}$.

Динаміка зміни концентрації вакансій у позиції 4b атомів Sn у $(\text{Hf}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}_{1-z}$ зображена на рис. 7б. Розрахована на цій основі динаміка руху рівня Фермі ε_F у напрямі валентної зони показана на рис. 7а, крива 1, яка є близькою до такої, отриманої з високотемпературних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ (рис. 3). З іншого боку, враховуючи значний атомний радіус атомів Sn ($r_{\text{Sn}} = 0,162$ нм), поява вакансій у позиції 4b атомів Sn приведе до суттєвої деформації кристалічної ґратки $(\text{Hf}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}_{1-z}$ і, як наслідок, при певних концентраціях домішкових атомів Tm ($x > 0,40$) порушиться стабільність структури через її сильну деформацію, що пояснює обмежену розчинність Tm, отриману як експериментальними дослідженнями (рис. 1а), так і прогнозовану розрахунками зміни значень вільної енергії ΔG $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ (рис. 1б).

На основі отриманих знань про механізми генерування структурних дефектів у напівпровідниковому твердому розчині $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$, що визначають його електронну структуру, проведено розрахунок густини електронних станів DOS (рис. 8).

Показана на рис. 8 модель електронної структури $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ адекватно відображає наявну у напівпровідниковому твердому розчині ступінь компенсації. Як можна бачити, рівень Фермі ε_F повільно дрейфує у напрямі валентної зони, що спричинено одночасним генеруванням у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, причому, як видно з рис. 7б, швидкість генерування донорів (нахил кривої 2) наростає при збільшенні концентрації уведених атомів Tm.

На рис. 9 приведено, на нашу думку, найбільш переконливий результат, який підтверджує висновок про генерування у кристалі структурних дефектів донорної природи у результаті виникнення вакансій у позиції 4b атомів Sn. Було проведено розрахунок зміни значень густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ як для упорядкованого варіанту структури, так і з урахуванням зміни концентрації атомів Ni у позиції 4a атомів Hf та вакансій у позиції 4b атомів Sn (рис. 9). Можемо бачити, що для упорядкованого варіанту структури (рис. 9, крива 1)

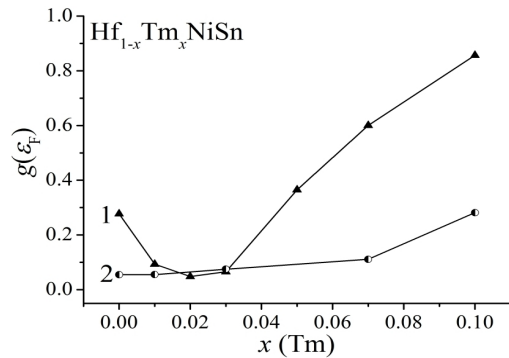


Рис. 9. Розрахунок зміни значень густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$: 1 – для упорядкованого варіанту структури; 2 – з урахуванням зміни концентрації атомів Ni у позиції Hf та вакансій у позиції Sn.

мінімум на залежності $g(\varepsilon_F)$ пов'язаний з дрейфом рівня Фермі ε_F від краю зони провідності до середини забороненої зони, яку перетне при $x \approx 0,02$, а за концентрацій $x \geq 0,04$ рівень Фермі знайде у валентну зону.

Однак, якщо при розрахунку DOS врахувати зміни концентрації атомів Ni у позиції Hf та вакансій у позиції Sn, то зміна значень густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ практично абсолютно співпадає з результатами експериментальних досліджень. Дійсно, як можна бачити з рис. 9, крива 2, густина станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ незначно змінюється на ділянці концентрацій $x = 0 - 0,07$, поки рівень Фермі ε_F знаходиться у забороненій зоні. І лише при перетині рівнем Фермі ε_F краю валентної зони за $x = 0,10$ має місце збільшення значень $g(\varepsilon_F)$, що узгоджується з основними поняттями фізики напівпровідників.

Таким чином, у результаті комплексного дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ встановлено природу механізмів генерування структурних дефектів, що супроводжується зміною ступеню компенсації напівпровідника та ширини забороненої зони, суть яких в одночасному зменшенні та ліквідації структурних дефектів донорної природи у результаті витіснення $\sim 1\%$ атомів Ni з позиції Hf (4a), генерування структурних дефектів акцепторної природи при заміщенні атомів Hf у позиції 4a атомами Tm та генерування дефектів донорної природи у вигляді вакансій у позиції атомів Sn (4b).

Робота виконана у рамках грантів НАН і МОН України, № 0113U007687 і № 0114U005464.

Ромака Л.П. - к.х.н., доцент, провідний науковий співробітник;
Крайовський В.Я. - к.т.н., доцент, проректор Національного університету "Львівська політехніка";
Ромака В.В. - к.х.н., докторант;
Рогль П.-Ф. (Rogl Peter-Franz) - доктор фізики, професор Інституту фізичної хімії;
Стадник Ю.В. - к.х.н., провідний науковий співробітник;

Горинь А.М. - к.х.н., старший науковий співробітник.

- [1] В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський, Ю.В. Стадник, Станіди рідкісноземельних та перехідних металів (Львівська політехніка, Львів, 2015).
- [2] В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник, Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування (Львівська політехніка, Львів, 2011).
- [3] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner, Phys. Rev. B 59(13), 8615 (1999).
- [4] S.R. Culp, S.J. Poon, N. Hickman, T.M. Tritt, J. Blumm, Appl. Phys. Letters 88(16), 042106 (2006).
- [5] G.S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis, MRS Bulletin 31(3), 199 (2006).
- [6] V.V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, V. Krayovsky, Intermetallics 35, 45 (2013).
- [7] V.A. Romaka, P. Rogl, V.V. Romaka, D. Kaczorowski, Yu.V. Stadnyk, R.O. Korh, V.Yu Krajovskii. and T.M. Kovbasyuk, Semiconductors 49(3), 290 (2014).
- [8] Термoeлектрика (у друці)
- [9] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников (Наука, Москва, 1979).
- [10] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 378-381, 118 (2001).
- [11] M. Schrueter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G. Reddy, Phys. Rev. 52, 188 (1995).
- [12] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated electronic properties of metals (Pergamon Press, NY, 1978).
- [13] V.A. Romaka, D. Fruchart, E.K. Hlil, R.E. Gladyshevskii, D. Gignoux, V.V. Romaka, B.S. Kuzhel, and R.V. Krayvskii, Semiconductors 44(3), 293 (2010).
- [14] V.A. Romaka, Yu.V. Stadnyk, V.V. Romaka, D. Fruchart, Yu.K. Gorelenko, V.F. Chekurin and A.M. Horyn, Semiconductors 41(9), 1041 (2007).

L.P. Romaka¹, V.V. Romaka², V.Ya. Krayovskyy², Yu.V. Stadnyk¹,
P.-F. Rogl³, A.M. Horyn¹

Investigation of Crystal and Electronic Structures Features of $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ Semiconductor Solid Solution

¹Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine,
e-mail: romakal@franko.lviv.ua;

²National University "Lvivska Politechnika", 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine;

³Universität Wien, 42, Währinger Str., Wien, A-1090, Österreich;

The features of structural, energy state and electrokinetic characteristics were investigated for $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$ solid solution in the range: $T = 80 - 400$ K, $x = 0 - 0.40$. It was confirmed partly disorder crystal structure of HfNiSn compound as a result of occupation in the $4a$ crystallographic site of Hf ($5d^26s^2$) atoms by Ni ($3d^84s^2$) ones up to ~ 1 % that generates in the crystal structural defects of donor nature. It was shown that introduction of Tm atoms ordered crystal structure ("healing" of structural defects). It was established mechanisms of simultaneous generation of structural defects as acceptors by substitution of Hf ($5d^26s^2$) by Tm ($4f^35d^06s^2$) atoms, and the donor nature defects as a result of the appearance of vacancies in the Sn ($4b$) atoms sites, which determines the mechanisms of conductivity for $\text{Hf}_{1-x}\text{Tm}_x\text{NiSn}$.

Keywords: crystal and electronic structures, conductivity, thermopower coefficient.

В.В. Мокляк, Л.З. Збіглей

Методи отримання катодних матеріалів літєвих джерел струму на основі нанодисперсних фторидів заліза

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36, 03680, МСП, Київ-142, Україна, myvmcv@gmail.com*

В огляді проведено аналіз і класифікацію сучасних методів отримання нанодисперсних фторидів заліза і композитів на їх основі з підвищеними електропровідними характеристиками, результати їх апробації в літєвих джерелах струму, а також узагальнення літературних даних щодо вибору найбільш універсальних методів для отримання безводних форм фторидів заліза, що дозволяє розкрити взаємозв'язок між умовами синтезу та структурними, магнітними і морфологічними характеристиками наносистем, і таким чином відкриває можливості для отримання функціональних матеріалів з наперед заданими, адаптованими для застосування в певній галузі властивостями.

Ключові слова: нанодисперсний фторид заліза, наноккомпозит, синтез, дегідратація, пірогідроліз, літєві джерела струму.

Стаття поступила до редакції ; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Пік активності детальних досліджень фторидів металів припадає на 1970-х і 1980-х роки, що було зумовлено початком їх масового використання у металургії в трьох основних напрямках: отримання металів із фторидів, отримання металів із руд у вигляді фторидів та розділення металів в рудах внаслідок різної розчинності їх фторидів. Протягом останнього десятиліття знову спостерігається активізація фундаментальних досліджень в даному напрямку [1], що пов'язано із широким спектром потенційного практичного застосування неорганічних фторидів з частинками нанометричних розмірів: фотоніка [2-4], каталіз [5-7], трибологія [8], наномедицина [9], зберігання газу [10] та перетворення електричної енергії [11]. Фториди заліза високого ступеня чистоти широко використовуються для виробництва оптичних матеріалів [12-14], в якості каталізатора при органічному синтезі та є одними із найбільш перспективних матеріалів для катодів літій-йонних джерел струму (ЛДС) завдяки реакціям інтеркаляції і конверсії [11]. Трифторид заліза розглядають в якості одного із основних конкурентів домінуючого на ринку катодного матеріалу на основі LiCoO_2 , що пов'язано з стабільністю його кристалічної структури, високою напругою відкритого кола (до 4 В відносно Li^+/Li) при відносно невеликій молярній масі [15-18]. Максимальна теоретична

питома ємність позитивного електрода на основі трифториду заліза становить 712 А·год/кг ($3e^-$) [11]. Проте існує ряд проблем, які перешкоджають подальшій їх індустріалізації як катодних матеріалів. По-перше, фторид заліза є діелектриком з шириною забороненої зони 4,48 еВ, що зумовлює низькі значення його електропровідності [19, 20]. Застосування наноструктурованих матеріалів і наноккомпозитів із струмопровідними добавками дозволяє оптимізувати процеси переносу заряду в катоді внаслідок збільшення області контакту з електролітом та зменшення величин електронного і йонного пробігу в межах частинки [21-23] і, таким чином, частково вирішує дану проблему. Однак, для отримання фторидів заліза з частинками нанометричних розмірів застосовуються в основному рідкофазні методи синтезу [24, 25], в результаті чого утворюються гідратовані продукти термічне обезводнювання яких з високою ймовірністю супроводжується їх пірогідролізом з утворенням фази гематиту [26]. Таким чином, постає наступна проблема – вибір відповідного методу та пошук технологічних умов отримання фторидів заліза заданого ступеню гідратації. Незважаючи на актуальність даної проблематики, процес дегідратації кристалогідратів фторидів заліза залишається порівняно мало дослідженим, а в літературних джерелах наводяться суперечливі дані стосовно температурних режимів отримання безводних форм фторидів заліза. При цьому важливими залишаються питання отримання

мання монофазних продуктів синтезу, формування нанокompatитів із струмопровідними добавками, особливостей кристалічної і магнітної мікроструктури матеріалів та їх морфології.

Метою даної роботи є аналіз і систематизація сучасних методів отримання нанодисперсних фторидів заліза і композитів на їх основі з підвищеними електропровідними характеристиками для подальшого застосування в літєвих джерелах струму, а також узагальнення літературних даних щодо вибору найбільш універсальних методів для отримання безводних форм фторидів заліза, що відкрис можливість здійснювати синтез матеріалів з наперед заданими структурно-фазовими та морфологічними характеристиками, адаптованими до використання в певній галузі, зокрема, в технології літєвих джерел струму.

I. Метод хімічного осадження

Метод хімічного осадження неорганічних фторидів з розчинів є надзвичайно простим, дешевим та достатньо ефективним способом отримання нанодисперсних фторидів заліза [27-29]. Плавикова кислота є найбільш поширеним джерелом йонів фтору у водній основі. Вибір реагента фторування впливає на фазовий склад продуктів і морфологію частинок. Цей метод переважно використовують для осадження кристалогідратів фторидів заліза з суміші водних розчинів відповідних солей з наступним термічним розкладом гідратованих продуктів реакції, що істотно позначається на властивостях синтезованих наночастинок. В процесі дегідратації видалені молекули води і OH-групи з великою ймовірністю зумовлюють перебіг реакції пірогідролізу фторидів внаслідок чого в кінцевому продукті можуть бути присутні домішки відповідних оксидів. Для запобігання перебігу реакції пірогідролізу застосовують термоіндукований розклад кристалогідратів фторидів заліза в інертній атмосфері.

В переважній більшості робіт для контрольованого синтезу наночастинок фторидів заліза методом хімічного осадження в якості прекурсорів використовують водні розчини нітратів та хлоридів заліза. Зокрема, авторами [30] повідомлялося про спосіб приготування аморфного α - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ лужним осадженням з водного розчину FeCl_3 . Формування α - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ є можливим за температур нижче 50°C [31]. Однак, α -форма є нестійкою і переходить в β -форму протягом декількох днів навіть при кімнатній температурі. Раніше в роботі [32] вказувалося, що реакція порошкоподібного заліза з водним розчином суміші HF і HNO_3 також може використовуватись для формування β -форми кристалогідрату трифториду заліза. Авторами [33] в результаті осадження згідно реакції $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та подальшого випарювання розчину при 80°C також отримано β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, а) із частками розміром 3-10 мкм неправильної форми. В даному експерименті в якості вихідного прекурсор використано оксид заліза, що пов'язано з його стабільністю на

повітрі, а також доброю розчинністю при рН реакційного середовища нижче 2. Після дегідратації в результаті фазового переходу β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeF}_3$ в кінцевому продукті формуються частки тетрагональної та кубічної форм розміром 1-3 мкм (рис. 1, б).

Авторами [34-36] більш детально досліджено про-

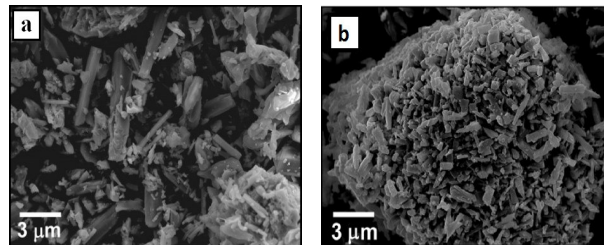


Рис. 1. Мікроскопічні зображення синтезованого β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а) та отриманого в результаті дегідратації FeF_3 (б) [33].

цес зародкоутворення та ріст кристалів β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в суміші HF і HNO_3 при різних температурах реакційного середовища (30 , 40 і 50°C). Аналіз росту передбачає умови, за яких кристалічний блок є нейтральним $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ комплексом, а швидкість росту кристалів визначається швидкістю дисоціації однієї молекули води від внутрішньої гідратаційної сфери до окремої позиції в структурі. Темпи росту β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в даних розчинах становлять близько 10^{-12} - 10^{-11} м/с в температурному діапазоні 30 - 50°C . Енергія активації росту кристалів становить 61 кДж/моль.

Тонкі плівки FeF_3 та FeF_2 отримано авторами [37, 38] в результаті лазерного осадження на підкладки з нержавіючої сталі. Утворення певної структури FeF_3 чи FeF_2 залежить від температури підкладки на яку здійснюється осадження. При температурі підкладки 600°C формується однофазна плівка з кристалічною структурою FeF_2 (рис. 2, а), тоді як при -50°C – утворюється плівка FeF_3 (рис. 2, б). Дані фториди використовувались в якості катодних матеріалів для ЛДС. Розрядна ємність плівки FeF_2 становила близько 900 А·год/кг, а FeF_3 – 500 А·год/кг в діапазоні напруг $1,0$ - $4,5$ В.

Основним недоліком методу хімічного осадження

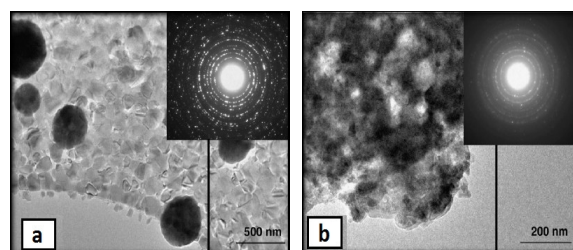


Рис. 2. Мікрофотографії тонких плівок фторидів заліза на підкладках з нержавіючої сталі [37]: FeF_2 – (а) та FeF_3 – (б).

є неконтрольований ріст кристалітів в процесі перебігу хімічних реакцій, внаслідок чого проблематичною є задача передбачення розмірів утворених частинок синтезованого матеріалу та його морфо-

логічних властивостей, і, відповідно, неможливо здійснювати ціленапрямлений синтез матеріалів.

II. Сольвотермальний синтез

В основі сольвотермального методу лежить висока розчинність великої кількості неорганічних речовин при підвищених температурі та тиску і можливість наступної кристалізації розчиненого матеріалу з рідкої фази. Висока температура сольванту відіграє важливу роль у трансформації матеріалу прекурсору, оскільки при цьому створюється підвищений парціальний тиск парів. До того ж при високій температурі змінюються властивості самих реагентів (розчинність, швидкість дифузії, реакційна здатність). Метод реалізується нагріванням суміші реагентів у відповідному розчиннику в автоклаві. Розчинники відіграють роль стабілізаторів поверхні частинок і запобігання їх росту та агломерації. Ріст часток в ході сольвотермального синтезу може контролюватися додаванням поверхнево-активних речовин (ПАР). Сольвотермальний процес передбачає перебіг фазового переходу на межі розділу тверде тіло / розчин і формування нової фази в процесі синтезу.

Сольвотермальні методи не завдають великої шкоди навколишньому середовищу, оскільки не вимагають використання токсичних органічних розчинників [39]. Для отримання матеріалів високої якості, можна оптимізувати умови реакції, включаючи температуру реакції, значення рН, концентрацію компонентів (у тому числі ПАР). Як правило, для реалізації гідротермального синтезу використовують металеві автоклави, які забезпечують встановлення технологічних умов, що необхідні для перебігу відповідних реакцій.

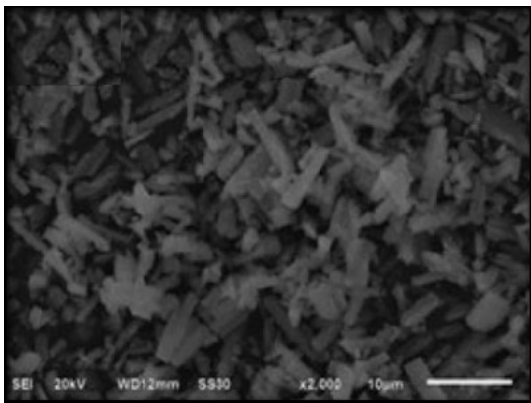


Рис. 3. Мікрофотографія FeF_3 отриманого сольвотермальним методом в роботі [40].

На рис. 3 приведено мікроскопічне зображення часток безводної форми трифториду заліза отриманого в результаті фторування хлориду заліза плавиковою кислотою в умовах сольвотермального синтезу [40]. Розміри утворених структурних блоків в даному випадку становлять 1-5 мкм. Авторами також проводились електрохімічні дослідження

отриманого матеріалу в діапазоні напруг 2,0-4,5 В. FeF_3 в якості катодного матеріалу ЛДС в режимі 0,1 С на першому і 50 циклах показав питому ємність відповідно 118 і 67 А·год/кг з ефективністю 57%. При струмі 0,5 С його розрядна ємність на першому і 50 циклах становить 91 і 38 А·год/кг, відповідно, з ефективністю тільки 42%, що вказує на малу стабільність циклювання, яку автори пов'язують з його низькою

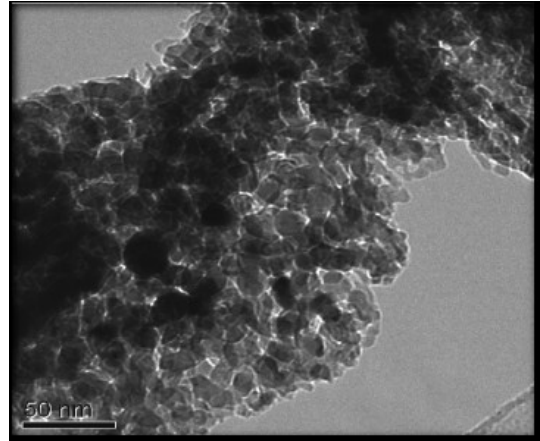


Рис. 4. ТЕМ зображення FeF_3 синтезованого сольвотермальним методом [41].

провідністю.

Рядом авторів повідомлялося про сольвотермальний синтез за участі ПАР. Зокрема, в роботі [41] з суміші водного розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ і розчину NH_4HF_2 з використанням лінолевої кислоти в якості ПАР сольвотермальним методом протягом 6 год при 120°C отримано FeF_3 з розмірами часток 10-20 нм (рис. 4).

Фториди заліза з різною структурою та вмістом гідратаційної води отримано авторами [24] в результаті фторування плавиковою кислотою нонагідрату нітрату заліза. В даній роботі вивчався процес оствальдівського дозрівання структури $\text{Fe}_{1,9}\text{F}_{4,75}\cdot 0,95\text{H}_2\text{O}$ і розроблено технологічну схему для отримання пористих мікросфер фази $\text{FeF}_3\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5) розміром ~ 1 мкм (рис. 6 g, h). На основі синтезованого матеріалу сформовано тестові комірки ЛДС, які в діапазоні напруг 1,7-4,5 В продемонстрували початкову розрядну питому ємність 210, 165, 124, 100, 78 і 57 А·год/кг при струмах 0,1 С, 0,2 С, 0,5 С, 1 С, 2 С і 5 С відповідно.

Основною перевагою сольвотермального методу є можливість активного впливу на морфологію частинок фторидів заліза, що, в свою чергу, впливатиме на їх електрохімічні та магнітні властивості. В цілому ряді робіт повідомляється про синтез одно-, дво- та трьохмірних наноструктур фторидів заліза. Для прикладу, отримано матеріали на основі фторидів заліза у вигляді нанодротин [42], наноквіток (рис. 7, a) [43] та мікропризм (рис. 7, b) [44].

Зокрема, авторами [43] методом сольвотермального синтезу з реакційної суміші, до складу якої входили етанол, $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, отримано 3D-ієрархічну структуру трифториду заліза, основними складовими якої є окремі масиви типу

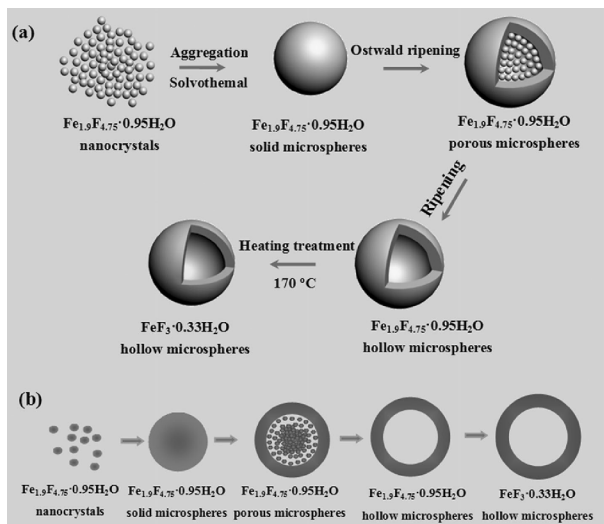


Рис. 5. Схема процесу приготування та трансформації пористих мікросфер $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ на основі оствальдівського дозрівання: а) об'ємний вигляд; б) вигляд в поперечному розрізі [24].

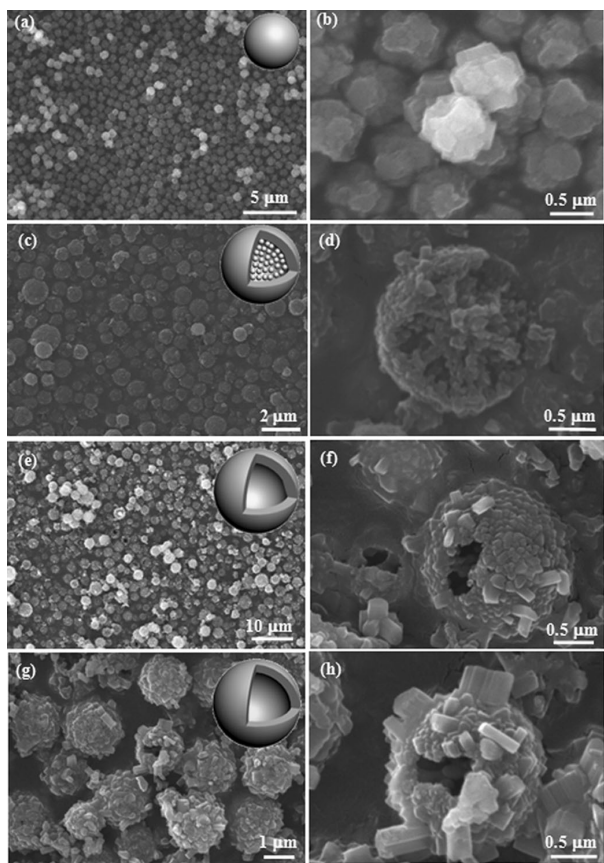


Рис. 6. Мікрофотографії фторидів заліза, які відповідають схемі на рис. 5 [24].

«наноквіток» діаметром 1 мкм, які формуються на підкладці із титанової фольги шляхом об'єднання «нанопелюсток» розмірами 10 x 500 нм через єдиний центр (рис. 7, а). При цьому «нанопелюстки» складаються з окремих наночасток (< 10 нм) з чітко вираженими нерегулярними мезопорами між ними середнього діаметру 3 нм. Використання струмопро-

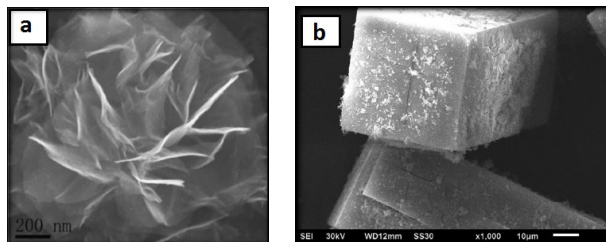


Рис. 7. SEM зображення масивів типу «наноквіток» (а) [43] та мікропризм (б) [44].

відної підкладки в поєднанні із утвореною 3D-структурою катодного матеріалу забезпечує в даному випадку стабільну і високу ємність літєвих джерел струму на рівні 123 А·год/кг при густині струму 3 С після 50 циклів та 101 А·год/кг при надвисокій густині струму 10 С, що пояснюється синергетичним ефектом швидкісного процесу переносу заряду, сильно розвиненою питомою поверхнею та пористою ієрархічною структурою катодного матеріалу, яка є добре проникною для електроліту. Варто відзначити, що в даній роботі діапазон циклювання складав 1,7-4,5 В, тобто використовувалась тільки одноелектронна передача внаслідок перебігу реакції інтеркаляції.

Полідисперсний $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ у формі призм отримано авторами [44] з використанням сольвотермального методу. В якості прекурсору виступав $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, який додавали до етанолу та розчину СТАВ/НФ. Синтез передбачав витримку матеріалу в автоклаві з подальшим сушінням при 180°C. Отриманий зразок з частинками товщиною 0,1-0,5 мм і довжиною 1-3 мм (рис. 7, б) було апробовано в якості катодного матеріалу. Початкова ємність розряду тестового ЛДС становила 107 А·год/кг, при цьому зафіксовано ємнісне згасання порядку 40% після 100 циклів заряд-розряд в режимі 0,5 С в діапазоні циклювання 2,0-4,5 В.

Отримання нанодротин (NWs) $\alpha\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ з діаметром 30-180 нм і довжиною 2-15 мкм описано в роботах [42, 45]. Дані матеріали синтезовано з використанням нітрату заліза як прекурсору, етанолу як сольвента та плавикової кислоти в якості реагента фторування з наступною дегідратацією при 350°C в атмосфері аргону до ромбоєдричного FeF_3 у формі нанодротин (рис. 8, а, б). В даній роботі морфологічні зміни структури матеріалу під час процесів інтеркаляції та деінтеркаляції. Специфічна структура отриманого матеріалу забезпечує легкий і безперешкодний транспорт йонів літію в матрицю матеріалу.

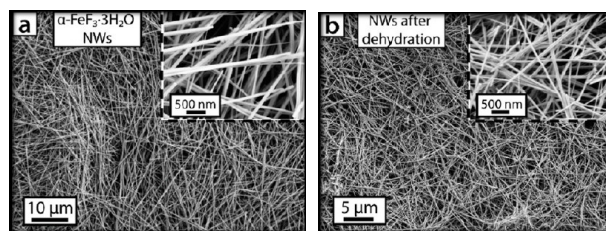


Рис. 8. SEM зображення нанодротин $\alpha\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а) та FeF_3 (б) [45].

Електронна мікроскопія свідчить про існування безперервних мереж Fe в літійованому FeF_3 NWs після деінтеркаляції, що є важливим фактором для поліпшення електрохімічних характеристик, що й спостерігається в даній роботі. Катоди на основі FeF_3 NWs демонструють високу розрядну ємність 543 А·год/кг на першому циклі зі збереженням ємності до 223 А·год/кг після 50 циклів при струмі 0,5 С в діапазоні напруги 1,5-4,5 В.

На основі аналізу літературних даних слід зазначити, що сольотермальний метод синтезу на даний час є найбільш часто використовуваним методом для отримання наноструктурованих фторидів заліза з ієрархічною структурою заданої морфології. При цьому контроль парціального тиску парів, температури реакційного середовища, часу реакції, а також вибір відповідного ПАР відкривають широкі можливості для синтезу матеріалів із незвичними морфологічними характеристиками. В ході процесу дані параметри можуть варіюватися для досягнення максимально високої швидкості спонтанного зародкоутворення і вузького розподілу наночастинок за розмірами. Вибір розчинника не обмежується лише водою, а включає й інші полярні і неполярні розчинники, такі як толуол, бензол, спирт, тощо.

III. Золь-гель синтез

Золь-гель метод належить до хімічних методів отримання колоїдних розчинів неорганічних і органічних сполук. Приготування фторидів заліза золь-гель методом є універсальною технологією, яка дозволяє формувати різноманітні структури при низьких температурах, контролювати процес синтезу та забезпечувати однорідність багатокомпонентних систем. Властивості фторидів заліза отриманих цим методом визначаються типом прекурсорів, співвідношенням між ними, температурним режимом синтезу та значенням рН.

В роботі [46] золь-гель методом, з використанням $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, які додавали до попередньо зневодненого нітрату заліза при різних співвідношеннях Ca та Sr до Fe, отримано фториди кальцію та стронцію в матриці фториду заліза. Авторами також встановлено, що зі зменшенням атомного номера (від Sr до Mg) збільшується питома площа поверхні матеріалів, але зменшується розмір пор даних фторидів.

Пропонуються і оригінальні методи, що поєднують простоту та ефективність, зокрема авторами [47] за допомогою золь-гель методу отримано $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Формування золю включає реакцію зневоднення $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в бензиловому спирті з концентрованим розчином HF. Потім в результаті мікрохвильової обробки золю отримують нанокристали $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ з розмірами часток 30 нм. Питома ємність літєвих джерел струму на їх основі в діапазоні напруги 1,6-4,5 В при першому розряді становить 90 А·год/кг і стабілізується після декількох циклів на рівні 50 А·год/кг. Не менш цікавою є робота [48], в якій золь-гель методом синтезовано

FeF_3 та FeF_2 . В якості прекурсорів використовували ацетилацетонат заліза $\text{Fe}(\text{acac})_3$, з якого шляхом фторування отримували фториди заліза з розмірами частинок в межах від 1 до 20 мкм.

У 2003 році Е. Kemnitz та співавт. [49] повідомили про новий процес золь-гель синтезу наноскопічних фторидів металів. У цьому процесі замість води використовували розчин фтористого водню (HF). Цей процес було названо "процес золь-гель фторування", що вказує на його зв'язок з гідролізом. Сушіння золю або гелю призводить до формування ксерогелю. Вибір належного прекурсорів є дуже важливим для отримання ксерогелю з очікуваними властивостями. Результати відбору дозволяють припустити, що і розчинник, і прекурсор заліза відіграють важливу роль у підготовці високофторованого ксерогелю. Зміна прекурсорів заліза може призвести до абсолютно різних результатів.

Синтез фторидів заліза золь-гель методом (рис. 9) передбачає ряд стадій: хімічну реакцію гідролітичної поліконденсації іонів з розчинів солей заліза; утворення багатоядерних гідрокомплексів, агрегація яких приводить до формування зародків нової фази; процес формування високодисперсного колоїдного розчину – золю, та перетворення його в гель шляхом формування гідрокомплексів фторидів заліза. Важливим кроком у цьому процесі є реакція гідролізу прекурсорів. Даним методом авторами [50] отримані мезо- і макропористі частинки $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ з діаметром пор 50-100 нм із гелю гідрооксиду заліза, утвореного змішуванням розчинів нітрату заліза $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ та HF.

Вплив рН, температури та концентрації лугу на умови гідролізу вивчалися в роботі [51]. Авторами змодельовано кінетику процесу гідролізу, яка ґрунтується на явищах масопереносу. Механізм реакції складається з декількох етапів, що включають розчинення твердих фторидів і розкладання комплексів. Також запропоновано механізм процесу гідролізу при якому має місце утворення фторидів заліза і хрому, які випадають в осад у вигляді відповідних солей, і можуть бути відновлені плавиковою кислотою. Встановлено, що оптимальними умовами при яких спостерігається даний процес є рН = 9,5, температура від 40 до 70°C і концентрація лугу (гідроксиду калію) не нижче 1,1 моль/л.

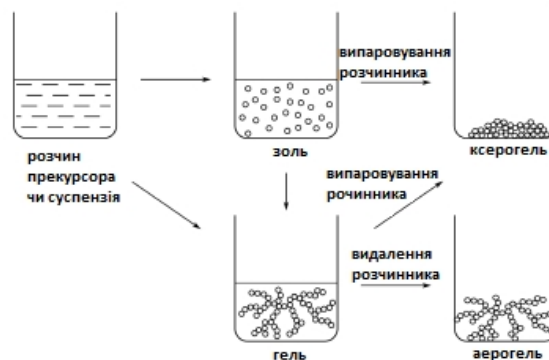


Рис. 9. Схематичне зображення золь-гель процесу [50].

IV. Рідкофазний синтез

Рідкофазний синтез передбачає формування зародків нової фази в рідкому середовищі з первинних комплекс-іонів та їх подальше випадання в осад зміні рН реакційної суміші чи видалення дисперсного середовища. Визначальними факторами впливу при використанні даного методу є вибір початкових прекурсорів, температура та рН реакційного середовища, тип розчинника та можливість використання ПАР для задання кінцевої морфології синтезованого матеріалу.

Авторами [52], використовуючи хлорид заліза в якості прекурсорю, СТАВ в якості ПАР та HF як реагент фторування, синтезовано FeF_3 з стержневидними частинками розмірами 200 нм (рис. 10).

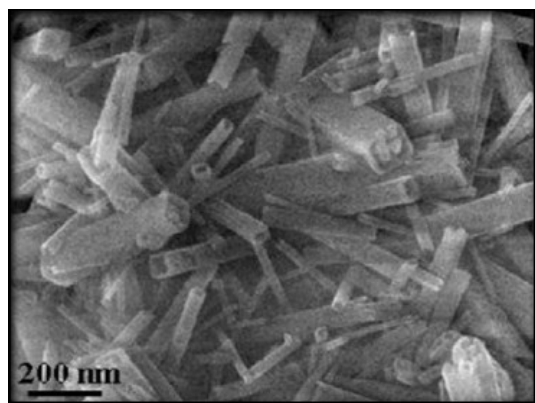


Рис. 10. Мікроскопічні зображення FeF_3 [52].

Шляхом ретельного вибору прекурсорів, слідкуючи за ступеневим процесом фторування, авторам [53] вдалося синтезувати два типи поліморфних безводних трифторидів заліза при відносно низькій температурі 150°C . При використанні в якості прекурсорю композиту FeOCl-FeOOH отримано матеріал $\gamma\text{-FeF}_3$, а фторування прекурсорю $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ призвело до утворення гексагональної структури типу вольфрамів бронзи НТВ- FeF_3 . Авторами встановлено, що підвищення температури не дає інших фаз, а комбіновані аналітичні та фізичні методи продемонстрували неможливість виділення однофазних трифторидів заліза однократним фторуванням, однак при цьому в усіх випадках зафіксовано утворення паразитної домішки оксифториду заліза.

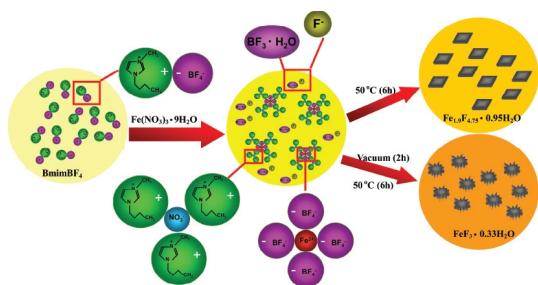


Рис. 11. Схема механізму гідратації фториду заліза від BmimBF_4 йонної рідини і прекурсорю $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [54].

Авторами [54] за схемою зображеною на рис. 11 шляхом низькотемпературного рідкофазного синтезу, використовуючи йонну рідину (BmimBF_4), яка служить не тільки розчинником, а й джерелом йонів фтору, і нонагідрат нітрату заліза ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), отримано наступні кристалогідрати фторидів заліза: $\text{Fe}_{1.9}\text{F}_{4.75}\cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeF}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$. Тестування макетів ЛДС на основі синтезованого $\text{FeF}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ орторомбічної структури з частками у формі наноквіток з діаметром ~ 10 нм показали питому розрядну ємність 160 А·год/кг в діапазоні напруг $1.6\text{-}4.5$ В.

В роботі [55] повідомлялося про вплив вмісту гідратаційної води фторидів заліза на їх електрохімічні властивості. Рідкофазний синтез матеріалів здійснювався шляхом додавання FeCl_3 до стехіометричного розчину NaOH і плавикової кислоти як

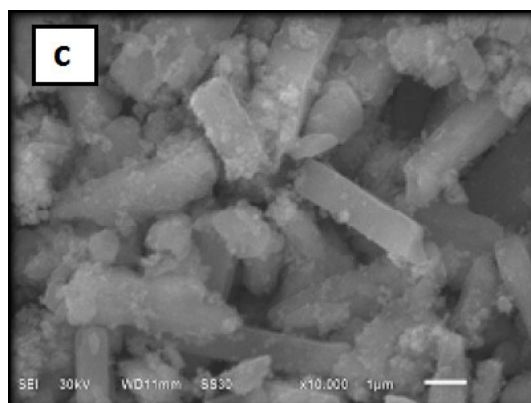
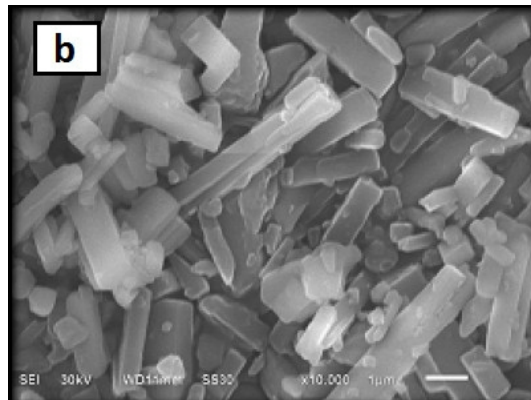
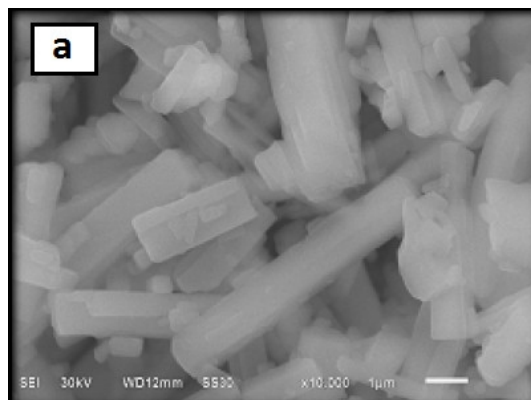


Рис. 12. СЕМ зображення $\text{FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{FeF}_3\cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (b) та FeF_3 (c) [55].

джерела йонів фтору. В результаті синтезовано $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 12, а) (розмір часток 1-7 мкм), а подальша термічна обробка при 180°C дозволила отримати $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (0,3-4,5 мкм) (рис. 12, б) і, відповідно, при 400°C – FeF_3 (рис. 12, с). Початкові розрядні питомі ємності $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ і FeF_3 при сталій густині струму 0,5 С в діапазоні напруг 2,0-4,5 В становлять відповідно 48, 88 і 31 А·год/кг. Низька ємність на думку авторів викликана поганою електронною провідністю матеріалів. Після 50 циклів, розрядні ємності $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ і FeF_3 знижуються відповідно до 26, 56 і 27 А·год/кг. Висока йонність зв'язків Fe-F в поєднанні з широкою забороненою зоною спричиняє низькі значення електрохімічних параметрів. Наявна гідратована вода в кристалічній структурі кристалогідрату $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ може виступати в якості структурного стабілізатора гексагональних порожнин і запобігати руйнуванню структури підчас процесів впровадження і деінтеркаляції йонів літію.

V. Наноккомпозити $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{C}$

Фториди заліза є типовими діелектриками, тому рядом авторів пропонується додавання провідних вуглецевих добавок, які значно підвищують електрохімічні параметри ЛДС на основі фторидів заліза, при цьому для отримання композитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{C}$ в більшості випадків застосовується високогенераційне перемелення в кульовому млині та ультразвуковий помол.

Зокрема, авторами [41] різними методами з використанням ПАР та наступною термічною обробкою при 400°C отримано систему нанорозмірних зразків FeF_3 , які в подальшому піддавалися перемеленню в кульовому млині з графітом для отримання відповідних композитів. Питомі ємності ЛДС на основі отриманих композитів на 10-ому циклі в потенціальному інтервалі 1,0-4,5 В становлять від 550 до 900 А·год/кг в залежності від методу отримання базового матеріалу FeF_3 .

Для подолання поганої електронної провідності таким же способом авторами [44] отримано композит фториду заліза з ацетиленовою сажею $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O} / \text{C}$ з розміром часток ~ 30 нм (рис. 13), який показав високу розрядну ємність 160 А·год/кг в режимі 0,5 С і 138 А·год/кг при струмі 5 С в діапазоні напруг 2,0-4,5 В.

Авторами [56, 57] шляхом високоенергетичного механічного помолу отримано наноккомпозити FeF_3 / C для яких характерним є наявність нанодоменів FeF_3 розміром 1-20 нм, що розміщені у вуглецевій матриці (рис. 14, а). В роботі [57] детально досліджено вплив типу вуглецевого матеріалу (графіт, ацетиленова сажа, активований вуглець) та тривалості помолу на розміри нанодоменів та розрядну ємність наноккомпозитів (рис. 14, б). Максимальне значення розрядної ємності в діапазоні потенціалів 2,8-3,4 В рівне 200 А·год/кг, що складає 99% від теоретично розрахованого значення для трифториду заліза 237 А·год/кг. При зміщенні нижньої границі діапа-

зону циклювання до 1,8 В досягнуто значення питомої ємності близько 600 А·год/кг.

Про високоенергетичне перемелення FeCl_3 та колоїдного розчину вуглецевих нанотрубок (CNT) в HF повідомлялося в роботі [17]. В результаті отримано ієрархічну структуру, яка складається з наночастинок FeF_3 і вуглецевих нанотрубок. Даний матеріал володіє незвичною морфологією, а саме розміщенням наноквіток FeF_3 на вітках вуглецевих нанотрубок. Гетерогенне зародження FeF_3 на поверхні вуглецевих нанотрубок забезпечує тісний контакт між базовим

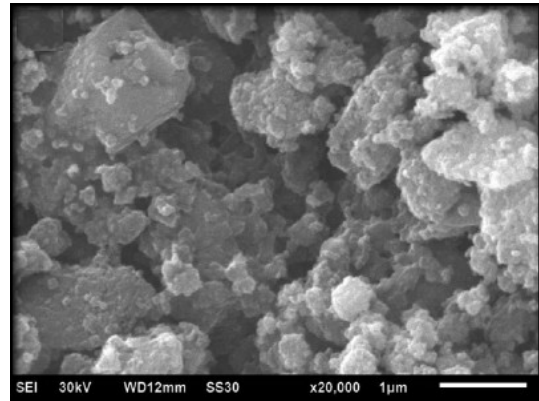


Рис. 13. СЕМ зображення композиту $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O} / \text{C}$ [44].

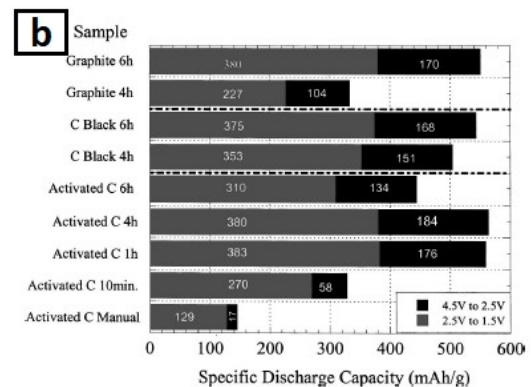
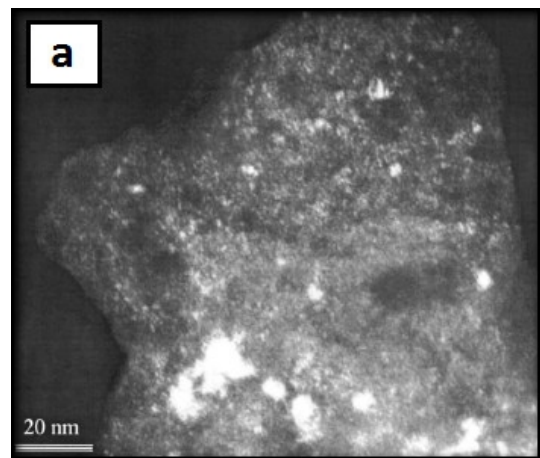


Рис. 14. ТЕМ зображення композиту FeF_3 / C (а) [56] та залежність питомої ємності наноккомпозитів типу FeF_3 / C в залежності від виду вуглецевого матеріалу і часу помолу (б) [57].

матеріалом (FeF_3) і провідним реагентом (CNT), а також швидке перенесення електронів вздовж нанотрубки. Складна структура утворюється в результаті переплітання довгих CNT- FeF_3 нановолокон і забезпечує тривимірний шлях електронів в електроді, який дозволяє швидше переносити заряд. Більше того, це забезпечує структурну стабільність матеріалу під час циклювання. Катоди на основі даного матеріалу досягають початкової розрядної ємності 210 А·год/кг в діапазоні циклювання 2,0-4,5 В при кімнатній температурі.

Для створення нанокомпозитів $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ (розмір часток 0,2-3,5 мкм), $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ (0,1-1,7 мкм) і FeF_3/C (0,1-3,6 мкм) (рис. 15, а, б, с) з покращеними електрохімічними властивостями авторами [55] застосовано процес перемелення у кульовому млині

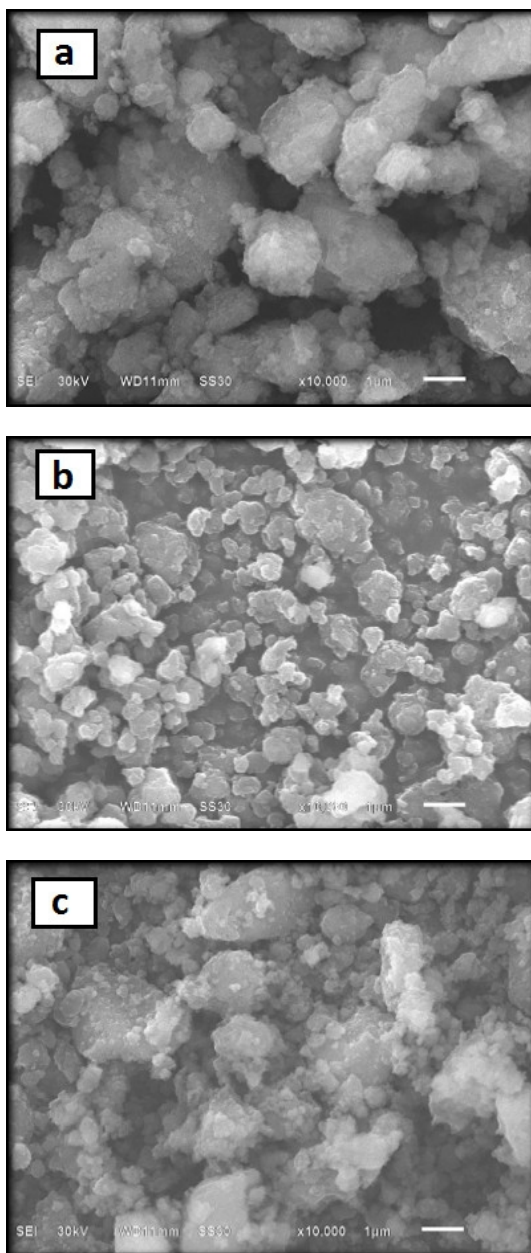


Рис. 15. Мікрофотографії композитів: $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ (а), $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ (б) та FeF_3/C (с) [55].

базових матеріалів з ацетиленою сажею (AB). $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ показує максимальну початкову розрядну ємність 703 А·год/кг, а $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ і FeF_3/C відповідно 342 і 606 А·год/кг в діапазоні циклювання 1,0-4,5 В при густині струму 0,1 С. Ємність розряду $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{C}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$, і FeF_3/C після 35 циклів складає 111, 167 і 51 А·год/кг при ефективності 33, 24 та 8% відповідно.

В літературі також запропоновано оригінальні способи отримання композитів фторидів заліза, що поєднують механічну обробку матеріалу з перебігом хімічних реакцій. Зокрема авторами [40] досліджено вплив ультразвукового подрібнення на морфологічні та електрохімічні властивості отриманих композитів FeF_3/ACMB (мікросфери активованого вуглецю). Процес приготування FeF_3/ACMB композиту вклю-

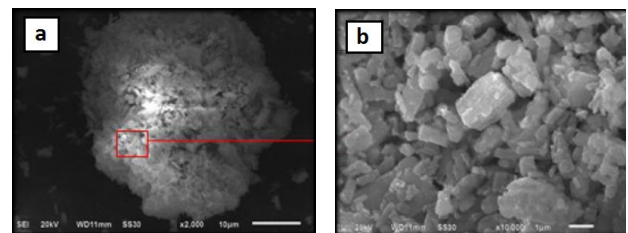


Рис. 16. Мікроскопічні зображення композиту FeF_3/ACMB [40].

чає декілька етапів: до розчину HF додавали ACMB і піддавали ультразвуковій обробці протягом 2 год; СТАВ додавали в розчин FeCl_3 і перемішували протягом 30 хв. Після перемішування розчин СТАВ- FeCl_3 вводили краплями в розчин ACMB-HF. Отриману суміш обробляли ультразвуком протягом 24 год і сушили при 75°C у вакуумній камері з подальшою термообробкою при 170°C в атмосфері Ar протягом 10 год. Частинки отриманого матеріалу діаметром 1 мкм утворюють агломерати у формі сфер (рис. 16 а, б). Питомі ємності розряду композиту FeF_3/ACMB на першому циклі в режимах 0,1 і 0,5 С складає відповідно 179 і 142 А·год/кг в діапазоні циклювання 2,0-4,5 В при кімнатній температурі. На 50 циклі питома ємність становить 104 А·год/кг в режимі 0,1 С і 89 А·год/кг для 0,5 С.

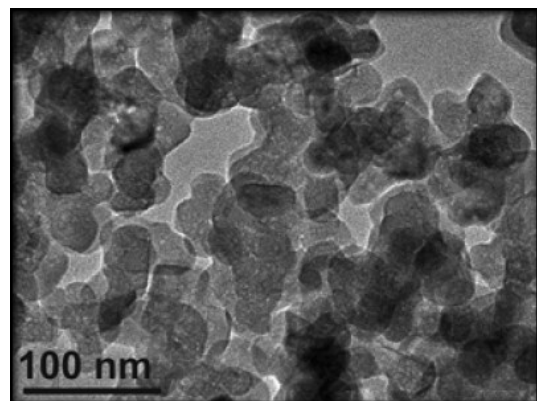


Рис. 17. ТЕМ зображення композиту $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ [58].

Хіміко-механічним методом авторами [58] в аргонній атмосфері синтезовано композитний матеріал $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ (рис. 17), використовуючи в якості прекурсорів $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та NH_4F , поліетиленгліколь та ацетиленову сажу. Частинки даного композиту розміром близько 40 нм рівномірно покриті шаром струмопровідної добавки. Питома ємність катодних матеріалів на основі $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ в потенціальному інтервалі 1,8-4,5 В при першому розряді становить 234 А·год/кг, а після другого циклу складає 180 А·год/кг, і це значення підтримується протягом 50 циклів. Кулонівська ефективність близька до 1, що вказує на хорошу оборотність катодного матеріалу.

Композит фториду заліза з відновленим оксидом графену $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}-\text{RGO}$ (рис. 18) з розміром наночастинок базового матеріалу 30 нм отримано в роботі [47] за допомогою мікрохвильової обробки $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ в присутності RGO, який служив підсилювачем електронної провідності і сприяв однорідному осадженню наночастинок. Під час електрохімічних досліджень авторами встановлено, що після першого розряду ємність композиту $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}-\text{RGO}$ становить 290 А·год/кг в режимі 0,1 С і стабілізується вже після 10 циклу на рівні 100 А·год/кг.

Авторами [52], використовуючи як прекурсор, отриманий золь-гель методом FeF_3 , приготовлено наноккомпозит $\text{FeF}_3/\text{графен}$. Для покращення електрохімічних властивостей даний композит піддавався механічному перемеленню з додаванням ацетиленової сажі. Розмір часток становив 20-30 нм. Композит $\text{FeF}_3/\text{графен}$ як катодний матеріал показав початкову питому розрядну і зарядну ємність 206 А·год/кг та 202 А·год/кг, відповідно, що відповідає кулонівській ефективності 97,7% в діапазоні потенціалів 1,5-4,2 В.

Для отримання композитів фторидів заліза з провідними вуглецевими матеріалами часто використовуються також хімічні методи синтезу, в результаті чого забезпечується щільний контакт між двома фазами. Зокрема, авторами [59] золь-гель методом синтезовано композит $\text{FeF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{G}$ (графен) (рис. 19). Для синтезу використано в якості прекурсорів $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ і HF , які змішувались з графеном в етанолі. Фторид заліза з розміром часток 20-200 нм закріплювався на поверхні графену, утворюючи ієрархічну структуру $\text{FeF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{G}$. Даний композит використовувався в якості катодного матеріалу для натрієвих та літєвих батарей. При цьому початкова питома ємність тестових комірок складає більше 200 А·год/кг. Матеріал також демонструє відмінну цикльованість із ємністю 183 А·год/кг після 100 циклів в режимі 0,2 С та 149 А·год/кг після 200 циклів для 1 С. Питома ємність в режимі 5 С для літій-йонних батарей перевищує 130 А·год/кг в діапазоні напруги 1,5-4,5 В. Більш того, у випадку застосування наноккомпозиту $\text{FeF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{G}$ в якості катодного матеріалу Na -йонних батарей, він також володіє високою оборотною ємністю 101 А·год/кг після 30 циклів в діапазоні циклювання 1,0-4,0 В в режимі 0,1 С.

Не менш цікавою є робота [18], в якій гідротермальним методом в атмосфері HF з використанням як прекурсора FeCl_3 синтезовано композитний матеріал

(мікросфери FeF_3) / (оксид графену $r\text{-GO}$). Розмір мікросфер регулювався кількістю оксиду графену в розчині прекурсору, причому зафіксовано зменшення діаметру сферичних часток трифториду заліза від 0,5 мкм до 0,4-0,3 мкм зі збільшенням вмісту оксиду графену. Макети електрохімічних джерел з катодом на основі $\text{FeF}_3/r\text{-GO}$ (рис. 20) показали хорошу розрядну ємність 196 А·год/кг в режимі 0,1 С і стабільність циклу (ємнісне згасання становить лише 0,28 % протягом 50 циклів) в діапазоні циклювання 2,0-4,5 В при кімнатній температурі.

Низькотемпературний синтез композиту (гідратований фторид заліза)/графен з використанням ультра-

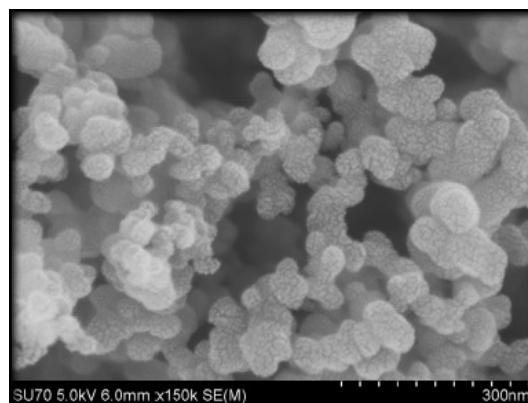


Рис. 18. ТЕМ зображення композиту $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}-\text{RGO}$ [47].

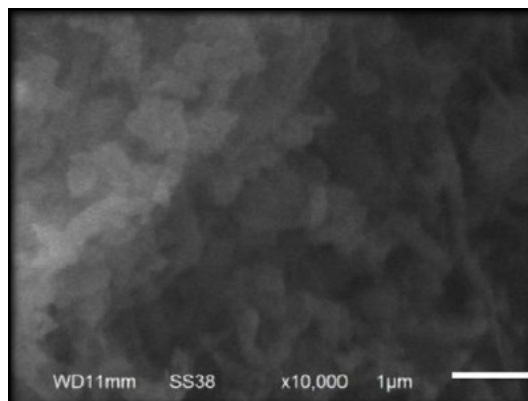


Рис. 19. Мікрофотографія $\text{FeF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{G}$ [59].

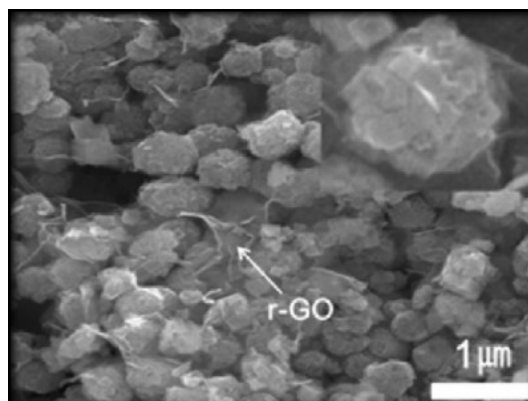


Рис. 20. СЕМ зображення FeF_3/GO [18].

звуку для забезпечення хорошої дисперсності графену та створення дефектів для зародків $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ продемонстровано в роботі [60]. Як прекурсор використовувалися нітрат заліза та розчин плавикової кислоти в спирту. Далі отриманий композит сушили в атмосфері N_2 при 150°C для повного видалення кристалічної води. Безводні FeF_3 наночастки (20-100 нм) щільно закріплені на поверхні графенових листів. Отриманий нанокompозит показав високу питому ємність в діапазоні циклювання 2,0-4,5 В близько 210 А·год/кг при густині струму 0,2 С, що значно вище, ніж для LiFePO_4 .

В роботі [61] проаналізовано механізм утворення композиту тригідрат фториду заліза/графен під час сольвотермального синтезу. Спочатку готувався композит Fe_3O_4 /оксид графену, який використовувався як прекурсор для обробки парою HF до утворення композиту $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{G}$ з подальшою термообробкою при 400°C до утворення структури FeF_3/G . Використовуючи даний метод, отримано структуру прямокутних стержнів з довжиною від 100 до 500 нм і шириною близько 150 нм обгорнутих декількома шарами графену. Синтезований нанокompозит FeF_3/G забезпечує початкову розрядну ємність 541 А·год/кг і ємність заряду 390 А·год/кг, що відповідає кулонівській ефективності 72,2%.

Авторами [62] отримано композити фторидів заліза з відновленим оксидом графену FeF_3 - Fe-RGO та FeF_2 - RGO з розміром часток 20-40 нм, які використовувались в якості катодного матеріалу для натрієвих джерел струму (NIBs). Питома ємність синтезованого FeF_3 - Fe-RGO в діапазоні циклювання 1,5-4,5 В становить 150 А·год/кг. Оксид графену служить не тільки як компонента, що задає певний тип морфології композитного матеріалу, а й утворює шляхи для швидкого і безперервного транспорту електронів та йонів і запобігає агломерації матеріалу під час циклювання.

VI. Легування як спосіб підвищення електропровідних властивостей

Легування фторидів заліза дозволяє зменшити опір базового матеріалу на стадії переносу заряду та збільшити коефіцієнт дифузії йонів літію в процесі інтеркаляції, що відкриває можливості створення нових матеріалів із високими значеннями електрохімічних характеристик.

Авторами [63] досліджувались властивості FeF_3 легованого Co , а в роботі [64] повідомлялося про зменшення ширини забороненої зони FeF_3 і покращення провідності шляхом легування даним елементом. Крім того, оскільки значення йонних радіусів кобальту і заліза дуже близькі, заміна одного атома Fe може привести тільки до невеликих структурних спотворень, а, отже, структура FeF_3 залишається стабільною. Частинки FeF_3 до легування були глянце-вими, а після легування поверхня легованих кристалітів FeF_3 стає шорсткою. В роботах [65, 66] було

доведено, що шорстка поверхня є вигідною для проникнення електроліту і покращує електрохімічні характеристики матеріалів. Питома ємність розряду фториду заліза легованого кобальтом становить від 119 до 135 А·год/кг з ефективністю 70-83% після 60 циклів в діапазоні напруги 2,0-4,5 В при густині струму 0,5 С в залежності від ступеня впровадження кобальту, тоді як питома ємність FeF_3 до легування становила тільки 91 А·год/кг з ефективністю 46%.

Також цікавою є робота авторів [67], в якій описано отримання та електрохімічні властивості композиту $\text{FeF}_3/\text{V}_2\text{O}_5$. Питома ємність синтезованого матеріалу становить 219 А·год/кг при першому розряді і 209 А·год/кг після 30 циклів в потенціальному діапазоні 2,0-4,5 В. Wu та співавторами [68] вперше повідомлялося про додавання MoS_2 до FeF_3 високоенергетичним перемеленням до утворення композиту $\text{FeF}_3/\text{MoS}_2$ для застосування його в ЛДС. Результати показують, що $\text{FeF}_3/\text{MoS}_2$ мав типову орторомбічну структуру з однорідним розподілом частинок. Початкова питома ємність розряду $\text{FeF}_3/\text{MoS}_2$ становить 170 А·год/кг в діапазоні напруги 2,0-4,5 В при 0,1 С.

Висновки

Проведено літературний огляд основних хімічних та фізичних методів отримання нанодисперсних та наноструктурованих фторидів заліза та композитів на їх основі. Встановлено основні закономірності впливу методу синтезу на фазовий склад, ступінь гідратації, структурні та морфологічні властивості синтезованих матеріалів. Найбільш ефективними методами отримання нанодисперсних та наноструктурованих монофазних фторидів заліза заданого ступеня гідратації є спосіб золь-гель фторування та сольвотермальний синтез, які дозволяють формувати 3D, 2D та 1D ієрархічні структури, що при використанні в ЛДС забезпечує структурну стабільність катодних матеріалів та дозволяє значним чином підвищити електрохімічні параметри тестових джерел струму. Застосування даних методів отримання дозволяє цілеспрямовано керувати морфологією та фазовим складом синтезованих матеріалів. Визначальними факторами при цьому є тип прекурсорів, розчинників та ПАР, контроль парціального тиску парів, температура та рН реакційного середовища, час реакції, тип атмосфери та температурний режим подальшого обезводнювання для досягнення заданого ступеня гідратації кінцевих продуктів синтезу. Використання нанокompозитів типу $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ забезпечує наявність в структурі катодного матеріалу шляхів для швидкого і безперервного транспорту електронів та йонів, а також відкриває додаткові можливості для створення ієрархічних структур.

Мокляк В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник лабораторії фізики магнітних плівок;
Збіглей Л.З. – аспірант.

- [1] P.P.Fedorov, A.A.Luginina, S. V. Kuznetsov and V. V. Osiko, *J. Fluorine Chem.*, 132, 1012 (2011).
- [2] W. M. Patterson, P. C. Stark, T. M. Yoshida, M. Sheik-Bahae and M. P. Hehlen, *J. Am. Ceram. Soc.* 94, 2896 (2011).
- [3] S. Fujihara, K. Tokumo, *J. Fluorine Chem.* 130, 1106 (2009).
- [4] J. Lucas, F. Smektala, J. L. Adam, *J. Fluorine Chem.* 114, 113 (2002).
- [5] A. Sekiya, H. D. Quan, M. Tamura, R. X. Gao, J. Murata, *J. Fluorine Chem.* 112, 145 (2001).
- [6] E. Kemnitz, S. Wuttke, S. M. Coman, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 4773 (2011).
- [7] E. Kemnitz, D.-H. Menz, *Prog. Solid State Chem.* 26, 97 (1998).
- [8] G. N. Nehme, *Wear*, 278–279, 9 (2012).
- [9] D. K. Chatterjee, L. S. Fong, Y. Zhang, *Adv. Drug Delivery Rev.* 60, 1627 (2008).
- [10] G. Scholz, R. Stoßer, J. A. Momand, A. Zehl, J. Klein, *Angew. Chem., Int. Ed.* 39, 2516 (2000).
- [11] G. G. Amatucci, N. Pereira, *J. Fluorine Chem.* 128, 243 (2007).
- [12] M. Poulain, M. Poulain, I. Lucas, P. Brun, *Mater. Res. Bull.* 10, 243 (1975).
- [13] В. Д. Халилев, В. Л. Богданов, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева* 36 (5), 593 (1991).
- [14] В. Д. Федоров и др., *Рос. хим. журн. им. Д. И. Менделеева*, 45 (5-6), 51 (2001).
- [15] F. Wang, R. Robert, N. A. Chernova et al. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 18828 (2011).
- [16] Y. Makimura, A. Rougier, J.M. Tarascon, *Appl Surf Sci.* 252, 4587 (2006).
- [17] S.-W. Kim, D.H. Seo, H. Gwon, et al., *Adv. Mater.* 22, 5260 (2010).
- [18] H. Jung, H. Song, T. Kim, et al., *J. Alloys Compd.* 647, 750 (2015).
- [19] Z. Yang, Y. Pei, X. Wang, L. Liu, X. Su., *J. Comput. Theor. Nanosci.* 980, 44 (2012).
- [20] Y. Kim, S. Choi, S. Kim., *Int. J. Quantum Chem.* 114, 340 (2014).
- [21] J. Maier, *Nat. Mater.* 4, 805 (2005).
- [22] A. S. Arico, P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, *Nat. Mater.* 4, 366 (2005).
- [23] P. G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 2930 (2008).
- [24] J. Liu, W. Liu, S. Ji, Y. Wan, M. Gu, H. Yin, Y. Zhou, *Chem. Eur. J.*, 20, 5815 (2014).
- [25] Q. Chu, Z. Xing, J. Tian, X. Ren, A. M. Asiri, A. O. Al-Youbi, X. Sun, *J POWER SOURCES*, 236, 188 (2013).
- [26] Э. Г. Раков, В. В. Тесленко, *Пирогидролиз неорганических фторидов* (Москва, Энергоатомиздат, 1987).
- [27] L. R. Batsanova, *Russ. Chem. Rev.* 40, 465 (1971).
- [28] P. P. Fedorov, S. V. Kuznetsov, V. V. Voronov, I. V. Yarotskaya, V. V. Arbenina, *Russ. J. Inorg. Chem.* 53, 1681 (2008).
- [29] S. V. Kuznetsov, P. P. Fedorov, V. V. Voronov, K. S. Samarina, R. P. Ermakov, V. V. Osiko, *Russ. J. Inorg. Chem.* 55, 484 (2010).
- [30] De-long Ma, Z. Y. Cao, H. G. Wang, X. L. Huang, L. M. Wang, X. B. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 5, 8538 (2012).
- [31] D. G. Karkaker, P. K. Smith, *Inorg. Chem.* 31, 1118 (1992).
- [32] P. L. Crouse, *J. Phys. Chem. Solids* 50, 369 (1989).
- [33] S.-T. Myung, S. Sakurada, H. Yashiro, Y.-K. Sun, *Journal of Power Sources* 223, 1 (2013).
- [34] Kerstin M. Forsberg, Ake C. Rasmuson, *Journal of Crystal Growth* 296, 213 (2006).
- [35] Kerstin M. Forsberg, Ake C. Rasmuson, *Journal of Crystal Growth* 312, 2351 (2010).
- [36] Kerstin M. Forsberg, Ake C. Rasmuson, *Journal of Crystal Growth* 312, 2358 (2010).
- [37] Y. Makimura, A. Rougier, L. Laffont, M. Womes, J.-C. Jumas, J.-B. Leriche, J.-M. Tarascon, *Electrochemistry Communications* 8, 1769 (2006).
- [38] Y. Makimura, A. Rougier, J.-M. Tarascon, *Applied Surface Science* 252, 4587 (2006).
- [39] C. Li, J. Lin, *J. Mater. Chem.* 20, 6831 (2010).
- [40] L. Liu, M. Zhou, X. Wang, Z. Yang, F. Tian, X. Wang, *J Mater Sci.* 47, 1819 (2012).
- [41] T. Li, L. Li, Y. L. Cao, X. P. Ai, H. X. Yang, *J. Phys. Chem. C.* 114, 3190 (2010).
- [42] L. Li, Y. Yu, F. Meng, Y. Tan, R. J. Hamers, S. Jin, *Nano Lett.* 12, 724 (2012).
- [43] B. Li, Z. Cheng, N. Zhanga, K. Suna, *Nano Energy* 4, 7 (2014).
- [44] J. Tan, L. Liu, H. Hu, Z. Yang, H. Guo, Q. Wei, X. Yi, Z. Yan, Q. Zhou, Z. Huang, H. Shu, X. Yang, X. Wang, *Journal of Power Sources* 251, 75 (2014).
- [45] L. Li, F. Meng, S. Jin, *Nano Lett.* 12, 6030 (2012).
- [46] Y. Guo, A. Lippitz, P. Saftien, Wolfgang E. S. Unger, E. Kemnitz, *Dalton Trans.*, 44, 5076 (2015).
- [47] L. Di Carlo, Donato E. Conte, E. Kemnitz, N. Pinna, *Chem. Commun.* 50, 460 (2014).
- [48] P. T. Patil, A. Dimitrov, J. Radnik, E. Kemnitz, *J. Mater. Chem.* 18, 1632 (2008).
- [49] E. Kemnitz, U. Groß, S. Rüdiger, C. S. Shekar, *Angewandte Chemie International Edition* 42, 4251 (2003).

Методи отримання катодних матеріалів літєвих джерел струму на основі нанодисперсних фторидів заліза

- [50] Y. Guo, S. Wuttke, A. Vimont, M. Daturi, J.-C. Lavalley, K. Teinz, E. Kemnitz, *ChemCatChem*, 5, 2223 (2013).
- [51] J. L. Galvez, J. Dufour, C. Negro, F. Lopez-Mateos, *Journal of Hazardous Materials* 154, 135 (2008).
- [52] T. Bao, H. Zhong, H. Zheng, H. Zhan, Y. Zhou, *Materials Letters* 158, (2015) 21.
- [53] N. Louvain, A. Fakhry, P. Bonnet, Ma. El-Ghozzi, K. Guerrin, M.-T. Sougrati, J.-C. Jumas, P. Willmann, *CrystEngComm*, 15, 3664 (2013).
- [54] C. Li, L. Gu, S. Tsukimoto, P. A. van Aken, J. Maier, *Adv. Mater.* 22, 3650 (2010).
- [55] L. Liu, H. Guo, M. Zhou, Q. Wei, Z. Yang, H. Shu, X. Yang, J. Tan, Z. Yan, X. Wang, *Journal of Power Sources*. 238, 501 (2013).
- [56] F. Badway, N. Pereira, F. Cosandey, G. G. Amatucci, *Journal of The Electrochemical Society*, 150(9), A1209 (2003).
- [57] F. Badway, F. Cosandey, N. Pereira, G. G. Amatucci, *J. Electrochem. Soc.* 150(10), A1318 (2003).
- [58] X. Xu, S. Chen, M. Shui, L. Xu, W. Zheng, J. Shu, L. Cheng, L. Feng, Y. Ren, *Ceramics International*. 400, 3145 (2014).
- [59] Y. Shen, X. Wang, H. Hu, M. Jiang, X. Yang, H. Shu, *Journal of Power Sources* 283, 204 (2015).
- [60] J. Liu, Y. Wan, W. Liu, Z. Ma, S. Ji, J. Wang, Y. Zhou, P. Hodgsonb, Y. Li, *J. Mater. Chem. A*. 1, 1969 (2013).
- [61] R. Ma, Z. Lu, C. Wang, Hong-En Wang, S. Yang, L. Xia Jonathan C. Y. Chung, *Nanoscale*. 5, 6338 (2013).
- [62] De-long Ma, H. Wang, Y. Li, D. Xu, S. Yuan, X. Huang, X. Zhang, Y. Zhang, *Nano Energy*. 10, 295 (2014).
- [63] L. Liu, M. Zhou, L.h. Yi, H.P. Guo, J.L. Tan, H.B. Shu, X.K. Yang, Z.H. Yang, X.Y. Wang, *J. Mater. Chem.* 22, 17 (2012).
- [64] Z. H. Yang, Y. Pei, X. Y. Wang, L. Liu and X. Su, *Comput. Theor. Chem.*, 2012, 980, 44–48
- [65] Y. G. Wang, H. Q. Li and Y. Y. Xia, *Adv. Mater.* 18, 2619 (2006).
- [66] J. Cho, H. Kim and B. Park, *J. Electrochem. Soc.* 151, A1707 (2004).
- [67] W. Wu, Y. Wang, X. Y. Wang, Q. Q. Chen, X. Wang and S. Y. Yang, *J. Alloys Compd.* 486, 93 (2009).
- [68] W. Wu, X. Y. Wang, X. Wang, S. Y. Yang, X. M. Liu, Q. Q. Chen, *Mater. Lett.* 63, 1788 (2009).

V.V. Moklyak, L.Z. Zbihley

Methods of Synthesis of Nanodispersed Iron Fluoride as the Cathode Materials for Lithium-Ion Battery

Institute of Metal Physics, National Academy of Science, 36 Ac. Vernadsky Boulevard., Kyiv, 03680, Ukraine, mvvmcv@gmail.com

The paper deals with the analysis and classification of the modern methods of synthesis nanostructure iron fluoride and their composites with improved performance, and also the results of testing iron fluoride in lithium-ion battery. Literature data are generalized to select the most universal methods of synthesis anhydrous iron fluoride for revealing the relationship between the conditions of synthesis and structural, magnetic and morphological properties of nanosystems, and thus opens possibilities for functional materials with predetermined, adapted for use in a particular area properties.

Keywords: nanodispersed iron fluoride, nanocomposite, synthesis, dehydration, pyrohydrolysis, lithium-ion battery.

Б.П. Бахматюк¹, О.І. Аксіментьєва², І.Я. Дупляк¹, Ю.Ю. Горбенко²

Електрохімічні властивості поліаніліну в водних середовищах йодидів і бромідів в системі електрохімічного джерела енергії

¹Національний університет «Львівська політехніка», вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, bakhmatyukb@gmail.com

²Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська, 1, м. Львів

В роботі досліджено вплив редокс-активних йодидних і бромідних електролітів на питомі розрядні характеристики поліаніліну (ПАН) як катодного матеріалу в електрохімічних джерелах енергії (ЕДЕ) з цинковим анодом. Електрохімічні і ємнісні властивості ПАН катоду досліджені з використанням гальваностатичного, потенціостатичного, циклічного вольтамперометричного і імпедансного методів. Встановлено, що для ПАН катоду властива розрядна питома ємність $C_p = 126 \text{ А} \times \text{год} \times \text{кг}^{-1}$ на струмовому навантаженні $i = 10^3 \text{ А} \times \text{кг}^{-1}$ у сульфатно-цинковому електроліті і $C_p = 301 \text{ А} \times \text{год} \times \text{кг}^{-1}$ за тих же умов при наявності KI. При цьому відбувається оборотний перехід різних форм ПАН лейкоемаралдин/емералдин, що в середовищі редокс-електроліту зумовлює підвищення електричної ємності і провідності ПАН електродів в зарядженому стані.

Ключові слова: лейкоемаралдин/емералдин, питома ємність, йодидний і бромідний редокс-активні електроліти.

Стаття поступила до редакції 22.03.2014; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Поліанілін (ПАН) та його похідні справедливо вважають одними з найбільш перспективних спряжених полімерів внаслідок високої стабільності, відносно низької собівартості та різноманітності електронних [1], оптичних [2], електрохімічних [3] та сенсорних властивостей [4]. Методи одержання ПАН під дією хімічних і електрохімічних чинників досліджено і описано в ряді видань [5-7]. Реакції окиснення-відновлення полімерів з системою спряжених подвійних зв'язків є достатньо електрохімічно оборотними [1, 7], крім того, добре відома здатність тонких плівок ПАН витримувати умови високої потужності, що зумовлює застосування ПАН як активного електродного матеріалу в електрохімічних суперконденсаторах [8-10]. ПАН характеризується низькою питомою масою, високою теоретичною питомою ємністю, відносно високим потенціалом розкладу, що робить його у поєднанні з відповідними анодними матеріалами, такими як літій або цинк, перспективним кандидатом для розроблення акумуляторів з високою енергією. Починаючи від першої спроби розробити на основі ПАН акумуляторну батарею [11] і до сьогодні, велика кількість даних була накопичена по ефективності його застосування як матеріалу катода в електрохімічних джерелах енергії [12]. Отримані величини питомих значень ємності і енергії ПАН катодів, що повідомляються в

літературі, є дуже різними. Але найвищі значення питомої ємності були в межах від $170 \text{ А} \times \text{год} \times \text{кг}^{-1}$ [13] у водних електролітах та $160 \text{ А} \times \text{год} \times \text{кг}^{-1}$ [14] в пропіленкарбонаті. Це пов'язано з тим, що заряд/розрядні властивості поліанілінових катодів сильно залежать від розчинника, складу електроліту і його концентрації, товщини плівок електродів і густини струму розряду. Крім того ПАН характеризується дуже швидкою гетерогенною кінетикою переносу електрона, низьким опором його провідного стану, що забезпечує високі питомі потужності. В ряді робіт, наприклад [15, 16], повідомляється про значний вплив на підвищення питомих ємнісних і псевдоємнісних показників суперконденсаторів використання йодидного редокс-активного електроліту з вмістом окисно-відновної пари $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ($E^0 = 0,545 \text{ В}$). Незважаючи на те, що максимальне теоретичне значення питомої ємності ПАН складає $148 \text{ А} \times \text{год} \times \text{кг}^{-1}$ розраховане на 2^x електронний перехід на 4 структурних одиниці ПАН, в роботі [13] показана можливість підвищити це значення до $245 \text{ А} \times \text{год} \times \text{кг}^{-1}$, використовуючи тонкі плівки. Проте досі не вирішена проблема підвищення питомої ємності ПАН, виготовлених з його дисперсій, шляхом використання редокс активних електролітів. Тому наша робота присвячена дослідженню впливу на розрядну питому ємність та механізм процесу допування-дедопування ПАН катодів виготовлених з його дисперсій в розчинах йодидного і бромідного редокс-активних

електролітів в системі електрохімічного джерела енергії (ЕДЕ).

I. Методика експерименту

Неорганічні солі $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, KI , KBr (99% - 99,9 %, Aldrich) і цинкова фольга (Zn foil, 99,99%, Aldrich) використані для експериментів без додаткової очистки. Як активний матеріал для катода використовували високодисперсний поліанілін, легований різними аніонами: поліанілін-хлорид (ПАН-Cl), поліанілін-сульфат (ПАН- SO_4), поліанілін-бромід (ПАН-Br), поліанілін-йодид (ПАН-I), що отримані окисною полімеризацією. Для отримання ПАН, легованого сульфатною, йодидною, бромідною або хлоридною кислотою, хімічним способом, до 50 мл 1 М розчину HCl, HI, HBr або H_2SO_4 (марки хч) при неперервному перемішуванні додавали 2 мл перегнаного аніліну (99%, Aldrich). Розчин охолоджували до $5^\circ C$ і, перемішуючи, по краплям додавали 50 мл розчину персульфату амонію (Aldrich) (2,5 г) в 1 М HCl або H_2SO_4 . Утворену забарвлену реакційну суміш (зелена-темно зелена) на 24 години залишали для завершення процесу. Отриманий продукт відфільтровували, промивали водою на фільтрі, сушили до постійної маси. Всі зразки отримували у вигляді порошку з розмірами частинок 730 ± 50 нм.

Для досліджень виготовляли електроди на основі ПАН з активною масою (m_a) 4-7 мг, геометричною поверхнею ($s = 1 \text{ cm}^2$), товщиною ($d = 0,1$ мм) з додаванням 5 % тефлону і 10 % ацетиленової сажі, напрусуванням їх на графітову фольгу. Для вимірювань збирались двох і трьохелектродні комірки з цинковим анодом ($s = 4 \text{ cm}^2$) та насиченим хлорсрібним (Ag/AgCl) електродом порівняння. В якості електролітів використовувались напіврозведені суміші водних насичених розчинів з вмістом KI або KBr: ел. I – 0,5(н.р. $ZnCl_2 + \text{н.р. KI}$), ел. II – 0,5(н.р. $ZnSO_4 + \text{н.р. KI}$), ел. III – 0,5(н.р. $ZnCl_2 + \text{н.р. KI}$), ел. IV – 0,5(н.р. $ZnCl_2 + \text{н.р. KBr}$), а також напіврозведені водні насичені розчини ел. Ia – 0,5 н.р. $ZnCl_2$, ел. IIa – 0,5(н.р. $ZnSO_4$ (без вмісту KI або KBr)). Двохелектродну комірку, що є прототипом ЕДЕ, можна представити у спрощеному вигляді:



тут A^- (Br^- , I^- , Cl^- , SO_4^{2-}) – аніони розчину електроліту.

Гальваностатичні цикли заряду-розряду (ГЦ) і гальваностатичний розряд (ГР) після потенціостатичного заряду (ПЗ) вимірювали на струмовому навантаженні (i) $0,5 \text{ A} \times \text{г}^{-1}$ – $1 \text{ A} \times \text{г}^{-1}$ на активну масу електрода. Циклічні вольт-амперограми (ЦВА) записувались на швидкості розгортки (v) електродного потенціалу (Е) $10^{-3} \text{ В} \times \text{с}^{-1}$. Електрохімічну імпедансну спектроскопію (ЕІС)

вихідних і допованих зразків проводили в частотному діапазоні $10^{-2} - 4 \times 10^4$ Гц з амплітудою змінного струму 0.005 В. Всі електрохімічні вимірювання були зроблені з використанням вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT 30 "ECO CHEMIE" при кімнатній температурі, а електродні потенціали представлені відносно Ag/AgCl електрода порівняння. Отримані дані вимірювань опрацьовували за відомими формулами:

$$C_3 = I_3 \times t_3 (m_a)^{-1}, \quad (2)$$

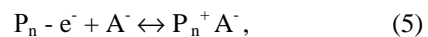
$$C_p = I_p \times t_p (m_a)^{-1}, \quad (3)$$

$$\eta = (C_p) \times (C_3)^{-1} \times 100 \% \quad (4)$$

Тут C_3 , C_p – зарядна і рорядна питома ємність на активну масу електрода, відповідно; I_3 , I_p – зарядний і розрядний струм, відповідно; t_3 , t_p – час заряду і розряду, відповідно; η – кулонівська ефективність ГЦ.

II. Отримані результати та їх обговорення

Представлений на рис. 1а несиметричний ГЦ за струмовим навантаженням ($i_3 = 1 \text{ A} \times \text{г}^{-1}$, $i_p = 0,5 \text{ A} \times \text{г}^{-1}$) ПАН-Cl в розчині 0,5(н.р. $ZnCl_2 + \text{н.р. KI}$) в системі (1) показує високу $C_p = 992 \text{ Кл} \times \text{г}^{-1}$ ($278 \text{ A} \times \text{год} \times \text{кг}^{-1}$) з $\eta = 80 \%$ і здатність матеріалу до циклювання. Для вивчення характеру процесу на електродах в досліджуваній системі ЕДЕ проводили вимірювання за трьохелектродною системою. Вимірювання гальваностатичного розряду анода і катода за трьохелектродною схемою (рис.1, б, в) показує, що досліджувана система (1) складається з поляризованого катода на основі ПАН та неполяризованого Zn – анода. Поляризація катода ($\Delta E = 0,56 \text{ В}$), а ΔE для цинку має мале значення, яким можна знехтувати. При цьому катод на основі ПАН-Cl забезпечує $C_p = 1012 \text{ Кл} \times \text{г}^{-1}$ ($281 \text{ A} \times \text{год} \times \text{кг}^{-1}$) після ПЗ $E = 0,7 \text{ В}$. А використання потенціостатичного заряду при 1,6 В підвищує C_p до $1176 \text{ Кл} \times \text{г}^{-1}$ ($327 \text{ A} \times \text{год} \times \text{кг}^{-1}$), рис. 1, з (крива 2). Як показують отримані розрядні дані, потенціостатичний заряд в даному випадку є більш ефективним. На поляризованому електроді на основі ПАН відбувається процес електрохімічного допущання-дедопущання аніонами шарів поліаніліну (рис. 1, в):



тут, P_n – ПАН, n – ступінь полімеризації, A^- – аніон.

А на неполяризованому електроді (рис. 1, б) процес електролітичного осадження і анодного розчинення цинку:



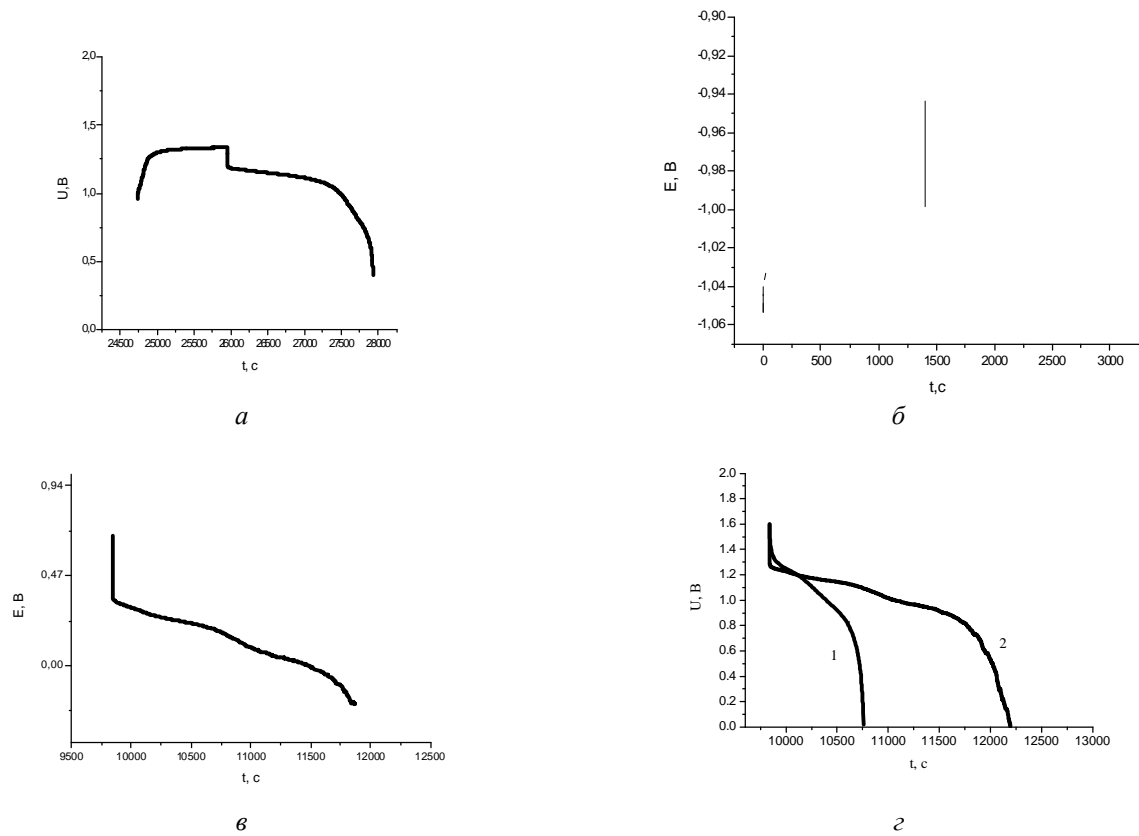
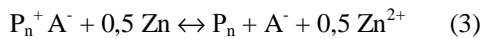


Рис.1. ГЦ ($i_3 = 1 \text{ A} \times \text{г}^{-1}$, $i_p = 0,5 \text{ A} \times \text{г}^{-1}$) Пан-СІ в ел. І (а); (б) ГЦ Zn електрода в ел. І; (в) ГР ($i = 0,5 \text{ A} \times \text{г}^{-1}$) після ПСЗ ($E = 0,7 \text{ В}$) Пан-СІ в ел. І виміряний за трьохелектродною схемою; ГР ($i = 0,5 \text{ A} \times \text{г}^{-1}$) після ПСЗ ($E = 1,6 \text{ В}$) Пан-СІ в ел. І а (1) і в ел. І (2).

Загальний струмотворчий процес досліджуваного ЕДЕ (рис.1г) можна представити в такому вигляді:



Використовуючи потенціостатичний заряд отримано також розрядні залежності ПАН-СІ в розчині 0,5 н.р. ZnCl_2 (рис.1, г, крива 1) і ПАН- SO_4 в розчинах 0,5н.р. ZnSO_4 (рис. 2, а, крива 2), які за

числовими значеннями $C_p = 126 - 127 \text{ A} \times \text{год} \times \text{кг}^{-1}$, не перевищують теоретичне значення $148 \text{ A} \times \text{год} \times \text{кг}^{-1}$. А ГР ПАН- SO_4 в 0,5(н.р. $\text{ZnSO}_4 + \text{н.р. KI}$) при $i_p = 1 \text{ A} \times \text{г}^{-1}$ й РанІ 0,5(н.р. $\text{ZnCl}_2 + \text{н.р. KI}$) при $i_p = 0,5 \text{ A} \times \text{г}^{-1}$ (рис.2. а, б) показує значне зростання C_p в електролітах з йодидними йонами. Дані ГР в цих розчинах представлені в таблиці 1.

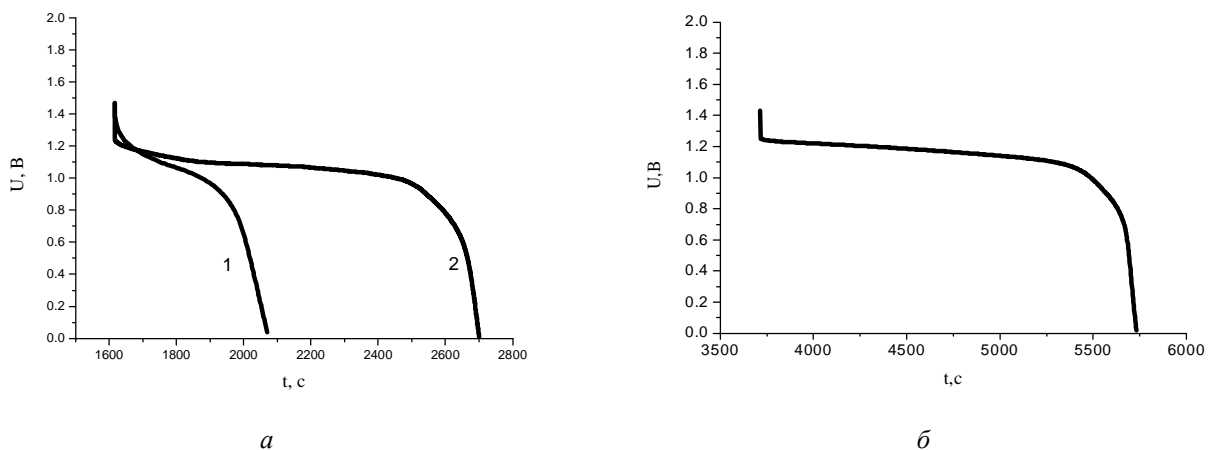


Рис.2. (а) ГР ($i_p = 1 \text{ A} \times \text{г}^{-1}$) Пан SO_4 в ел.ІІ а (1) і в ел.ІІ (2); (б) ГР ($i_p = 0,5 \text{ A} \times \text{г}^{-1}$) РанІ в ел. ІІІ.

Використання розчину 0,5 (н.р. $\text{ZnCl}_2 + \text{н.р. KBr}$) суттєво підвищує розрядну напругу електрода на основі ПАН-Br, що має за даними рис.3,а значення 1,64 В на струмовому навантаженні $0,63 \text{ A} \times \text{г}^{-1}$ в системі ЕДЕ (рис. 3, а). Гальваностатичний розряд

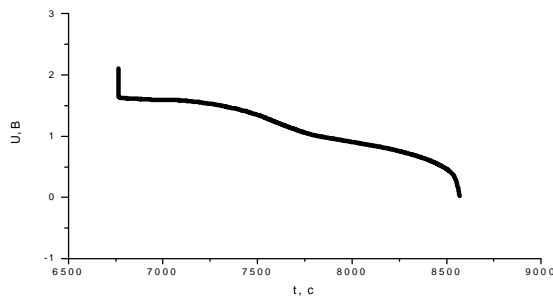
при $i_p = 0,3 \text{ A} \times \text{г}^{-1}$ записаний за трьохелектродною схемою вимірювання показує підвищення в два рази розрядної напруги електрода в розчині броміду, в порівнянні з йодидними розчинами. При цьому зберігається велике значення $C_p = 1159 \text{ Кл} \times \text{г}^{-1}$

¹ (322 А×год×кг⁻¹), а підвищення розрядної напруги пропорційно підвищує розрядну питому ємність ПАН катода.

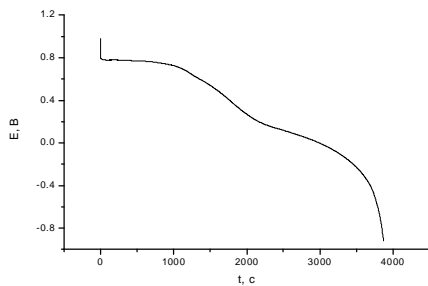
Таблиця 1

Значення C_p після потенціостатичного заряду

Матеріал	Електроліт	U _{пер} , В	i _p , А×г ⁻¹	C _p , А×год×кг ⁻¹
Пан-Cl	ел. Ia	1,7	0,5	127
Пан-SO ₄	ел. IIa	1,7	0,5	126
Пан-I	ел. III	1,47	0,5	301
Пан-Br	ел. IV	2,1	0,63	313
Пан-Cl	ел. I	1,6	0,5	327
Пан-SO ₄	ел. II	1,48	1,0	301



а

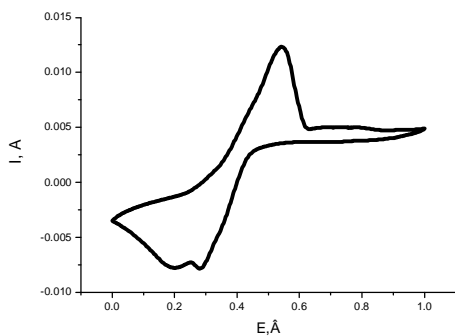


б

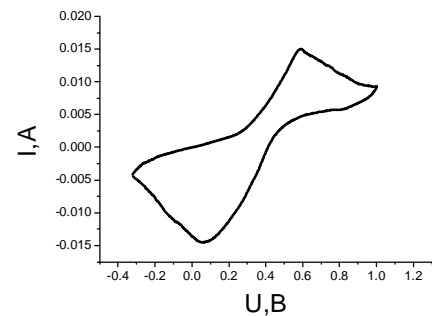
Рис. 3. ПАН-Br в ел. IV: (а) ГЦ (i_p=0.63 А×г⁻¹) і (б) ГР (i_p = 0,3 А×г⁻¹) виміряний за трьохелектродною схемою.

Отримані дані ГР (таблиця 1) показує в 2,4-2,6 разів зростання питомої ємності до 301-327 А×год×кг⁻¹ в йодидних і бромідних електролітах електродів на основі ПАН-Cl і ПАН-SO₄.

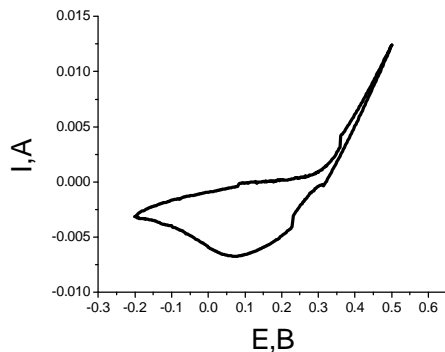
Для підтвердження механізму процесів на електродах з ПАН записувались ЦВА в робочих межах електродних потенціалів. На ЦВА добре видно анодні максимуми при E від 0,5 В до 0,58 В, який відповідає переходу лейкоемаральдін-емеральдин [6, 7] і катодні піки оборотного переходу емеральдин – лейкоемаральдин (рис. 4. а, б, в, г) при E, що міняється від - 0,06 В до 0,28 В. Параметри ЦВА представлені в таблиці 2.



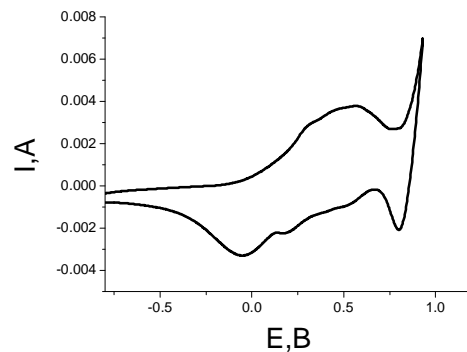
а



б



в



г

Рис.4. Циклічні вольт-амперограми PANSO₄(а), PANCl(б), PANI(в), PANBr(г) (v = 10⁻³ В×с⁻¹).

На ЦВА ПАН-I (рис. 4, в) не спостерігається окремого максимуму при E⁰ = 0,534 В (відносно стандартного водневого електрода порівняння)

виділення йоду у вільному стані та утворення окисно-відновної пари при E⁰ = 0,545 В за рівнянням:

$$\Gamma_3 + 2e^- = 3\Gamma \quad (6)$$

А на ЦВА ПАН-Вr (рис. 4, з) добре видно максимум анодного струму при $E = 0,92$ В. Він пов'язаний з утворенням окисно-відновної пари $3\text{Br}^- / \text{Br}_3^-$ при $E^0 = 1,05$ В за рівнянням:



А також виділенням бром у вільному стані при $E^0 = 1,087$ В за рівнянням:



і катодний пік при $E = 0,8$ В його перетворення до йонного стану. При звичайних зворотних переходах лейкоемаральдин-емеральдин, досліджені електроди з ПАН характеризуються високими питомими розрядними ємностями й кулонівськими ефективностями при високих густинах струму. Так наприклад, ЦВА ПАН-Cl (рис. 4, б) характеризується $C_p = 350 \text{ А} \times \text{год} \times \text{г}^{-1}$ (катодна поляризація циклу) з $\eta = 70 \%$, при густинах струму $2,9 - 3 \text{ Аг}^{-1}$. А цикл ПАН-Вr (рис. 4, з) характеризується $C_p = 278 \text{ А} \times \text{год} \times \text{г}^{-1}$ з $\eta = 96\%$.

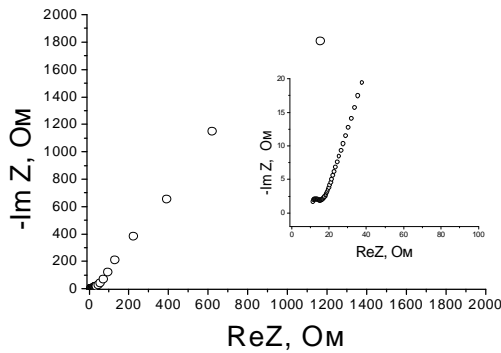
Таблиця 2

Параметри ЦВА

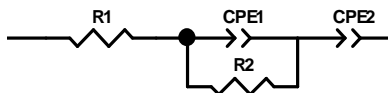
Матеріал	Електрод-роліт	$E_{\text{макс.}}$, В	$I_{\text{макс.}}$, $\text{А} \times 10^3$	$E_{\text{мін.}}$, В	$I_{\text{мін.}}$, $\text{А} \times 10^3$
Пан-Cl	ел. I	0,58	15	0,07	14,6
Пан-SO ₄	ел. II	0,54	12,3	0,28	7,9
Пан-I	ел. III	0,5	12,4	0,08	6,9
Пан-Вr	ел. IV	0,54	3,8	-0,06	3,3

Діаграми Найквіста (ДН) досліджених матеріалів у гальванічній системі (рис. 5, а, рис. 6, а), записані в незарядженому стані ПАН (стан лейкоемаральдину), представляють собою петлю при високих частотах (кінетичний контроль) і пряму

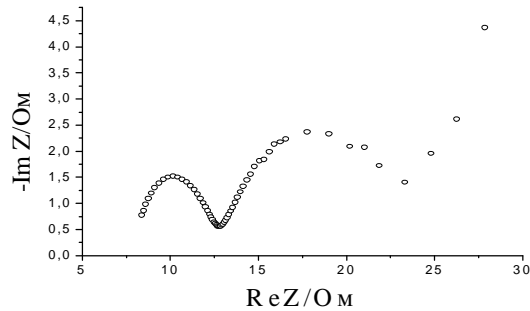
лінію з різним нахилом при малих частотах (дифузійний контроль). Вони можуть бути представлені добре відомими еквівалентними електричними схемами (ЕЕС) [17]. На представлених ЕЕС (рис. 5, рис. 6) R1 означає внутрішній електричний опір вимірюваної системи; C1, C2 – ємності подвійного електричного шару межі розділу електрод-електроліт; R1, R2 – опори стадії перенесення електрона через межю розділу електрод-електроліт; CPE1, CPE2 – елементи постійної фази або неідеальні ємності; W_0 – відкритий дифузійний імпеданс Варбурга. Так наприклад, імпедансні дані ПАН-I можна представити ЕЕС, яка була використана для моделювання незаряджених електродів ПАН [9] з великим загальним активним опором 1160 Ом, який визначається імпедансом на найменшій частоті. А електроди на основі ПАН-Вr можна представити ЕЕС з відкритим дифузійним імпедансом Варбурга (W_0), рис. 5, б. ДН записані для заряджених електродів (стан емеральдину) радикально міняються, як це добре видно на рис. 5, а, б і рис. 6, а, б. ЕЕС зарядженого електрода ПАН-I представляється двома послідовно з'єднаними ланками з паралельно під'єднаними ємністю подвійного електричного шару (C2 і C3) і опору стадії перенесення заряду ($R2 = 5,5 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ і $R3 = 12,5 \text{ Ом} \times \text{см}^2$) з загальним активним опором 28 Ом. Для ПАН-Вr спостерігається трансформація ЕЕС, яка означає чисто кінетичний контроль процесу заряду електрода при зменшенні загального активного опору від 135 Ом до 27 Ом, а $R2 = 25 \text{ Ом} \times \text{см}^2$. Значне підвищення провідності заряджених електродів у стані емеральдину є добре відомим з літератури фактом [6, 7].



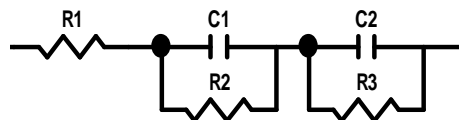
а



б



в



г

Рис. 5. Пан-I: ДН незарядженого електрода (а) і його ЕЕС (б), ДН зарядженого електрода (в) і його ЕЕС (г).

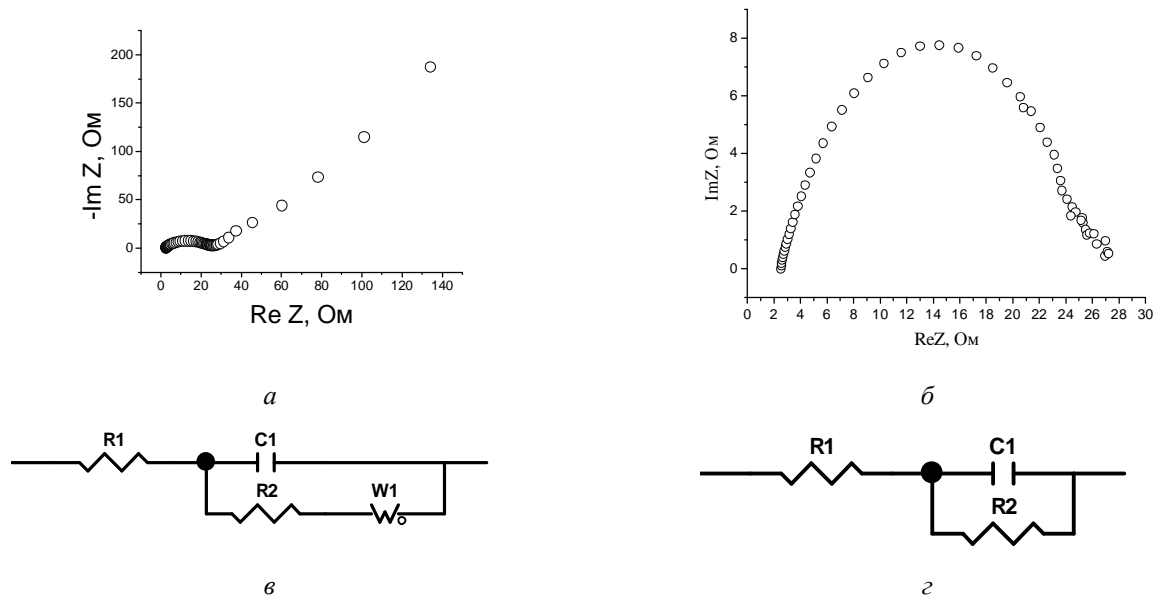


Рис. 6. Пан-Вг: ДН незарядженого електрода (а) і його ЕЕС (б), ДН зарядженого електрода (в) і його ЕЕС (г).

лейкоемеральдин під час розряду. Спостерігається також значне зростання провідності заряджених електродів, які мають тільки кінетичний контроль з опором стадії перенесення заряду $13,5 - 25 \text{ Ом} \times \text{см}^2$.

Висновки

В роботі вперше показано, що використання електроліту з йодидними і бромідними йонами підвищує в середньому в 2,4 – 2,6 разів розрядну питому ємність поліаніліну в системі електрохімічного джерела енергії. Отримані розрядні питомі ємності $301-327 \text{ А} \times \text{год} \times \text{кг}^{-1}$ на розрядних густинах струму не менше $0,5 \text{ А} \times \text{г}^{-1}$ перевищують більше як в 2 рази теоретично розраховану питому ємність $148 \text{ А} \times \text{год} \times \text{кг}^{-1}$ переходу лейкоемералдин-емералдин. При цьому встановлено звичні переходи в процесі заряду та емеральдин-

Бахматюк Б.П. – к.х.н., доцент кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства;
Аксіментьєва О.І. – д.х.н., головний науковий співробітник, професор кафедри фізичної та колоїдної хімії;
Дупляк І.Я. – аспірант кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства;
Горбенко Ю.Ю. – м.н.с. кафедри фізичної та колоїдної хімії.

- [1] K.M. Molapo, P.M. Ntangili, R.F. Ajayi, G. Mbambisa, S.M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, E.I. Iwuoha, J. Electrochem. Sci. 7, 11859 (2012).
- [2] A.J. Heeger, Synth.Metals., 123, 23 (2002).
- [3] А.М. Тимонов, С.В. Васильєва, Соросовский образовательный журнал 6, 33 (2000).
- [4] J.N. Gavvani, A. Hasani, Nouri, M. Mahyari, A. Saleh, Sensors and Actuators B: Chemical 229, 239 (2016).
- [5] О.І. Аксіментьєва, Фізико-хімічні закономірності одержання і властивості електропровідних полімерів у тонкому шарі. Дис.док. хім.наук. Львівський національний університет імені Івана Франка, 347 (2000).
- [6] A. Mac Diarmid, Curr. Appl Phys. 1, 269 (2001).
- [7] N. Mashita, K. Miroguchi, K. Kume, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintaris, Synth.Met. 36, 139 (1990).
- [8] B.E. Conway, J.Electrochem. Soc. 138, 1539 (1991).
- [9] B.E. Conway, Electrochemical Supercapacitors, Kluwer Academic Publishers (Plenum Press, New York, 1999).
- [10] C. Arbizanni, M. Mastragastino, R. Paraventi, Adv. Mater. 8, 331 (1996).
- [11] R. De Surville, M. Josefowitz, L.T. Yu, J. Perichon, R. Buvet, Electrochim. Acta 13, 1451 (1968).
- [12] P. Novak, K. Muller, K.S.V. Santhanam, O. Haas, Chem. Rev. 97, 207 (1997).
- [13] Z. Mandić, M.K. Roković, T. Pokupčić, Electrochimica Acta 10, 2941 (2009).
- [14] J. Desilvestro, W. Scheifele, O. Haas, J. Electrochem. Soc. 139, 2727 (1992).
- [15] B.P. Bakhmatyuk, Electrochimica Acta, 163, 167 (2015).
- [16] S.T. Senthikumar, R.K. Selvan, M. Ulaganathan, J.S. Melo, Electrochimica Acta 115, 518 (2014).
- [17] V.F. Lvovich, Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena (Wiley: Hoboken, 2012).

Electrochemical Properties of Polyaniline in Aqueous Environments of Iodide and Bromide in the System of Electrochemical Energy Source

¹*Lviv Polytechnic National University, 12 St. Bandera Street, Lviv 79013, Ukraine*

²*Ivan Franko National University of Lviv, 8 Kyrylo and Mefodiy Street, Lviv 79005, Ukraine, bakhmatyukb@gmail.com*

The influence on specific discharge characteristics of redox - active iodide and bromide electrolytes of polyaniline as the cathode material in electrochemical energy sources with zinc anode was studied. Electrochemical and capacitive properties of PAN cathode was investigated using galvanostatic, potentiostatic, cyclic voltampermetric and impedance methods. It was established that PAN cathode inherent discharge specific capacity of $C_p = 126 \text{ A} \times \text{h} \times \text{kg}^{-1}$ with current load $i = 103 \text{ A} \times \text{kg}^{-1}$ in zinc - sulfate electrolyte and $C_p = 301 \text{ A} \times \text{h} \times \text{kg}^{-1}$ in the same conditions in the presence of KI. Thus there is a reverse transition of various forms of PAN leucoemeraldine / emeraldine, that among the redox electrolyte causes increase in electrical capacitance and conductivity of PAN electrodes in the charged state.

Keywords: leucoemeraldine / emeraldine, specific capacity, iodide and bromide redox-active electrolytes.

В.В. Гончарук¹, В.М. Огенко², Л.В. Дубровіна¹, Д.Д. Кучерук¹,
О.В. Набока², І.В. Дубровін³

Синтез вуглець-кремнеземних наноматеріалів карбонізацією сополімеру ацетату целюлози з поліізоціанатом

¹Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, пр. Академіка Вернадського 42,
03680, Київ-142, Україна, e-mail: dubrovina@ua.fm

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, пр.Академіка Палладіна 32/34,
03680, Київ-142, Україна, e-mail: vladimir.ogenko@gmail.com

³Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова 17, Київ-154,
Україна, e-mail: div@ua.fm

Карбонізацією сополімеру ацетату целюлози з поліізоціанатом в матриці із силіцій діоксиду синтезовано вуглець-кремнеземний наноматеріал, який складається із наночасток SiO₂ та вуглецевих наноутворень розміром від декількох нм (товщина) до декількох мкм (довжина). Структуру і склад піровуглецю досліджували методами СЕМ та ЕДРС. В присутності у реакційній суміші нікол хлориду в порах композиту додатково до вуглецевого покриття на частинках SiO₂ утворюються шарувато-стрічкові та волокнисті наноструктури вуглецю розміром до декількох мкм та частинки металевого Ніколу розміром до 200 нм.

Ключові слова: вуглець-кремнеземні наноматеріали, поліізоціанат, ацетат целюлози, пірогенний кремнезем, нікол хлорид, карбонізація.

Стаття поступила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Пористі вуглецьвмісні матеріали знаходять широке застосування в якості вискоефективних сорбентів, носіїв каталізаторів, мембранних систем для фільтрації розчинів або розподілу газів, літій-іонних акумуляторів, вони перспективні як магнітні, електро- і теплопровідні матеріали [1-3].

Структурну основу вуглецевих наноматеріалів складають квазі-sp²-гібридизовані атоми Карбону, об'єднані або в замкнуті сферичні (фулереноподібні) або несферичні кластери, або в графенові листи, згорнуті в квазіодномірні безшовні трубки [4], однак властивості матеріалів, що представляють собою наноструктури вуглецю, визначаються їх макроструктурою, яка залежить від способу одержання. В останні роки широке розповсюдження одержав синтез вуглецю в оксидних, керамічних або цеолітних матрицях, що дозволяє отримувати структури вуглецю різного розміру і форми. Матричний синтез є також вирішенням проблеми одержання і стабілізації наноструктурованих матеріалів з металевими включеннями. Пори

неорганічних матриць визначають розмір і форму наноструктур і забезпечують збереження вихідних розмірів матеріалів за рахунок ізоляції частинок стінками пор. Часто для одержання вуглецю в пористих матеріалах використовують твердофазну карбонізацію. Якщо для неї використовують полімери, то їх, як правило, наносять у вигляді тонкого шару на пористу матрицю. При термічному розкладанні полімерного прекурсора в твердій фазі утворюються такі вуглецеві структури як активоване вугілля, молекулярні сита, волокна та ін. При твердофазній карбонізації вуглець, що утворився, концентрується в об'ємі пір або на їх поверхні, його структури відрізняються високою щільністю і мікропористістю. Формування тієї чи іншої структури піровуглецю залежить від концентрації і складу полімеру і проміжних продуктів карбонізації, її умов та ін. В якості полімерних і органічних прекурсорів частіше всього застосовують фенольні смоли, полііміди, конденсовані ароматичні сполуки тощо, тобто ті, що відносяться до невідновлюваної сировини [5-9].

В "інтересах сталого розвитку (sustainable development)" доцільно використовувати сировину з

відновлюваних джерел, наприклад, деревину, але для неї є властивою залежність складу від породи дерева. Використання целюлози, основного компоненту рослинної сировини, ускладнюється її поганою розчинністю у звичайних розчинниках, тому найбільш інтересні з практичної точки зору її ефіри та естери [10-13]. Раніше ми в матриці з силіцій діоксиду отримали в присутності нікол хлориду наноструктури вуглецю карбонізацією карбоксиметилцелюлози (КМЦ), а із тривимірною сополімеру ацетату целюлози з поліізоціанатом отримали вуглецеві нанотрубки [14-15].

В цій роботі ми продовжили дослідження утворення наноструктур вуглецю із тривимірного сополімеру ацетату целюлози з поліізоціанатом в матриці із пірогенного силіцій діоксиду в присутності нікол хлориду при механічному перемішуванні реакційної суміші на відміну від роботи [15], де було застосовано ультразвукову обробку.

I. Експериментальна частина

Початковими компонентами були промисловий ацетат целюлози (АЦ) ($M_v = 30$ тис., вміст зв'язаної оцтової кислоти 53,1 %), поліізоціанат (ПІЦ) марки IsoPMDI92140 (фірма "Elastogran", Німеччина), який є продуктом на основі 4,4'-діфенілметандіізоціанату з високофункційними олігомерами та ізомерами (концентрація NCO-груп складає 31 %, середня функціональність $\sim 2,7$), та нікол хлорид ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (хч). Для формування матриць використовували пірогенний кремнезем (силіцій діоксид) А-300 ($S_{пит} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) (Калуський дослідно-експериментальний завод Інституту хімії поверхні НАНУ), який прожарювали при 600°C . $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ розчиняли в етанолі, АЦ - в ацетоні, використовували розчини АЦ з концентрацією 1 і 5 г/дл.

Для одержання сополімеру АЦ з ПІЦ змішували ПІЦ з розчинами АЦ (співвідношення АЦ:ПІЦ=1:2 по масі) та $NiCl_2$ і відливали пливкі на підкладках з поліетилену. Для утворення сополімеру АЦ з ПІЦ в матриці з силіцій діоксиду одночасно змішували розчин АЦ, ПІЦ (співвідношення АЦ:ПІЦ = 1:2 по масі), розчин нікол хлориду та пірогенний кремнезем, який додавали до одержання однорідного гелю, використовували механічне перемішування зі швидкістю 60 об/хв. Концентрація Ni^{2+} по відношенню до АЦ в складала 15 мас.%. Всі зразки висушували на повітрі при кімнатній температурі до постійної маси, а потім карбонізували при 750°C в потоці азоту.

Мікрофотографії СЕМ одержано на електронних мікроскопах Philips FEG SEM-XL30 та Leo Ultra 55 FEG SEM (Zeiss). Для проведення дослідження зразки наносили на двосторонню електропровідну липку стрічку. Прискорююча напруга складала 1,5 - 2,0 кВ. Топографію зразків вивчали в режимі вторинних електронів за допомогою детектору розсіяних електронів з низкою енергією EsB (фільтруючий потенціал 1,3 - 1,5 кВ).

Елементний склад зразків досліджували з застосуванням енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) за допомогою EDX Oxford Inca System на 10 кВ.

II. Результати та обговорення

NCO-групи, які присутні в ПІЦ, легко вступають в реакцію з гідроксильними групами АЦ і молекулами води, що присутні в кристалогідраті нікол хлориду і ацетоні (його перед використанням не осушували). В результаті цих реакцій утворюється трьохмірний сополімер АЦ з ПІЦ, який є поліуретансечовиною. Якщо реакційна суміш містить силіцій діоксид, то на його поверхні є OH-

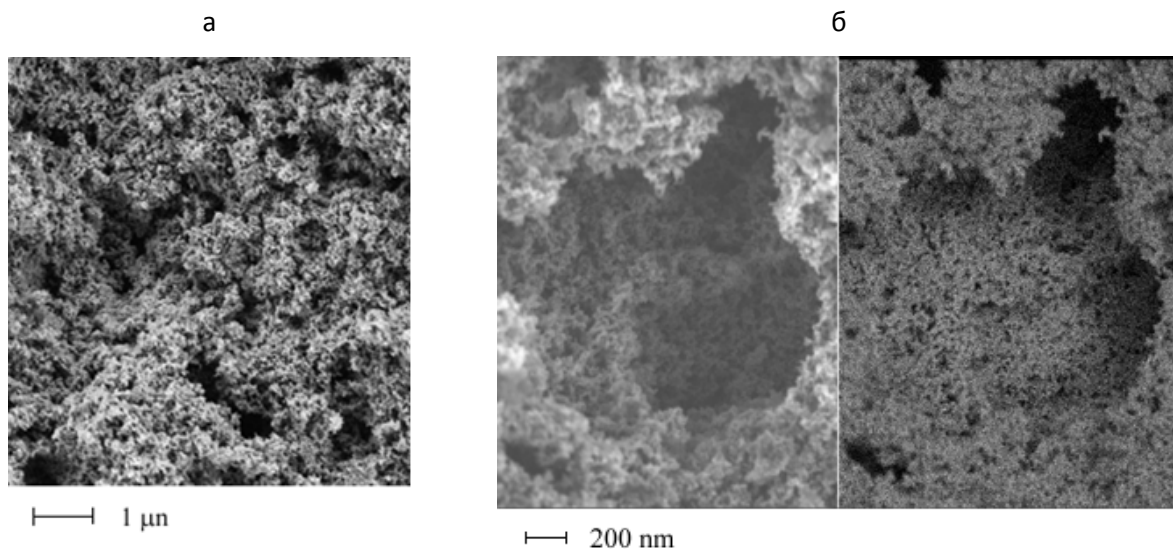


Рис. 1. Мікрофотографії вуглецьвмісного композиту, одержаного при карбонізації сополімеру АЦ з ПІЦ в матриці з силіцій діоксиду в режимі вторинних електронів (а, б) та за допомогою детектору розсіяних електронів з низкою енергією EsB (б). Концентрація АЦ становила 5 г/дл.

групи, тому одержаний сополімер додатково буде хімічно зв'язаний з поверхнею дисперсних частинок [16].

За рахунок процесу самоорганізації (self-assembly) формування сополімеру і матриці із силіцій діоксиду відбувається одночасно, включно з адсорбцією вихідних компонентів і продуктів реакції між ними на поверхні частинок кремнезему. При нагріві одержаного після висушування ксерогелю йде піроліз з утворенням різноманітних форм вуглецю і низькомолекулярних газоподібних сполук. Після карбонізації як плівки, так і масивні зразки набувають чорне забарвлення.

Мікрофотографії карбонізованого в матриці з SiO_2 сополімеру АЦ з ПЦД представлено на рис. 1. З рис. 1 видно, що зразок композиту представляє собою просторову структуру з розвинутою пористістю із частинок силіцій діоксиду, які покрити шаром нанодисперсного вуглецю. При великому збільшенні видно, що розмір частинок SiO_2 зріс майже в 4 рази від вихідних 5 нм, на мікрофотографії, яку одержано за допомогою детектору розсіяних електронів з низькою енергією EsB видно, що фазовий склад композиту досить однорідний. Пори є порожнинами різноманітного розміру і форми в об'ємі зразка [17-18].

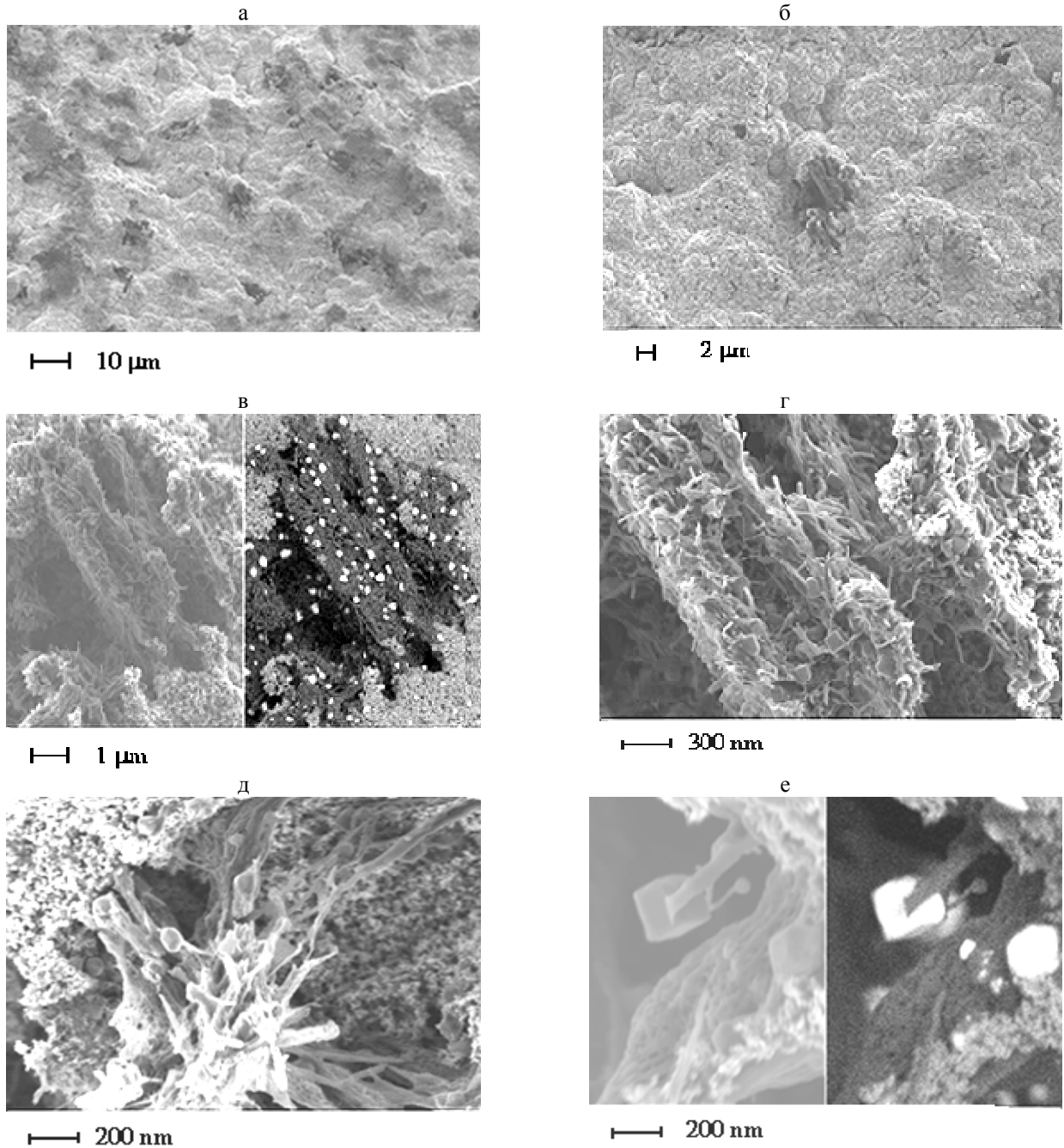


Рис. 2. Мікрофотографії вуглецьвмісного композиту, одержаного при карбонізації сополімеру АЦ з ПЦД в матриці з силіцій діоксиду в присутності нікол хлориду в режимі вторинних електронів (а-е) та за допомогою детектору розсіяних електронів з низькою енергією EsB (в, е). Концентрація АЦ становила 5 г/дл.

Процес утворення сополімеру в матриці SiO_2 з ПЩ та розчину АС в присутності нікол хлориду, який вводили у вигляді розчину в етанолі, є особливим саме наявністю в реакційній суміші додаткової органічної речовини, яка реагує з ПЩ - етанолом. Етанол не тільки не змішується з полімероутворюючими компонентами, але і його ОН-групи реагують з NCO-групами ПЩ з обривом зростаючого полімерного ланцюга. Внаслідок цього в зростаючій розгалуженій полімерній сітці утворюються області, в яких локалізовано етанольний розчин нікол хлориду і куди дифундує вуглекислий газ, що виділяється при реакції NCO-груп ПЩ з водою. Цей газ залишається у формованій структурі у вигляді бульбашок, утворюючи первинну порову структуру. Стінки таких пор збагачені фрагментами полімерної сітки, що утворюються з ПЩ. Так як процес перемішування був зупинений після отримання візуально однорідної суміші компонентів, то після затвердіння реакційної суміші було одержано спінений композит з візуально

фіксованою пористістю. Якщо перемішування суміші робити ультразвуком, то ступінь диспергування зростає і розмір пор зменшується, що ми спостерегли раніше [15].

Для визначення топографії та складу композиту на рис. 2 представлено в різному масштабі мікрофотографії вуглецьмісного композиту, який було одержано з АЦ (концентрація розчину 5 г/дл) та ПЩ в матриці силіцій діоксиду в присутності NiCl_2 . З рис. 2, в-2, д видно, що в порах композиту спостерігається локальне концентрування піровуглецю у вигляді пластинчато-стрічкових і волокнистих структур. Розмір цих утворень коливається від декількох нм (товщина) до декількох мкм (довжина). Продукти піролізу, що утворюються при карбонізації полімерно-органічних складових композиту, відновлюють Ni^{2+} до металевого Ніколу, який утворює кристали розміром до 200 нм (рис. 2, в-2е) і є каталізатором для утворення наноструктурованого вуглецю. Карбонізація відбувалася при температурі 750 °С, тому розмір

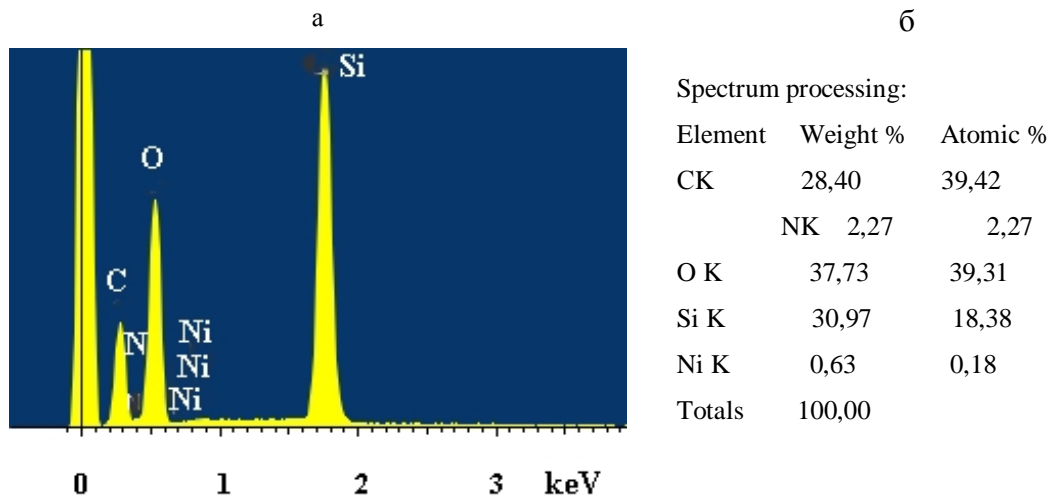


Рис. 3. ЕДРС спектр (а) та склад (б) вуглецьмісного композиту, одержаного при карбонізації сополімеру АЦ з ПЩ в матриці з силіцій діоксиду в присутності нікол хлориду. Концентрація АЦ становила 5 г/дл.

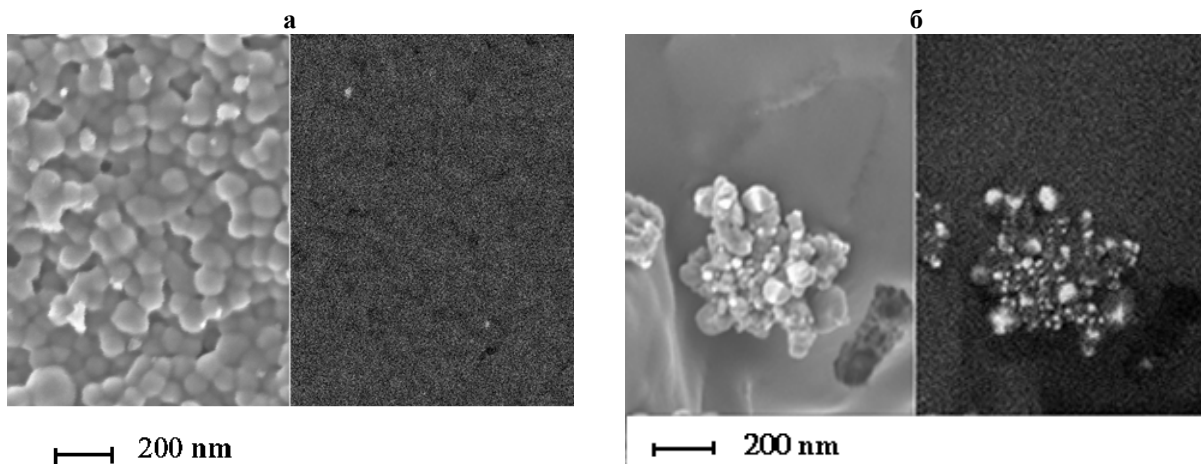


Рис. 4. Мікрофотографії плівок, які одержано при карбонізації сополімеру АЦ з ПЩ в присутності нікол хлориду в режимі вторинних електронів (а, б) та за допомогою детектору розсіяних електронів з низкою енергією EsB (а, б). Концентрація АЦ становила 1 (а) та 5 (б) г/дл.

піровуглецевих структур дуже сильно залежить від розміру частинки каталізатору. У результаті взаємодії продуктів піролізу з металевим Ніколом утворюється зародок карбонової фази, що має розмір, близький до розміру кристалу Ніколу, його частинка не встигає накопичити кількість вуглецю, необхідну для досягнення ступеня пересичення, відповідної для утворення зародка з меншим, ніж у каталізатора, розміром [19-20]. Це в кінцевому результаті призводить до того, що розмір зростаючих вуглецевих структур відповідає розміру частинки каталізатору - утворюються протяжні стрічкові структури вуглецю, які ростуть з граней кристалу Ніколу, та ниткоподібні з менших ніколових частинки (рис. 2,е), а вся пора заповнюється шарувато-пластинчастим піровуглецем.

При використанні для синтезу сополімеру АС з ПЩ в матриці з SiO_2 розчину АС з концентрацією 1 г/дл, як в присутності нікол хлориду, так і без нього, утворюються пористі карбонізати, що представляють собою остов з силіцій діоксиду з нанесеним на нього вуглецем. У карбонізаті з нікол хлоридом подекуди зустрічаються включення металевого Ніколу. Такий результат пояснюється тим, що в наданих зразках концентрація розчинника – ацетону – в 5 разів більше по відношенню до SiO_2 , ніж при використанні розчину АС з концентрацією 5 г/дл, тому, мабуть, вуглець, який утворюється, більш рівномірно розподіляється по масі зразка і об'ємна концентрація його і Ніколу недостатня для утворення нанониток або пластинчастих структур вуглецю (хоча по масі співвідношення ПЩ:АС: Ni^{2+} таке саме, як і при використанні АС з концентрацією 5 г/дл).

На рис. 3 наведено результати вивчення складу вуглецьвмісного композиту методом ЕДРС, з якого видно, що він майже на третину складається з Карбону, а також містить Силіцій, Оксиген, Нітроген та Нікол. Сумарна атомна концентрація Силіцію та Оксигену співпадає зі складом SiO_2 . Наявність Нітрогену обумовлена залишками від карбонізації продуктів реакцій за участю ПЩ при формуванні його сополімеру.

На рис. 4 представлено мікрофотографії плівок, які було одержано при карбонізації сополімеру АС з ПЩ з різної вихідної концентрацією АС в присутності нікол хлориду. З рис. 4 видно, що плівки

представляють собою щільні зразки без поруватості (внаслідок низької товщини реакційної суміші на підкладинці вуглекислий газ встигає до отвердіння композиту відділитися з плівки у повітря). При використанні розчину АС з концентрацією 1 г/дл карбонізована плівка складається з вуглецевих глобул (рис. 4,а). Такий результат можна пояснити збільшенню концентрації ацетону в порівнянні з розчином АС при 5 г/дл, внаслідок чого сополімер знаходився у розчиннику у вигляді дисперсії, при концентрації 5 г/дл плівка у такому ж масштабі виглядає досить щільною (рис. 4,б). Обидва зразки, скоріше всього, складаються виключно з скловуглецю. Із нікол хлориду при піролізі утворився металевий Нікол у вигляді поодиноких включень (4,а) та друз з кристалів (4,б) [15-18]. Тобто ніякого особливого інтересу і властивостей ці піровуглецеві зразки не мають.

Таким чином, в результаті проведеної роботи було розроблено простий та енергетично низьковитратний метод синтезу комплексного вуглець-кремнеземного наноматеріалу, який можна використовувати в якості сорбенту, Ni/C/SiO_2 каталізатору або носія для іншого металевовмісного каталізатору.

Висновки

Карбонізацією сополімеру ацетату целюлози і полізоціанату в матрицях з пірогенного кремнезему в присутності нікол хлориду синтезовано вуглецьвмісні наноккомпозити, що містять в своєму складі структури піровуглецю у вигляді пластинчато-стрічкових та волокнистих структур та металеві наночастинки Ніколу. На структуру і склад композиту можна впливати, якщо змінювати об'ємну концентрацію полімероутворюючих компонентів. Розмір вуглецевих утворень коливається від декількох нм (товщина) до декількох мкм (довжина), а частинки Ніколу від декількох до 200 нм.

Автори висловлюють подяку П. Енокссону (Chalmers University of Technology, Гетеборг, Швеція) за підтримку в проведенні досліджень методом СЕМ та ЕДРС.

- [1] S. Iijima, Nature. 354, 56 (1991).
- [2] J.M. Schnorr, T. M. Swager, Chem. Mater. 23, 646 (2011).
- [3] L.F. Sharanda, Y.Y. Khomunyk, Y.V. Rassukana, O.A. Yegorov, L.S. Lysyuk, V.M. Ogenko, S.V. Volkov, P.P. Ony'sko, Curr.Green Chem. 2(3) 306 (2015).
- [4] Ю.С. Нечаев., О.К. Алексева, Успехи химии. 73(12), 1308 (2004).
- [5] А.П. Солдатов, И.А. Родионова, Е.И. Школьников, О.П. Паренаго, В.В. Волков, Журн. физ. хим. 78(9), 1659 (2004).
- [6] Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин, А.А. Елисеев, Успехи химии. 73(9), 974 (2004).
- [7] В.С. Комаров, Адсорбенты: вопросы теории, синтеза и структуры (Беларуская навука, Минск, 1997).
- [8] T. Takeichi, Y. Eguchi, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, M. Inagaki, Carbon. 37(4), 569 (1999).
- [9] T. Kyotani, Bull. Chem. Soc. Jpn. 79(9), 1322 (2006).
- [10] B. Goodell, X. Xie, Y. Qian, G. Daniel, M. Peterson, J. Jellison, J.Nanoscience and Nanotechnology. 8, 2472 (2008).

- [11] J. Qu, C. Luo, Q. Cong, X. Yuan, Environ. Chem. Lett. 10, 153 (2012).
- [12] Z. Kang, E. Wang, B. Mao, Z. Su, L. Chen, L. Xu, Nanotechnology. 16, 1192 (2005).
- [13] S. Paul, S. K. Samdarshi, New Carbon Materials. 26, 85 (2011).
- [14] O. Naboka, R. Campesi, F. Dolci, A. Sanz-Velasco, L. Dubrovina, V. Ogenko, M. Bielewski, P. Moretto, P. Gatenholm, P. Enoksson, 15th European Conference on composite materials (ECCM15) (Venice, Italy, 2012), Article ID 1052, 1.
- [15] L. Dubrovina, O. Naboka, V. Ogenko, P. Gatenholm, P. Enoksson, J. Mater. Sci. 49(3), 1144 (2014).
- [16] Дж. Саундерс, К. Фриш, Химия полиуретанов (Мир, Москва, 1968).
- [17] В. О. Димарчук, В. М. Огенко, О. В. Набока, Л. В. Дубровіна, Я. В. Зауличний, О.Ю. Хижун, Доп. НАН України. 8, 83 (2008).
- [18] Р. Айлер, Химия кремнезема: Пер. с англ. (Мир, Москва, 1982).
- [19] В.В. Чесноков, Р.А. Буянов, Серия: Критические технологии. Мембраны. 4, 75 (2005).
- [20] Э.Г. Раков, Рос.хим.журн. 48, 12 (2004).

V.V. Goncharuk¹, V.M. Ogenko², L.V. Dubrovina¹, D.D. Kucheruk¹,
O.V. Naboka², I.V. Dubrovin³

Synthesis of Carbon-Silica Nanomaterials by Carbonization of Cellulose Acetate and Polyisocyanate Copolymer

¹*Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water of the National Academy of Sciences of Ukraine, prosp. Akademik Vernadsky 42, 03680, Kyiv-142 Ukraine*

²*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, prosp. Akademik Palladin 32/34, 03680, Kyiv, Ukraine*

³*Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, General Naumov str. 17, 03680, Kyiv, Ukraine*

Cellulose acetate and polyisocyanate copolymer synthesized by mechanical mixing of cellulose acetate, polyisocyanate and fumed silicon dioxide in the presence of nickel chloride was carbonized in silicon dioxide template. Copolymer and silicon dioxide template were formed simultaneously. Composite structure and composition was studied with SEM and EDS. SEM showed that porous carbonaceous nanomaterial was synthesized. Formed carbon is represented by coating on silicon dioxide, layered ribbon-like and fibrous structures in template pores with size from several nm (thickness) to several microns (length). Metallic nickel crystals up to 200 nm in size were fabricated in composite pores from Nickel chloride by reduction of Ni²⁺ with products of pyrolysis of organic compounds.

Key words: carbon-silica nanomaterials, polyisocyanate, cellulose acetate, fumed silica, nickel chloride, carbonization.

Є.Є. Гвоздівський¹, Р.О. Денисюк¹, В.М. Томашик², З.Ф. Томашик²

Хімічна обробка CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ водними розчинами HNO_3 – HI –лактатна кислота

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка;
²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України

Методом диску, що обертається, досліджено кінетику процесів розчинення CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ в йодвиділяючих травильних композиціях HNO_3 – HI –лактатна кислота. Визначено залежності швидкості травлення вказаних матеріалів від концентрації окиснювача та органічного розчинника. Оптимізовано склади поліруючих травників і режими хіміко-динамічного полірування поверхні досліджуваних напівпровідникових матеріалів. Встановлено вплив вмісту Zn та Hg у складі твердих розчинів на якість отриманої поверхні у травильних сумішах.

Ключові слова: напівпровідник, тверді розчини, монокристал, травник, поверхня, хімічне травлення, полірування.

Стаття постуила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Напівпровідникові матеріали типу $A^{II}B^{VI}$, зокрема кадмій телурид і тверді розчини на його основі, широко застосовуються як матеріал для виготовлення сонячних елементів, детекторів рентгенівського та γ -випромінювання, елементів ІЧ-оптики та підкладок для епітаксійного нарощування шарів $Cd_xHg_{1-x}Te$. Незважаючи на широке практичне використання вказаних матеріалів та виготовлення на їх основі приладів, існують технологічні проблеми при виборі оптимальних складів поліруючих травильних композицій як для хіміко-механічного, так і для хіміко-динамічного полірування. Саме тому виникає необхідність проведення комплексних досліджень процесів, які проходять на границі розділу вказаних напівпровідників з різними активними середовищами з метою створення нових травильних композицій та режимів модифікації поверхні напівпровідникових матеріалів типу $A^{II}B^{VI}$ [1-2].

Хімічне травлення напівпровідників є однією з найпоширеніших операцій при хімічній обробці у виробництві напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем. Воно також використовується при дослідженні і практичному використанні напівпровідників для очистки поверхні від забруднень і оксидів та видалення з поверхні порушеного при механічній обробці шару. Хімічне

травлення має ряд суттєвих переваг в порівнянні з іншими методами обробки. Його відносна простота і доступність реалізації не потребує складного і дорогого обладнання. Процес забезпечує швидке проведення і достатньо надійне отримання кінцевих результатів, що робить його універсальним для обробки різноманітних напівпровідникових матеріалів [3].

Попередні експерименти та аналіз складу травильних композицій показали перспективність використання потрійних систем на основі галогенідних кислот та різних окиснювачів для різноманітних обробок поверхні CdTe, $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ [4-6].

Метою даної роботи є встановлення кінетики фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe і твердих розчинів $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$, $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ з йодвиділяючими водними розчинами HNO_3 – HI –лактатна кислота, визначення концентраційних меж травильних композицій за їх дією на поверхню напівпровідника та швидкості розчинення вказаних матеріалів, розробка і оптимізація складів поліруючих травильних композицій і створення методик та режимів обробки досліджуваних напівпровідників розробленими травниками з метою отримання високоякісної полірованої поверхні кристалів.

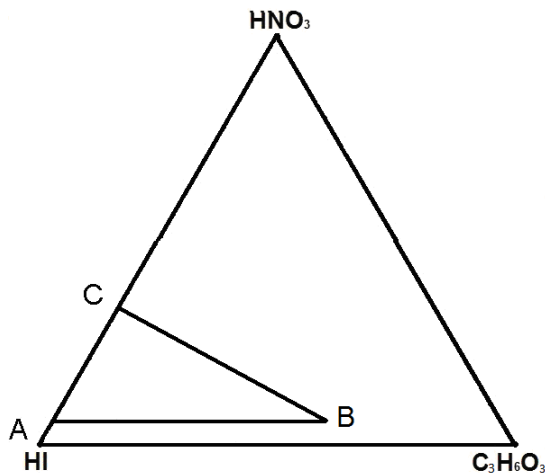


Рис. 1. Досліджуваний концентраційний інтервал водних розчинів HNO_3 - HI - $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ при об'ємному співвідношенні компонентів $\text{HNO}_3 : \text{HI} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 5 : 95 : 0; **B** – 5 : 35 : 60; **C** – 25 : 75 : 0.

I. Експериментальна частина

Для досліджень використовували монокристалічні неорієнтовані зразки нелегованого CdTe n -типу провідності, вирощеного методом

Бриджмена, а також тверді розчини $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$. Площа монокристалічних пластин складала $\approx 0,5 \text{ см}^2$, а їх товщина – 1,5-2 мм. Після механічного полірування пластини приклеювали піцеїном неробочою стороною на кварцові підкладки. Перед дослідженням із зразків видаляли порушений при різці та шліфуванні шар товщиною 80 мкм в травнику того ж складу, в якому проводили подальше розчинення в установці для хіміко-динамічного полірування (ХДП). Одночасно розчиняли 3-4 зразки. Протравлені пластини промивали спочатку в 0,1 М розчині $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для повного розчинення йоду з поверхні, потім в дистильованій воді і висушували на повітрі.

Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини кристалу до і після травлення годинниковим індикатором ІЧ-1 з точністю $\pm 0,5$ мкм, причому розходження в вимірюваній товщині, як правило, не перевищувало 5 %. Лімітуючі стадії процесу розчинення матеріалів визначали із залежностей швидкості травлення від температури ($T = 283\text{-}303 \text{ K}$) та від швидкості обертання диску ($22\text{-}122 \text{ хв}^{-1}$).

Для приготування травильних композицій використовували 57 %-ну йодидну, 70 %-ну нітратну та 80 %-ну лактатну кислоти ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) (всі реактиви марки "х.ч."). Розчини готували безпосередньо перед процесом травлення і витримували 60-120 хв. для встановлення хімічної рівноваги взаємодії між

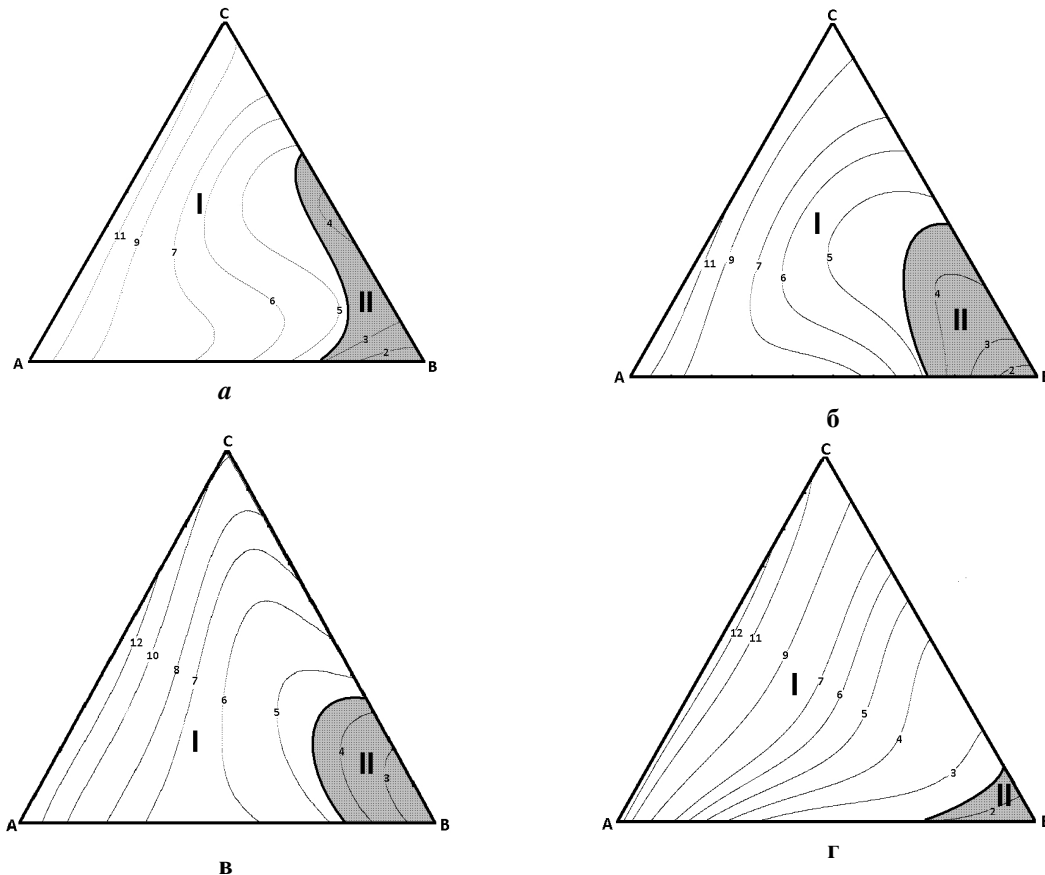


Рис. 2. Поверхні однакових швидкостей травлення (мкм/хв) CdTe (**а**), $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ (**б**), $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ (**в**), $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ (**г**) ($T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні ($\text{HNO}_3 : \text{HI} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 5 : 95 : 0; **B** – 5 : 35 : 60; **C** – 25 : 75 : 0.

компонентами суміші.

Для вивчення мікрорельєфу і структури поверхні пластин після травлення використовували універсальний контрольний мікроскоп ZEISS JENATECH INSPECTION з цифровою відеокамерою при збільшенні від 25× до 1600× та механічний контактний метод визначення шорсткості поверхні за допомогою профілографа ДЕКТАК 3030 AUTO II.

За результатами попередніх експериментальних досліджень обрано концентраційні інтервали розчинів, в яких травильні композиції HNO₃-HI-C₃H₆O₃ є гомогенними, а швидкості травлення монокристалів CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te не прямували до нульових значень. Вивчення взаємодії напівпровідникових матеріалів з розчинами системи HNO₃-HI-C₃H₆O₃ проводили в концентраційному інтервалі із співвідношенням компонентів (в об. %): (5-25) HNO₃ : (35-95) HI : (0-60) C₃H₆O₃ при T = 297 K та $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$ (рис. 1).

Концентраційні залежності швидкості травлення CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te побудовано з використанням математичного планування експерименту на симплексах, при цьому було виявлено області розчинів з поліруючими (область I) та селективними (область II) властивостями по відношенню до досліджуваних напівпровідників.

Видно, що швидкість розчинення зразків у вказаних розчинах змінюється від 2 до 12 мкм/хв. Максимальні значення швидкості травлення характерні для розчинів із найбільшим вмістом HI (кут А) концентраційного трикутника, а мінімальні – з найбільшим вмістом лактатної кислоти (кут В) (рис. 2).

Для розчинів, з об'ємним вмістом компонентів (об. %): (5-25) HNO₃ : (35-95) HI : (0-60) C₃H₆O₃, встановлено, що при низькій концентрації цинку спостерігається зменшення швидкості травлення (Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te – 2 – 11 мкм/хв), що може бути

пов'язано із ущільненням структури монокристалу у зв'язку з меншим атомним радіусом Zn. При збільшенні вмісту цинку до 10 ат. % спостерігається збільшення швидкості травлення (Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te – 2 – 12 мкм/хв) при однакових складах травильних сумішей. Швидкість розчинення CdTe в досліджуваних травниках становить 2 – 11 мкм/хв.

Селективні травники (рис. 2, область II) розчиняють зразки зі швидкістю 2-4 мкм/хв з утворенням ямок круглої форми на полірованій поверхні.

На рис. 3, а представлено залежності швидкості розчинення CdTe, Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te, Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te та Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te при 293 ± 0,5 K від швидкості обертання диску в поліруючому розчині з вмістом (об. %): 10 % HNO₃ + 75 % HI + 15 % C₃H₆O₃.

Видно, що розчинення монокристалів в досліджуваному травнику проходить за дифузійним механізмом, оскільки відповідні прямі прямують в початок координат або відтинають незначний відрізок на осі ординат.

Температурна залежність швидкості розчинення вказаних напівпровідників, побудована в координатах $\ln v \sim 1/T$ (рис. 3, б), дала можливість з використанням рівняння Арреніуса розрахувати значення уявної енергії активації процесу для всіх досліджуваних матеріалів, яка становить $E_a < 30 \text{ кДж/моль}$ (табл. 1), що підтверджує дифузійний механізм розчинення досліджуваних напівпровідників в поліруючому розчині.

За отриманими експериментальними результатами визначено склади травильних композицій, що мають поліруючі властивості по відношенню до поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Zn_xTe і Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te, при цьому шорсткість полірованої поверхні (R_z) не перевищує 50 нм. Розроблено методику хімічної обробки поверхні напівпровідників, яка включає очистку

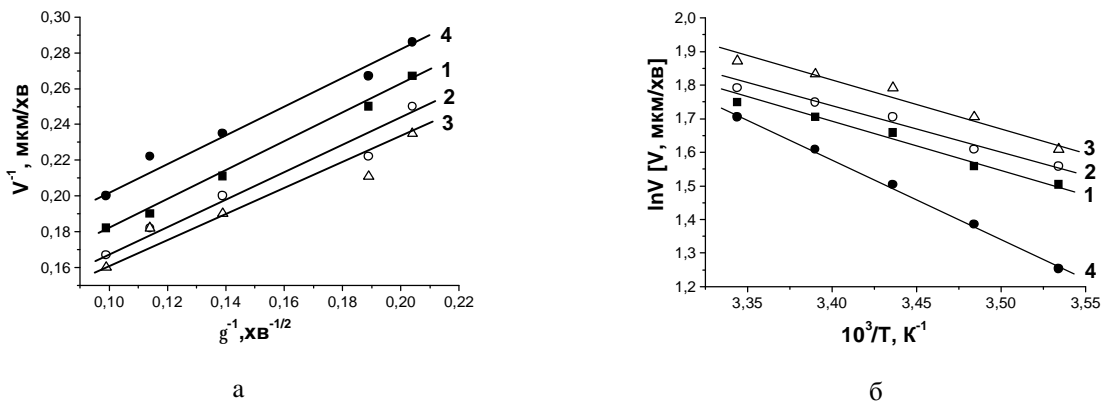


Рис. 3. Залежність швидкості розчинення CdTe (1), Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te (2), Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te (3) та Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te (4) від швидкості перемішування (T = 293 K) (а) і температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині (в об. %) 10 % HNO₃ + 75% HI + 15% C₃H₆O₃.

Таблиця 1

Значення уявної енергії активації напівпровідників при поліруванні в розчині (в об. %) 10 HNO₃ + 75 HI + 15 C₃H₆O₃ ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$)

Напівпровідник	CdTe	Cd _{0,96} Zn _{0,04} Te	Cd _{0,9} Zn _{0,1} Te	Cd _{0,2} Hg _{0,8} Te
E _a , кДж/моль	11,2	10,7	11,5	19,8

органічними розчинниками, процес травлення та фінішну промивку в розчинах, що розчиняють залишки травильних сумішей.

Встановлено, що для отримання високоякісної полірованої поверхні CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ методом ХДП можна використовувати розчини системи HNO_3 –HI– $C_3H_6O_3$ з вмістом компонентів (в об. %) (5-25) HNO_3 : (35-95) HI : (0-60) $C_3H_6O_3$, а процес проводити в інтервалі температур 295-298 К при швидкості обертання диску 82 хв^{-1} .

Висновки

В результаті експериментальних досліджень,

розроблено йодвиділяючі травники, які характеризуються високою поліруючою здатністю. Побудовано поверхні однакових швидкостей розчинення (діаграми Гіббса) і встановлено границі існування поліруючих та селективних травників. Показано, що хіміко-динамічного полірування CdTe та твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ можна використовувати розчини з високим вмістом HI.

На основі температурних залежностей та залежностей від швидкості обертання диску встановлено, що процес полірування досліджуваних зразків знаходиться в дифузійній області. Розраховано значення уявної енергії активації процесу полірування для CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$.

- [1] Є.О. Білевич, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик, С.Г. Даниленко, Фізика і хімія твердого тіла1(2), 267 (2000).
- [2] З.Ф. Томашик, О.Р. Гуменюк, В.Н. Томашик, П.И. Фейчук, Конденсированные среды и межфазные границы5(3), 248 (2003).
- [3] Б.Д. Луфт, В.А. Перевошиков, Л.Н. Возмилова, И.А. Свердлин, К. Г. Марин, Физико–химические методы обработки поверхности полупроводников (Радио и связь, Москва, 1982).
- [4] Є.О. Білевич, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик, С.Г. Даниленко, Фізика і хімія твердого тіла1(2), 267 (2000).
- [5] З.Ф. Томашик, С.Г. Даниленко, П. Сифферт, В.Н. Томашик, П.И. Фейчук, Е.О. Билевич, Оптоэлектроника и полупров. техника 35, 57 (2000).
- [6] З.Ф. Томашик, Е.О. Билевич, В.Н. Томашик, Конденсир. среды и межфаз. границы 3(3), 237 (2001).

Е.Е. Hvozdiyevskyy¹, R.O.Denysyuk¹, V.M.Tomashyk², Z.F.Tomashik²

Chemical Treatment of CdTe and Solid Solution $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ and Aqueous Solutions of HNO_3 –HI–Lactate Acid

¹Zhytomyrsky State University named after Ivan Franko;
²Institut Semiconductor Physics. VE Lashkarev NAS of Ukraine

The method of disk rotating kinetics of dissolution processes CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ in iodvydilayuyuchyh etching compositions HNO_3 –NO–lactate acid. The dependence of etching rate of said material concentration oxidizer and organic solvent. Optimized polishing compositions herbalists and modes chemical dynamic polishing of semiconductor materials studied. The influence of Zn and Hg content in the composition of solid solutions on the quality of the resulting surface etching mixtures.

Keywords: semiconductor solid solutions, single crystal, herbalist, surface, chemical etching, polishing.

Н.Ю. Філоненко¹, О.М. Галдіна²

Вплив карбону на фізичні та структурні властивості бориду Fe₂B

¹ДЗ «Дніпропетровська державна медична академія МОЗ України», вул. Дзержинського, 9, Дніпропетровськ, 49044, Україна, e-mail: natph@mail.ru;

²Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, 49010, Україна, e-mail: alexandragaldina@gmail.com

У роботі досліджено вплив карбону на структурні та фізичні властивості бориду заліза Fe₂B у сплавах системи Fe-B із вмістом карбону 0,05 - 0,80 % (мас.) і бору 9,0 - 15,0 % (мас.), інше – залізо. Для визначення фізичних властивостей сплавів використовували мікроструктурний, мікрорентгеноспектральний та рентгеноструктурний аналізи.

Легування карбонем бориду Fe₂B призводить до незначної деформації кристалічної решітки та впливає на фізичні характеристики бориду. В роботі за застосуванням квазіхімічного методу було отримано залежність вільної енергії бориду від температури та визначено межу розчинності карбону в бориді заліза Fe₂B. Карбон може заміщати до 3–8 % атомів бору в фазі Fe₂B в залежності від температури. При високих температурах розчинність карбону в даній фазі зростає. Отримані в роботі розрахункові данні добре узгоджуються з експериментальними даними.

Ключові слова: борид заліза Fe₂B, сплави Fe-B, вільна енергія фази, розчинність карбону.

Стаття постуила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Для сплавів систем Fe-B та Fe-B-C однією із складових структури є борид заліза Fe₂B [1]. Утворення бориду заліза Fe₂B із вмістом 8,825 % (мас.) бору відбувається при температурі 1633 К в результаті перитектичного перетворення $L + FeB \leftrightarrow Fe_2B$ [1-2].

Відомо, що карбон впливає на фазові перетворення в сплавах системи Fe-B [3-4] та характеризується малою розчинністю в боридах заліза [2, 5-7], але межа його розчинності в бориді Fe₂B не визначена.

Метою даної роботи було виявити вплив карбону на фізичні та структурні властивості бориду Fe₂B.

I. Матеріали та методика досліджень

Дослідження проводили на зразках із вмістом карбону 0,05 - 0,80 % (мас.) і бору 9,0 - 15,0 % (мас.), інше – залізо. Для отримання сплавів систем Fe-B використовували шихту такого складу: залізо карбонільне (з вмістом заліза 99,95 % (мас.)),

аморфний бор (з вмістом бору 97,5,0 % (мас.)), графіт електродний ЕУО (з вмістом карбону 99,96 % (мас.)). Виплавку зразків проводили в печі Тамана з графітовим нагрівачем в алундових тиглях в атмосфері аргону при швидкості охолодження сплавів 10 К/с. Для визначення хімічного складу сплаву використовували хімічний та спектральний аналіз [8]. Мікротвердість фаз вимірювали на приборі ПМТ-3.

Фазовий склад сплавів визначали за допомогою оптичного мікроскопа «Неофот-21». Основні результати мікрорентгеноспектрального аналізу отримані за допомогою електронного мікроскопа JSM-6490 зі скануючою приставкою ASID-4D й енергодисперсійного рентгеновського мікроаналізатора «Link Systems 860» із програмним забезпеченням. Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 у монохроматизованому Fe-K α випромінюванні. Теоретичний розрахунок дифрактограм фаз було виконано з використанням програми «CaRIne v. 3.1».

II. Результати та їх обговорення

Структура Fe_2B має об'ємноцентровану тетрагональну елементарну комірку та відноситься до структурного типу $CuAl_2 D_{4h}^{18} - I4/mcm$ з 12 атомами в елементарній комірці [9-10]. В структурі фази Fe_2B відбувається пошарове розташування площин з атомів заліза, які утворюють однакові квадратні сітки та площин з атомів бору [5]. Площину для $z = 0,5$ розвернуто на кут $\varphi = 37,6^\circ$ по відношенню до площини ($z = 0; 1$). Для побудови кристалічної структури та теоретичних ліній даної фази на дифрактограмі було використано програму «CaRIne v. 3.1» (рис. 1). Отримані криві на дифрактограмі збігаються з дифрактограмою ASTM.

Атоми бору розташовані у вершинах тетрагональної призми. У бориді Fe_2B існують площини без атомів бору, наприклад (110) [11]. Наявність площин з різною щільністю упаковки

повинно сприяти різкій анізотропії росту бориду. Анізотропія та сили міжатомної взаємодії приводять до того, що кристали бориду мають форму прямих призм з правильним квадратом в основі та ростуть з найбільшою швидкістю в напрямку (011), що призводить до збагачення їх домішками й дефектами та сприяє утворенню неоднорідності, а саме пор, тріщин тощо. Ймовірно, наявність вакансій в структурі Fe_2B внаслідок видалення атомів бору з решітки надає дуже сприятливі умови для впровадження атомів карбону, оскільки атоми карбону з вакансіями утворюють стабільні комплекси, в наслідок чого збільшується ковалентний зв'язок [12].

В результаті легування бориду карбоном спостерігається незначна зміна параметру ґратки (табл. 1).

Присутність карбону в сплаві на основі заліза з вмістом бору 10,0 % (мас.) призводить до збільшення числового значення розміру кристалітів, ступінь

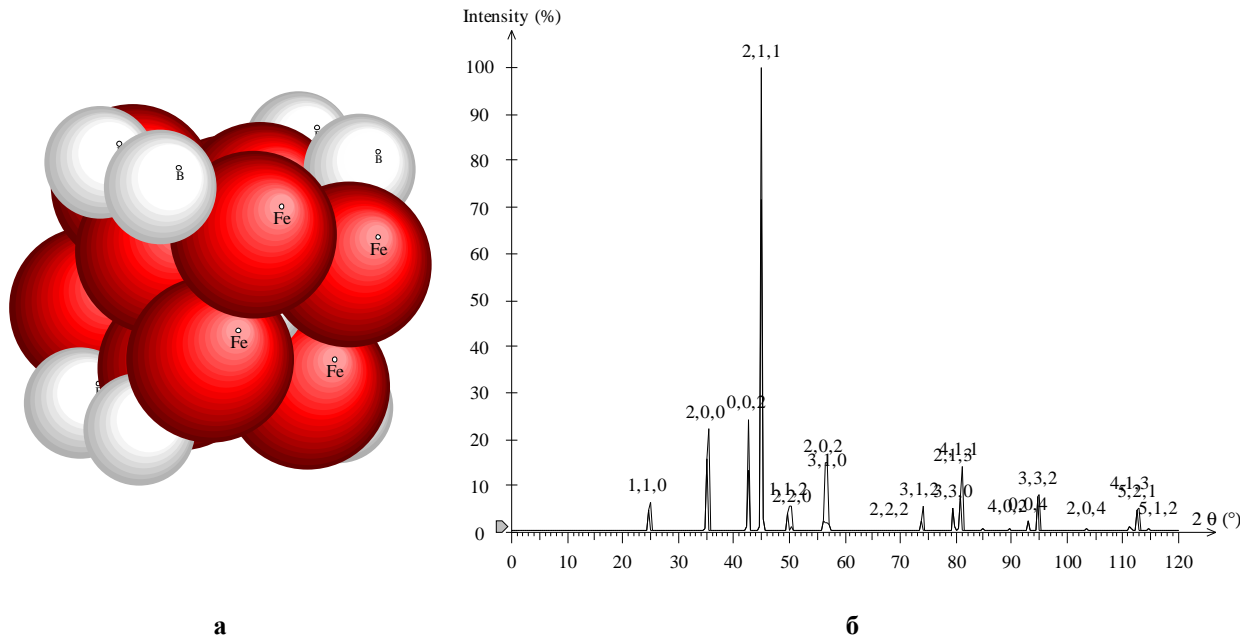


Рис. 1. Структура боридної фази Fe_2B (а) та дифрактограма (б).

Таблиця 1

Параметри кристалічної ґратки фази Fe_2B

Вміст, % (мас.)		$Fe_2B_{\text{експер}}$		$Fe_2B_{\text{табл.}}$		Джерело
Бору	Карбону	a, Å	c, Å	a, Å	c, Å	
10,0	-	5,1074	4,2464	5,108	4,242	[1]
10,0	0,1	5,1109	4,2398	5,109	4,24	[2]
10,0	0,3	5,1137	4,2372	5,109	4,249	[9]
10,0	0,5	5,1142	4,2355	5,09	4,235	[10]

Таблиця 2

Розмір кристалітів, ступінь мікронапружень, густина дислокацій у бориді Fe_2B

Вміст, % (мас.)		Розмір кристалітів L, Å	Ступінь мікронапружень	Густина дислокацій, $\rho \times 10^{10}$, $см^{-2}$
Бору	Карбону			
10,0	-	452	$2,13 \cdot 10^{-3}$	6,52
10,0	0,1	692	$1,63 \cdot 10^{-3}$	10,6
10,0	0,3	1092	$3,23 \cdot 10^{-3}$	10,87
10,0	0,6	1215	$4,04 \cdot 10^{-4}$	11,79

Таблиця 3

Мікротвердості та склад бориду Fe₂B в залежності від вмісту бору та карбону в сплаві

Вміст, % (мас.)		Мікротвердість Нц, ГПа	Вміст бору, % (мас.)	Вміст карбону, % (мас.)
Бору	Карбону			
10,0	-	14,89	8,83	-
10,0	0,2	15,09	8,57	0,16
10,0	0,3	15,13	8,48	0,18
10,0	0,6	15,13	8,45	0,32

мікронапружень та густини діслокацій (табл. 2).

Мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що в бориді Fe₂B масовий вміст бору становить 8,6-8,25%, а карбону – 0,15 - 0,4 % (мас.), інше – залізо.

Аналіз отриманих результатів дозволив зробити припущення, що можливе заміщення атомів бору атомами карбону в кристалічній решітці бориду Fe₂B. Більш того, було експериментально визначено межу розчинності 0,15 - 0,4 % (мас.).

Для отримання розрахункових результатів межі розчинності атомів карбону в решітці бориду Fe₂B було застосовано квазіхімічний метод [13]. Розташування атомів бору в решітці бориду Fe₂B умовно можна розділити на дві підрешітки. Перша підрешітка – розташування атомів бору, які мають вісім найближчих атомів заліза на відстані 2,17 Å. Другу підрешітку умовно розділили на дві. В першій два атоми розташовані на відстані 2,12 Å, а в другій чотири – на відстані 3,61 Å один від одного (див.

рис. 1, а).

Взаємодію атомів Fe-Fe, Fe-B, Fe-C можна врахувати наступним чином: енергії взаємодії пар атомів v_{FeB} , v_{FeC} , v_{BB} , v_{CB} , v_{CC} та для чотирьох атомів бору, розташованих на відстані 3,61 Å – v'_{BB} , v'_{CB} та v'_{CC} . Для числових значень енергії взаємодії пар атомів використовували результати, наведені в роботі [14].

Вільну енергію бориду Fe₂B можна визначити за формулою: $F = E - kT \ln W$, де E – внутрішня енергія фази Fe₂B, W – термодинамічна вірогідність розміщення атомів у вузлах кристалічної решітки бориду, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

Таким чином, вільна енергія бориду Fe₂B визначається таким чином:

$$F = - \sum_{i=1}^8 (N_{Fe_i}^{(1)} N_B^{(2)} v_{FeB} + N_{Fe_i}^{(1)} N_C^{(2)} v_{FeC}) - \sum_{i=1}^2 \left(N_{B_i}^{(2)} N_B^{(2)} v_{BB} + N_C^{(2)} N_{B_i}^{(2)} v_{CB} + N_{C_i}^{(2)} N_C^{(2)} v_{CC} \right) - \\ - \sum_{i=1}^4 \left(N_{B_i}^{(2')} N_B^{(2')} v'_{BB} + N_C^{(2')} N_{B_i}^{(2')} v'_{CB} + N_{C_i}^{(2')} N_C^{(2')} v'_{CC} \right) - \\ - kT (N (\ln N - 1) - N_B^{(2)} (\ln N_B^{(2)} - 1) - N_B^{(2')} (\ln N_B^{(2')} - 1) - N_C^{(2)} (\ln N_C^{(2)} - 1) - N_C^{(2')} (\ln N_C^{(2')} - 1) - \\ - (N - N_B - N_C) (\ln (N - N_B - N_C) - 1))$$

тут $N_B = N_B^{(2)} + N_B^{(2')}$, $N_C = N_C^{(2)} + N_C^{(2')}$, де $N_{Fe}^{(1)}$ – кількість атомів заліза в першій решітці, $N_B^{(2)}$ та $N_C^{(2)}$ – кількість атомів бору та карбону в другій підрешітці, N – загальна кількість вузлів, відповідно.

Щоб розрахувати розчинність карбону в бориді, потрібно знайти розв'язок системи рівнянь:

$$\frac{\partial F}{\partial N_B^{(2)}} = 0, \frac{\partial F}{\partial N_B^{(2')}} = 0, \frac{\partial F}{\partial N_C^{(2)}} = 0 \text{ та } \frac{\partial F}{\partial N_C^{(2')}} = 0. \quad (1)$$

Отримана система рівнянь (1) трансцендентна. Зазвичай розв'язок таких рівнянь можна отримати графічно або чисельно. Але в рамках даної задачі доцільно розглянути асимптотичний розв'язок рівнянь. Для цього представимо логарифм, що входить кожного з кожного з рівнянь системи (1) у вигляді ряду Тейлора (це припустимо за умовами його збіжності):

$$\frac{\partial F}{\partial N_B^{(2)}} = - \sum_{i=1}^8 N_{Fe_i}^{(1)} v_{FeB} - \sum_{i=1}^2 (2 N_{B_i}^{(2)} v_{BB} + N_{C_i}^{(2)} v_{CB}) - kT \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N_B^{(2)} - 1)^n}{n} + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N - N_B - N_C - 1)^n}{n} = 0; \\
 \frac{\partial F}{\partial N_B^{(2)}} &= - \sum_{i=1}^4 \left(2N_{B_i}^{(2)} v_{BB} + N_{C_i}^{(2)} v_{CB} \right) - kT \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N_B^{(2)} - 1)^n}{n} + \right. \\
 & \left. + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N - N_B - N_C - 1)^n}{n} \right) = 0 \\
 \frac{\partial F}{\partial N_C^{(2)}} &= - \sum_{i=1}^8 N_{Fe_i}^{(1)} N_C^{(2)} v_{FeC} - \sum_{i=1}^2 \left(N_{B_i}^{(2)} v_{CB} + 2N_{C_i}^{(2)} v_{CC} \right) - kT \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N_C^{(2)} - 1)^n}{n} + \right. \\
 & \left. + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N - N_B - N_C - 1)^n}{n} \right) = 0; \\
 \frac{\partial F}{\partial N_C^{(2)}} &= - \sum_{i=1}^4 \left(N_{B_i}^{(2)} v_{CB} + 2N_{C_i}^{(2)} v_{CC} \right) - kT \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N_C^{(2)} - 1)^n}{n} + \right.
 \end{aligned}$$

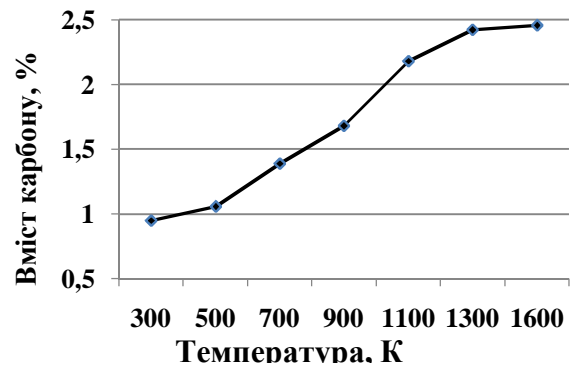
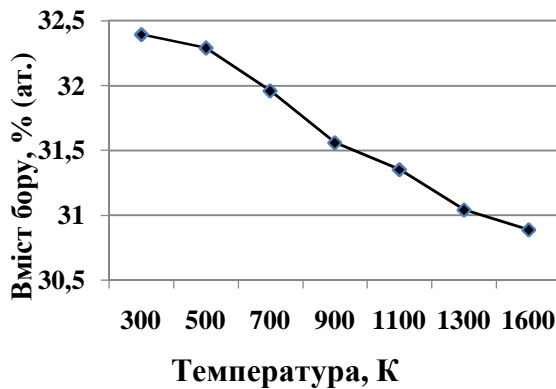


Рис. 2. Залежність від температури вмісту бору (а) та карбону (б)

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} (N - N_B - N_C - 1)^n}{n} = 0 \tag{2}$$

Для отримання асимптотичної оцінки розв'язку системи (2) достатньо розглянути два перші члени розвинення логарифмів.

Результати розв'язку рівнянь показано на рис. 2. При збільшенні температури вміст бору в бориді Fe₂B зменшується, а карбону – збільшується (рис. 2).

Аналіз отриманих результатів дозволив визначити розчинність карбону в бориді Fe₂B, а саме: встановлено, що карбон може заміщати до 3 – 8 % атомів бору в залежності від температури, що добре узгоджуються з експериментальними даними. При високих температурах розчинність карбону в даній фазі зростає.

Висновки

У роботі досліджено вплив карбону на структурні та фізичні властивості бориду заліза Fe₂B у сплавах системи Fe-B з масовим вмістом карбону 0,05 - 0,80 % і бору 9,0 - 15,0 % , інше – залізо. Слід зазначити, що легування карбоном бориду Fe₂B призводить до незначної деформації кристалічної решітки та впливає на фізичні характеристики бориду. За допомогою квазіхімічного методу отримано вільну енергію бориду Fe₂B та визначено вміст в цій фазі карбону. Виявлено, що карбон може заміщати до 3 – 8 % атомів бору в фазі Fe₂B в залежності від температури. При високих температурах розчинність карбону в даній фазі

зростає. Отримані в роботі розрахункові дані добре узгоджуються з експериментом.

Філоненко Н.Ю.-кандидат фізико-математичних наук, викладач кафедри медико-біологічної фізики та інформатики;

Галдіна О.М.-кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри теоретичної фізики.

- [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] Е.В. Суховая, Вісник Дніпропетровського університету 16(15), 106 (2008).
- [4] Н.Ю. Філоненко, Е.Ю. Береза, О.Г. Безрукавая, ВАНТ 5(87), 168 (2013).
- [5] А.С. Помельникова, М.Н. Шипко, М.А. Степович, Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования 3, 99 (2011).
- [6] Н.Ю.Філоненко, Фізика і хімія твердого тіла 12(2), 370 (2011).
- [7] Z. A. Matysina, A. M Yeremenko., A. L. Chuprina. Metal. 2003, 4 (2003).
- [8] С.В. Твердохлебова, Вісник Дніпропетров. нац. ун-ту. Сер. Фізика. Радіоелектроніка 14(12/1), 100 (2007).
- [9] Ю.Б. Кузьма, Кристаллохимия боридов (Вища школа, 1983).
- [10] К. Шуберт. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз (Металлургия, Москва, 1971).
- [11] В.А. Баринов, В.А. Цурин, С.И. Новиков и др., ФММ 103(5), 497 (2007).
- [12] Д. А.Бакланов, И. Е. Внуков, Ю. В.Жандармов, Р. А. Шатохин, Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования 4, 7 (2010).
- [13] З.А. Матысина, М.И. Милян, Теория растворимости в упорядоченных фазах (ДГУ, Днепропетровск, 1991).
- [14] О.Ю. Береза, Н.Ю. Філоненко, О.С. Баскевич, Фізика і хімія твердого тіла (13)3, 968 (2012).

N.Yu. Filonenko¹, O.M. Galdina²

Effect of Carbon on the Physical and Structural Properties of Boride Fe₂B

¹*Dnipropetrovsk State Medical Academy, 9 Dzerzhinsky Str., Dnipropetrovsk, 49044, Ukraine;*

²*Oles Honchar Dnipropetrovsk national university, 72 Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49010, Ukraine*

For Fe-B and Fe-B-C system alloys one of the structure constituent is iron boride Fe₂B but in the literature there is no information on carbon solubility limit in iron boride Fe₂B. The object of this paper is to reveal the effect of carbon on the physical and structural properties of boride Fe₂B.

Investigation was performed for the specimens with carbon content of 0,05 - 0,80 % (wt.) and boron content of 9,0 - 15,0 % (wt.), the rest is iron. To determine the physical properties of alloys we use microstructure analysis, X-ray microanalysis and X-ray structural analysis.

It is found that carbon doping of boride Fe₂B leads to a feeble lattice strain and effects on the physical characteristics of boride. We estimate the free energy of boride Fe₂B and carbon content in Fe₂B phase. Carbon can substitute up to 3 – 8 % of boron atoms in Fe₂B phase depending on the temperature which is verified by experimental data. The carbon solubility in this phase is also examined.

Keywords: iron boride Fe₂B, Fe-B alloys, free energy of the phase, carbon solubility.

С.Г. Орловська, Ф.Ф. Карімова, М.С. Шкоропадо

Дослідження впливу електричного поля на плавлення октадекану

*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, Україна, вул. Дворянська, 2,
65082, e-mail:svetor25@gmail.com*

Розроблено нову методику вивчення кінетики плавлення частинки октадекану. Розроблено фізико-математичну модель теплообміну краплі з оточуючим середовищем. Розраховані значення часу плавлення добре узгоджуються з експериментальними даними. Досліджено вплив електростатичного поля на кінетику плавлення парафіну. Встановлено, що в присутності поля напруженістю 82 кВ/м час плавлення збільшується майже удвічі. До того ж спостерігається обертання твердого ядра у розплаві, що є проявом ефекту Квінке. Вивчено еволюцію форми краплі впродовж фазового перетворення. Доведено, що спочатку витягнута частинка поблизу точки плавлення приймає майже сферичну форму, а потім знову витягується під дією сили тяжіння. Цей факт пояснюється немонотонною температурною залежністю коефіцієнту поверхневого натягу, та свідчить про наявність проміжного стану – так званої ротаційної фази. Таким чином, доведена можливість керування процесом плавлення за допомогою електричного поля.

Ключові слова: октадекан, крапля, тепломасообмін, швидкість плавлення, електричне поле.

Стаття поступила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Характеристики плавлення парафінів і індивідуальних алканів необхідно знати для впровадження нових технологій. Насамперед, це розробка легкоплавких палив для гібридних двигунів, а також використання нових альтернативних палив, оскільки час плавлення частинки визначає час індукції запалення. Крім того, у зв'язку із зростанням цін на всі види викопного палива гостро стоїть завдання широкого використання енергії сонця, а також енергозбереження в промисловості і комунальному господарстві. Частково цю задачу можна вирішити за рахунок акумулювання сонячної енергії і теплових викидів для використання в нічний час. В якості робочого тіла термоакумуляторів використовуються легкоплавкі речовини з високою теплою плавлення.

Як відомо, нормальні алкани, від октадекана $C_{18}H_{38}$ до пентатриоконтана $C_{35}H_{72}$, характеризуються відносно низькими температурами переходу в рідкий стан ($26 \div 65$ °C) і в той же час високими значеннями прихованої теплоти плавлення і ентальпії (теплоти згорання). Поєднання даних властивостей з хімічною інертністю при нормальних

умовах визначає широкий спектр можливих пропозицій до використання. По-перше, парафін розглядається як екологічно чисте паливо для гібридних ракетних двигунів, по-друге, він може використовуватися як матеріал з фазовим переходом для акумулювання тепла. Тому необхідно знати характеристики плавлення і можливості управління цим процесом.

Раніше дослідження фазових перетворень в дисперсних системах обмежувалися атмосферними явищами – це замерзання водяних крапель і плавлення крижаних частинок. Однак в останні роки помітно активізувалися дослідження фазових переходів «тверде тіло-рідина» алканів, у тому числі октадекана. Оpubліковано результати досліджень плавлення октадекана в мезопорах, мікрокапсулах або в прозорих боксах, тобто в умовах, близьких до експлуатаційних. Так в роботі [1] експериментально досліджено плавлення октадекана, поміщеного в ємність 100 x 60 x 50 мм. Автори фотографували межу розділу твердого октадекана і розплав, потім знаходили залежність частки розплаву від часу. Встановлено, що природна конвекція істотно впливає на форму інтерфейсу. Ефект виражений при великих значеннях числа Стефана.

Необхідно відзначити такі особливості плавлення

Таблиця 1

Фізичні властивості n-октадекана, $T = 298 \text{ K}$.

Фаза	ρ , кг/м ³	I , Вт/м ² *К [2], [3]	C_p , Дж/(моль*К)	S , н/м
тверда	814	0.3	485.6	–
рідка	774	0.16	564 (300K)	$27.8 \cdot 10^{-3}$

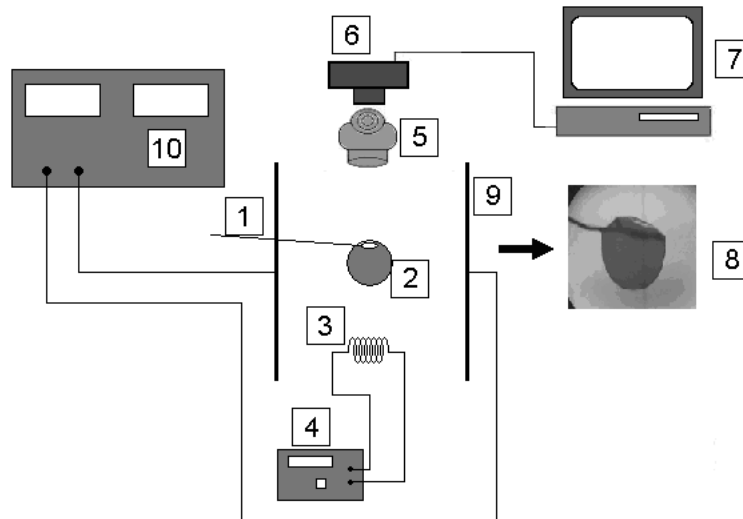


Рис. 1. Блок-схема експериментального стану: 1 – вольфрамовий підвіс; 2 – крапля парафіну; 3 – ніхромова спіраль; 4 - джерело живлення спіралі; 5 – об'єктив мікроскопу; 6 – цифрова камера; 7– комп'ютер; 8 – зображення краплі; 9 – плоский конденсатор; 10 – високовольтне джерело напруги.

алканів. Насамперед, це зміна основних теплофізичних властивостей, таких як густина, теплопровідність, теплоємність (таблиця 1), коефіцієнт заломлення, діелектрична проникність. Встановлено, що плавлення нормальних алканів є складним процесом, який включає ряд проміжних станів: перекристалізація, передплавлення (pre-melting). Стан передплавлення деякі дослідники розглядають як окрему, так звану, ротаційну фазу (rotator (R) phase). Ця фаза є нестабільною, її важко спостерігати та вивчати, тому існують різні думки що до її структури та властивостей [2, 3].

У роботі [4] запропоновано механізм створення проміжної фази при плавленні ламелярних кристалів. Автори вважають, що утворення цієї фази пов'язано з наявністю у кристалічній ґратці дефектів – порожнин, поздовжні розміри яких близькі до довжини ланцюга молекули, а поперечні – до відстані між цими молекулами. У процесі плавлення порожнини заповнюються неупорядкованою речовиною, що створюється з оточуючих молекул. Таким чином, проміжна фаза є двокомпонентною системою, яка складається з твердої та рідкої фаз, завдяки чому вона є більш щільною.

В якості об'єкта досліджень був обраний n-октадекан ($C_{18}H_{38}$). По-перше, він є основним компонентом найбільш широко використовуваних сумішей алканів, по-друге, октадекан вважається перспективним матеріалом для забезпечення стабільного температурного режиму на борту космічних кораблів, необхідного для надійної роботи електроніки і комфорту екіпажу [5]. У цьому випадку

досить висока вартість чистого октадекана компенсуються наступними перевагами: відносно невелике об'ємне розширення при плавленні (11 %), висока прихована теплота плавлення $205,87 \text{ МДж/м}^3$, висока стабільність характеристик.

Дана робота присвячена дослідженню кінетики плавлення краплі алкана – октадекана та впливу електричного поля на процес і характеристики плавлення.

I. Експериментальні дослідження та їх обговорення

Експериментальний стенд та методика досліджень.

Для досліджень кінетики плавлення модернізовано експериментальний стенд, який було створено раніше для досліджень процесів горіння [6]. Схему стану наведено на рисунку 1.

Крапля парафіну (2) підвішувалася на підвіс (1) і поміщалася в нагріте повітряне середовище. Повітря нагрівалося від розжареної ніхромової спіралі (3), підключеної до джерела живлення (4). Процес плавлення краплі реєструвався цифровою камерою (6) крізь об'єктив мікроскопу (5). У режимі реального часу інформація з цифрової камери надходила на персональний комп'ютер (7). Крапля знаходилася між обкладками конденсатора (9), зарядженого від високовольтного джерела напруги (10).

Обробку послідовних цифрових зображень крапель здійснювали із використанням

інструментарію Image Processing ToolBoxпакету MatLab.

У попередніх дослідженнях процесів випаровування та горіння крапель парафінов, кінетика яких описується законом Срезневського, ми використовували загальну методику: зміну розмірів краплі реєстрували відеокамерою; шляхом комп'ютерної обробки зображень визначали еквівалентний діаметр краплі у послідовні моменти часу $d_{eq}(t)$; будували графік залежності $d_{eq}^2(t)$ та по нахилу лінійної частини графіку визначали сталу швидкості випарування або горіння [6]. Для вивчення процесу плавлення октадекану ми застосували наявний експериментальний пристрій та розроблену методику обробки зображень. Оскільки плавлення октадекана супроводжується об'ємним розширенням (11 %), то можна діагностувати процес плавлення за зростанням розміру краплі. Для визначення часу плавлення краплі ми знаходили значення її еквівалентного діаметру та будували графік $d_{eq}(t)$.

Для кількісного аналізу форми краплі ми ввели коефіцієнт форми як відношення максимального вертикального розміру на зображенні краплі до максимального горизонтального розміру. Таким чином до процедури обробки зображення ми додали операції визначення поперечного та повздовжнього розмірів, а потім знаходили їх відношення r . Для

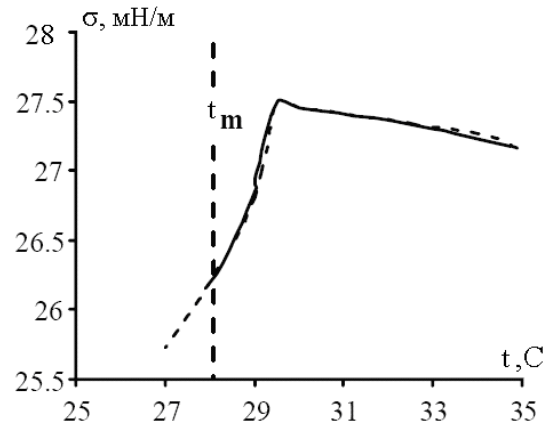


Рис. 2. Зміна коефіцієнта поверхневого натягу октадекану поблизу точки плавлення [8].

краплі сферичної форми коефіцієнт форми $r = 1$.

Еволюція форми краплі.

Форма краплі визначається в нерухомому середовищі співвідношенням сили тяжіння і сили поверхневого натягу. Тому аналіз форми краплі використовують для визначення коефіцієнта поверхневого натягу розплавів металів та полімерів. Відомо, що коефіцієнт поверхневого натягу октадекана поблизу температури плавлення змінюється немонотонним чином, проходячи через

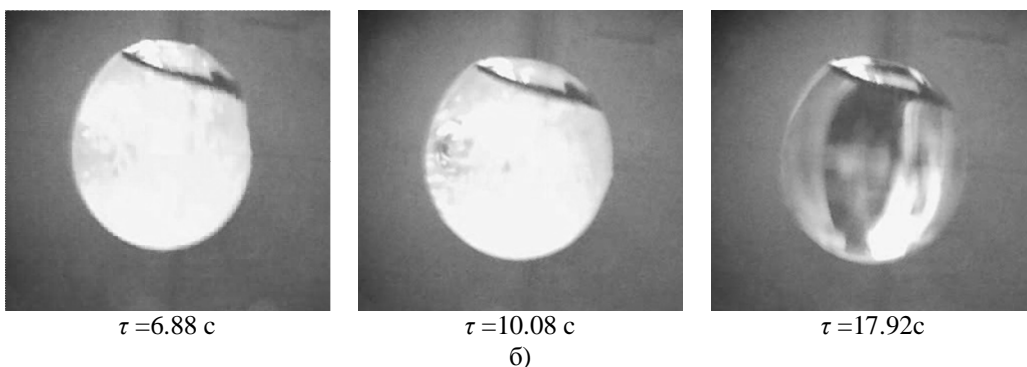
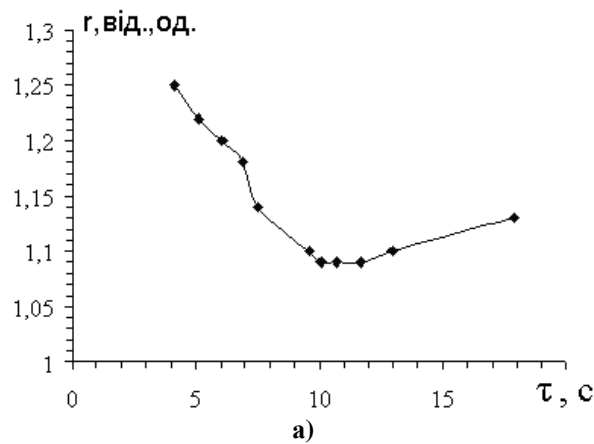


Рис. 3. Еволюція форми краплі з початковим еквівалентним діаметром $d = 2,35$ мм в процесі плавлення, а) зміна коефіцієнту форми краплі у процесі плавлення, б) зображення краплі на різних етапах плавлення.

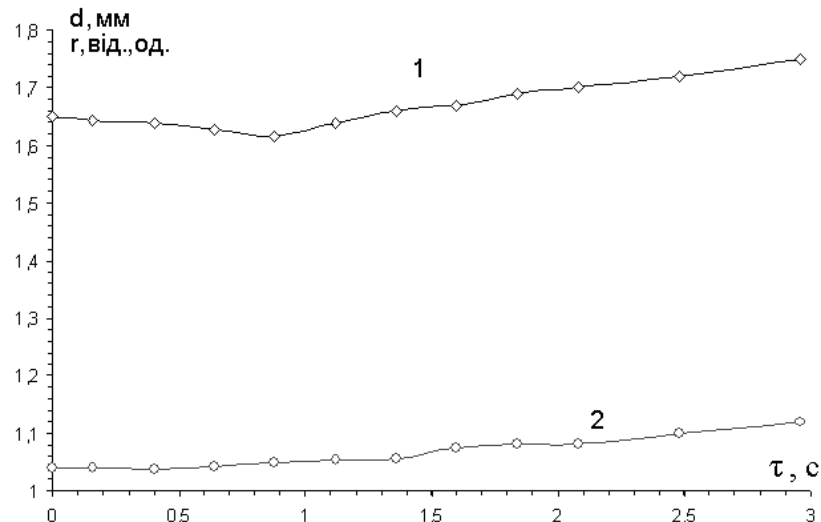
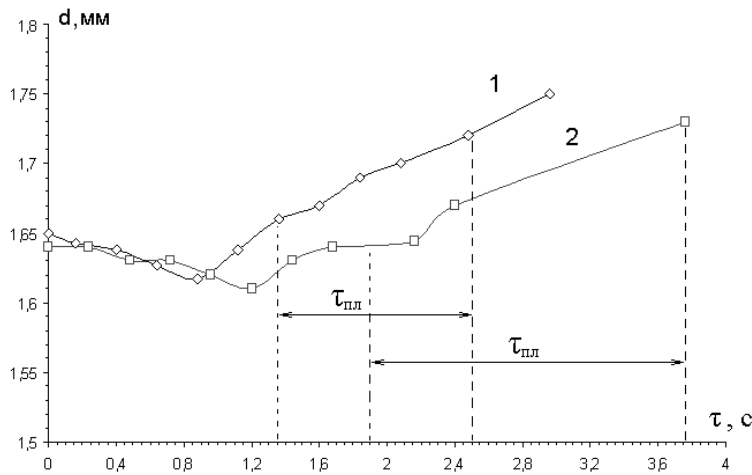
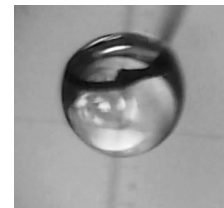


Рис. 4. Еволюція розміру та форми краплі з початковим еквівалентним діаметром $d=1,64$ мм в процесі плавлення, 1- $d(\tau)$, 2- $r(\tau)$. $T_g=723$ К.

а)



б) $E=0, \tau = 1,68$ с



в) $E=82$ кВ/м, $\tau = 2,56$ с

Рис. 5. Вплив електричного поля на залежність $d(\tau)$ краплі октадекану в процесі її нагрівання та плавлення. $D=1,64$ мм, $T_g=723$ К. 1- $E=0$, 2- $E=82$ кВ/м.

максимум (рис. 2). Даний локальний максимум відповідає метастабільній ротаційній фазі [8]. Аналіз еволюції форми краплі в процесі плавлення дозволяє виділити цю стадію як візуально, так і за графіком зміни коефіцієнта форми краплі r , який ми визначили як відношення максимального розміру по вертикалі і по горизонталі. На рис. 3 приведено графік залежності коефіцієнта форми від часу плавлення. Вихідна частинка октадекана, що утворилася при застиганні краплі розплаву, є витягнутою ($r=1,25$). У процесі плавлення форма краплі наближається до сферичної, досягаючи мінімального значення при $r=1,1$, яке залежить від розміру краплі. Далі при $r > 1,2$ крапля знову перетворюється на витягнуту.

Можна бачити, що наш експериментальний графік добре узгоджується з залежністю $\sigma(t)$. Локальний мінімум на залежності $r(t)$ відповідає максимуму на залежності $\sigma(t)$. Ми можемо зробити висновок, що крапля октадекана знаходиться в метастабільній фазі в інтервалі часу з дев'ятої по дванадцяту секунди, при цьому її температура

становить близько 30°C .

Якщо частинка відносно невелика, вона від початку є майже сферичною, і зберігає форму при плавленні, але з часом поступово витягується, відповідно збільшується коефіцієнт r . На рис. 4 наведено часові залежності еквівалентного діаметру та коефіцієнту r для краплини з початковим діаметром 1,64 мм.

Спочатку $r=1,04$, потім коефіцієнт монотонно зростає і сягає значення 1,12 (крива 2). Але графік $d_{eq}(t)$ має локальний мінімум (крива 1), який не пов'язаний зі зміною форми краплі. Ми пояснюємо цей факт перебудовою триклинної кристалічної структури в гексагональну [9]. Як відомо, остання характеризується більш щільним пакуванням. Потім впродовж значного відрізка часу спостерігається повільне зростання діаметру краплі.

Вплив електричного поля.

Як було зазначено вище, важливим завданням є управління процесом плавлення. Тому було

досліджено вплив постійного електричного поля ($E=82$ кВ/м) на швидкість плавлення краплі октадекана. Крапля на підвісі з тонкої вольфрамової нитки містилася в полі плоского конденсатора, нагрівання повітря здійснювали ніхромового спіраллю. Встановлено, що в електричному полі час плавлення ($\tau_{пл}$) збільшується майже в два рази (рис. 5,а). Процес плавлення змінюється якісно: тверда фаза являє собою компактне ядро з чіткими межами, яке обертається (рис. 5,в). За відсутністю електричного поля нерозплавлений залишок має менш щільну структуру і дещо розмиті межі (рис. 5,б).

Вплив електричного поля на швидкість плавлення можна пояснити термодіелектричним ефектом, який полягає в появі різниці потенціалів на межі розділу твердої і рідкої фаз при плавленні або кристалізації діелектриків. Хоча ця різниця потенціалів невелика: $\sim 0,3 \div 0,7$ В, напруженість поля може досягати значної величини ($300 \div 700$ В/см), з урахуванням малої товщини подвійного електричного шару на границі розділу фаз (за нашою оцінкою 10 мкм). За нашими оцінками, напруженість зовнішнього поля порівнянна з напруженістю поля подвійного електричного шару. Обертання твердого ядра є приватним випадком ефекту Квінке [7] – спонтанне обертання маленьких сферичних і циліндричних тіл в рідкому діелектрику під дією сильного електричного поля. Ймовірно, частина теплової енергії переходить в енергію обертального руху твердого ядра, що уповільнює процес плавлення.

Фізико-математичне моделювання процесу плавлення частинки парафіну

Розглянемо теплообмін частинки парафіну, яка вноситься в нагріте газове середовище. Теплообмін частинки парафіну з навколишнім газом і зі стінками установки визначається законами Ньютона - Ріхмана і Стефана – Больцмана:

$$q_a = a(T_g - T) = \frac{I_g Nu}{d}(T_g - T), \quad (1)$$

$$q_w = \epsilon s(T^4 - T_W^4), \quad (2)$$

де q_a, q_{rad} - відповідно густина конвективного та радіаційного теплових потоків, $Вт/м^2$; a - коефіцієнт тепловіддачі, $Вт/м^2 \cdot K$; I_g - коефіцієнт теплопровідності газу, $Вт/м \cdot K$; d - діаметр частинки парафіну, м; T, T_g, T_W - температура частинки, газу і стінок установки, К; Nu – критерій Нусельта, визначає умови теплообміну між частинкою і газом; ϵ - коефіцієнт чорноти частинки.

При досягненні частинкою парафіну температури плавлення (T_m) відбувається перехід у рідкий стан. Тепловтрати на плавлення визначаються виразом:

$$q_m = \frac{L_m r}{6} \left(\frac{dh}{dt} \right), \quad (3)$$

де L_m - питома теплота плавлення, $Дж/кг$; r -

Таблиця 2

Порівняльний аналіз часу плавлення частинки октадекану різних діаметрів ($E=0, T_g = 723$ К)

$d, \text{ мм}$	$t_{пл}, \text{ с}$	
	Розрахунок	Експеримент
1,64	0,82	0,88
1,96	1,14	1,2

густина парафіну в твердому стані, $кг/м^3$; $h = \frac{m_l}{m_b}$ -

частка речовини, що перейшла у рідкий стан; m_l, m_b - поточна маса рідкої фази і початкова маса твердої фази, кг.

При появі, у результаті плавлення, рідкої фази може відбуватися її випаровування. Швидкість випаровування краплі в дифузійному режимі визначається за першим законом Фіка :

$$W_{ev} = b r_g n_{ps} = \frac{D_p Sh}{d} r_g n_{ps}, \quad (4)$$

де b - коефіцієнт масообміну, $м/с$; r_g - густина газу, $кг/м^3$; D_p - коефіцієнт дифузії пари парафіну в повітрі, $м^2/с$; Sh - критерій Шервуда.

Концентрацію насиченої пари октадекана біля поверхні краплі знайдемо, використовуючи рівняння Клапейрона-Клаузіуса:

$$n_{pS} = \frac{M_p P_a}{R T r_g} \exp \left(\frac{L_m}{R} \left[\frac{1}{T_{boil}} - \frac{1}{T} \right] \right), \quad (5)$$

де M_p – молярна маса парафіну; L_m – молярна теплота пароутворення, $Дж/моль$; P_a – атмосферний тиск, Па; T_{boil} – температура кипіння парафіну, К.

Тоді для густини теплового потоку, що витрачається на випаровування краплі, маємо:

$$q_{ev} = \frac{L_m D_p Sh P_a}{d R T} \exp \left[\frac{L_m}{R} \left(\frac{1}{T_{boil}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (6)$$

В записаних вище рівняннях врахуємо залежність густини та коефіцієнту теплопровідності газу від температури:

$$r_g = r_0 \left(\frac{T_0}{T_*} \right), \quad I_g = I_0 \left(\frac{T_*}{T_0} \right)^n, \quad T_* = \frac{T + T_g}{2}.$$

На основі запропонованих механізмів тепломасообміну запишемо закон збереження енергії для частинки парафіну в процесі її нагрівання у вигляді рівняння теплового балансу:

$$\frac{1}{6} c r d \frac{dT}{dt} = q_a - q_w - q_{ev} - q_m (T = T_m), \quad T(t=0) = T_b, \quad (7)$$

де c - питома теплоємність парафіна, $Дж/кг \cdot K$; T_b - початкова температура частинки, К.

Так як в процесі плавлення температура частинки не змінюється ($dT/dt = 0$), то частка речовини, що перейшла у рідкий стан на момент часу τ знаходиться із рівнянь (7) і (3):

$$\frac{dh}{dt} = \frac{6}{L_m r d} (q_a - q_w - q_{ev})_{T_m} \cdot z, \quad (8)$$

де $z = 0$ при $T \neq T_m$; $z = 1$ при $T = T_m$ $0 \leq h \leq 1$.

Рівняння (8) дозволяє знайти час плавлення частинки парафіну при $h = 1$ (вся речовина розплавилася):

$$t_{nl} = \frac{L_m r d}{6} (q_a - q_w - q_{ev})_{T_m}^{-1}. \quad (9)$$

Виконана оцінка густин теплових потоків випромінюванням q_a та випаровуванням q_{ev} за температури плавлення октадекана ($T_f = 321,25 K$)

показала, що ними можна знехтувати в порівнянні з густиною молекулярно - конвективного теплового потоку q_a . З урахуванням цього з рівнянь (9) і (1) отримуємо вираз для розрахунку часу плавлення частинки октадекану:

$$t_{nl} = \frac{L_m r d}{6} \left(\frac{I_g Nu}{d} (T_g - T_m) \right)^{-1} \quad (10)$$

У таблиці 2 наведено експериментальні та розрахункові значення часу плавлення частинок

октадекану для двох початкових діаметрів. Маємо добру згоду експериментальних та розрахункових даних.

Висновки

Розроблено метод аналізу зображень краплі октадекану у процесі її плавлення, який дозволяє визначити тривалість процесу, швидкість плавлення, оцінити вміст твердого залишку.

Вперше вивчено еволюцію форми краплі октадекану в процесі плавлення. Доведено, що крапля витягнутої форми у процесі плавлення стає більш сферичною, але потім знову витягується. Це пов'язано з немонотонною температурною залежністю коефіцієнта поверхневого натягу октадекана поблизу точки плавлення.

Отримано нові дані стосовно кінетики плавлення крапель октадекану різних початкових діаметрів; експериментальні значення часу плавлення добре узгоджуються розрахунковими.

Встановлено, що в присутності електричного поля спостерігається обернення твердого ядра в об'ємі розплаву внаслідок ефекту Квінке. До того ж у постійному електричному полі ($E = 82$ кВ/м) суттєво зменшується швидкість плавлення, що призводить до збільшення часу плавлення крапель октадекану.

- [1] Y. Zhang, Z. Chen, Q. Wang, Q. Wu, *Experimental Thermal and Fluid Science* 6(2), 196 (1993).
- [2] C. Velez, M. Khayet, J.M. Ortiz de Zarate, *Appl. Energy* 143, 383 (2015).
- [3] R.W. Powell, A.R. Challoner, Wm.F. Seyer, *Ind. Eng. Chem.* 53(7), 581(1961).
- [4] Л.Ю. Вергун, В.Я. Черняк, О.А. Недибалюк, С.Г. Орловська, Ф.Ф. Карімова, М.С. Шкороподо, *Космічна наука і технологія* 19(5), 63 (2013).
- [5] J.P.Collette, P.Rochus, R.Peyrou-Lauga, O.Pin, N.Nutal, J.Crahay, 63rd Int. Astronautical Congress. *Materials and Structures Symposium*. IAC-12,C2,8,5,x14815.
- [6] S.G.Orlovskaya, V.V.Kalinchak, M.S.Shkoropado, F.F.Karimova, V.Ya.Chernyak, O.Y.Vergun, *Ukr. J. Phys.* 59(4), 396 (2014).
- [7] Thomas B. Jones, *IEEE Transactions on Industry Applications*. IA-20 (4), 845 (1984).
- [8] Nobuo Maeda, *Phase transitions of long-chained alkanes at interfaces*. PhD thesis (ANU, 2001).
- [9] Amitesh Kumar, Subhransu Roy, *Int. Journal of Thermal Sciences*, 49(2), 397(2010).

S.G. Orlovskaya, F.F. Karimova, M.S. Shkoropado

A Study of Electric Field Effect on Melting of Octadecane

Odessa national I.I. Mechnikov's University, Dvoryanskaya, 2, Odessa 65082, Ukraine, svetor25@gmail.com

A new approach is developed to study melting kinetics of n-Octadecane. Modelling of heat transfer during the melting of solid particle is described. The calculation results are in good agreement with experimental data on melting duration. The effect of applied electric field on melting kinetics is studied. Almost twofold increase of melting time is found in an electric field of strength $E = 82$ kv/m. In addition a rotation of a solid core inside a melt is observed, which is a manifestation of Quinke effect. A droplet shape evolution during phase transition is described. It is shown that initially elongated particle is almost spherical near the melting point and elongates again with the temperature rise. This shape evolution is explained by non-monotonous change of surface tension and is connected with rotational phase. Thus a possibility is shown to control a melting rate of normal alkanes using electric field.

Key words: n-Octadecane, droplet, heat transfer, melting rate, electric field.

І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, В.М. Сачко

Вуглецеві електродні матеріали для електрохімічних конденсаторів (огляд)

ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, mandzyuk_vova@ukr.net

Розглянуті відомі методи синтезу електродних вуглецевих матеріалів для симетричних електрохімічних конденсаторів. Особлива увага звертається на методи екзо- та ендотемплатного синтезу вуглецевих матеріалів. Зроблений висновок, що подальше електрохімічних властивостей електродів буде пов'язане з пошуком якісно нових способів активації вуглецевих матеріалів, які забезпечать мікрокристалітам графітоподібний стан та спорідненість їх поверхні до електролітів.

Ключові слова: вуглецевий матеріал, електрохімічний конденсатор, екзо- та ендотемплатний синтез.

Стаття постуила до редакції 08.04.2014; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

В електрохімічних конденсаторах (ЕК) реалізується принцип заряджання/розряджання подвійного електричного шару (ПЕШ), що виникає на межі електродного матеріалу та електроліту [1-5]. Накопичувати електричний заряд на своїй поверхні здатні деякі оксиди металів (RnO_2 , IrO_2), спінени метали, окремі полімери та активовані вуглецеві матеріали (ВМ) [1, 2]. Однак, як електродний матеріал у сучасних ЕК використовується саме високопористий вуглець. Це пов'язано з його великою питомою поверхнею ($\sim 2000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), хімічною інертністю, низькою ціною та нескладною технологією одержання.

У публікаціях закордонних та вітчизняних авторів ЕК ще називають йоністорами або суперконденсаторами [1-5].

Суперконденсатори, у порівнянні з гальванічними джерелами електричної енергії, володіють вищою питомою потужністю, меншим внутрішнім опором, є значно довговічнішими – витримують мільйон циклів заряджання/розряджання, однак поступаються їм за питомою електричною енергією (рис. 1).

Енергетична спроможність ЕК залежить від структури електродного матеріалу, його морфологічних характеристик (питомої поверхні, об'єму пор та розподілу їх за розмірами), електропровідності та фізико-хімічних властивостей електроліту.

Покращуючи структурно-морфологічні характеристики пористого ВМ і створюючи нові електроліти, науковці сподіваються збільшити

питому енергетичну ємність суперконденсаторів і за цим показником наблизитися до питомої енергії гальванічних акумуляторів. Зважаючи на невичерпний ресурс ЕК та інші їх експлуатаційні переваги, вони в перспективі замінять гальванічні джерела струму в побутовій електроніці, електромобілях, широко використовуватимуться для накопичення та зберігання електричної енергії, одержаної від альтернативних джерел.

Не удається отобразить рисунок. Возможно, рисунок поврежден или не имеет своего источника. Проверьте ссылку на картинку, а затем снова отстройте файл. Если вместо рисунка все еще отображается красный крестик, попробуйте удалить рисунок и вставить его заново.



Рис. 1. Діаграми взаємозалежності питомої потужності та питомої енергії для різних електрохімічних систем [5].

У даному огляді ставилося завдання розглянути відомі методи синтезу електродних ВМ для симетричних суперконденсаторів та спрогнозувати нові напрямки досліджень, пов'язані з вибором функціональних вуглецевих прекурсорів та розробкою нових способів термохімічної активації вуглецевої матриці.

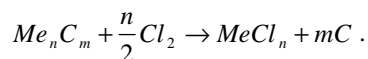
Методи одержання вуглецевих електродних матеріалів

Велика кількість публікацій за останнє десятиліття стосується одержання електродних ВМ для суперконденсаторів із природної сировини. Для їх синтезу використовують нафтову смолу, деревину, горіхову шкарлупу, торф, зерна кукурудзи, листя, гранульовану каву, соломку, тощо [6-27]. Одержаний внаслідок карбонізації природної сировини ВМ має недостатньо високий об'єм пор і низьку питому поверхню. Для створення в матеріалі мережі мікропор із діаметром менше 2 нм його поверхню додатково активують, прожарюючи в атмосфері водяної пари або вуглекислого газу за температури 600-1000°C [5]. Для реалізації цього методу необхідне спеціальне технологічне обладнання. Під час активації ВМ по мірі зростання пористості збільшується ступінь його обгорання. За весь процес активації матеріал втрачає 40-70 % своєї маси.

ВМ, одержаний із бітумної смоли та активований за високих температур парою води, має питому поверхню $880 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [28]. Питома ємність виготовленого конденсатора з 1М NaCl електролітом становить $112 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$.

Як електродні матеріали для суперконденсаторів досліджувалися також різні алотропні модифікації вуглецю – наноалмази та багаточарові фулерени (оніони) [29], графен і графіт [30], одно- та багатостінчасті нанотрубки [30, 31]. Однак, у порівнянні з активованим піролізним вуглецем вони виявилися менш ефективними.

В останні роки для виготовлення суперконденсаторів використовують вуглець, що залишається після екстрагування атомів металу з його карбїду. Для екстрагування атомів металу карбїдний матеріал за високих температур прожарюють в атмосфері хлору:



Зокрема, ВМ, одержаний із SiC-прекурсору, мав об'єм пор $0,53 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ і питому поверхню $1050 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [32]. В 1М H_2SO_4 електроліті питома ємність суперконденсаторів із електродами на основі вуглецю з карбїдів B_4C , SiC, ZrC, Ti_2AlC і TiC відповідно становила 147, 153, 160, 175 та $196 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ [33-35].

Як електродні матеріали для суперконденсаторів досліджувалися просторово-впорядковані мезопористі ВМ, одержані методом матричного (екзотемплатного) синтезу [36-39]. Суть цього методу полягає в тому, що однорідні за розміром

мезопори матеріалу-матриці заповнюються органічною речовиною, яка внаслідок подальшого термохімічного розкладу трансформується у вуглець. Одержаний таким способом ВМ відтворює обернену пористу структуру вихідної матриці. Після хімічного розчинення і вилучення матеріалу-матриці її пористість стає вуглецевим каркасом, а на місці вилученої речовини виникає вільний об'єм у вигляді пор і каналів.

Матриці-темплати повинні бути хімічно інертними по відношенню до вуглецевих прекурсорів, жаростійкими і здатними розчинятися внаслідок дії хімічних реагентів та вимиватися з об'єму ВМ [40].

Автори [27] вперше синтезували ВМ із використанням жорсткої екзотемплати шляхом просочування силікагелю фенольною смолою з наступною карбонізацією полімеру і видаленням кремнезему. Після цієї публікації для одержання просторово-впорядкованих вуглецевих структур як екзотемплати почали застосовувати цеоліти [41-43], мезопористі кремнеземи і пористий оксид алюмінію [44-48], мембрани з полістиролу [49]. Вуглецеві структури в цих матрицях відтворювали з використанням сахарози [50], фурфурілового спирту [51-54], акрилонітрилу [44, 51], пропілену [41, 42], пірену, вінілацетату [55], ацетонітрилу [46, 56, 57].

Карбонізацією сахарози в об'ємі мезопористих молекулярних сит МСМ-48 і КІТ-6 автори [58,59] синтезували зразки найбільш досконало впорядкованих ВМ з питомою поверхнею відповідно 1420 і $1550 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ та об'ємом пор $0,85$ і $1,88 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Пори в матеріалах мали розмір відповідно $2,1$ і $3,8$ нм. Ці вуглецеві структури досліджувалися як адсорбенти для молекулярного Гідрогену.

Автори [60-62] стверджують, що суттєве підвищення питомої ємності суперконденсаторів можна досягнути при використанні ВМ з великими каналними порами. Такий морфологічний стан електродного матеріалу досягається спочатку заповненням об'єму циліндричних мезопор кремнеземної екзотемплати полікарбосиланом, подальшою його термодеструкцією та утворенням в об'ємі матриці карбїду кремнію, вилученням із композиційного матеріалу кремнеземної фази та екстрагуванням з наночастинок карбїду кремнію атомів Si внаслідок прожарювання SiC в атмосфері хлору за температури 700°C (рис. 2). Об'єм пор волокнистого вуглецю становив $1,4-2,0 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, а питома поверхня – $2250-2729 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Суперконденсатори з електродами на основі нановолокнистого вуглецю в 1 етил-3метилімідазоліновому тетрафторборатному електроліті мали питому ємність $180 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ [62] і $200 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ в 1М H_2SO_4 електроліті [60]. Характерно, що 85-90 % ємності цих конденсаторів може розряджатися густиною струму від $0,1$ до $20 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$.

Висока вартість екзотемплат і вуглецевих прекурсорів обмежує можливість одержання промислових партій ВМ та виготовлення на їх основі електродів ЕК. В останній час більшість дослідників сходяться на тому, що дешевий піролізний вуглець із

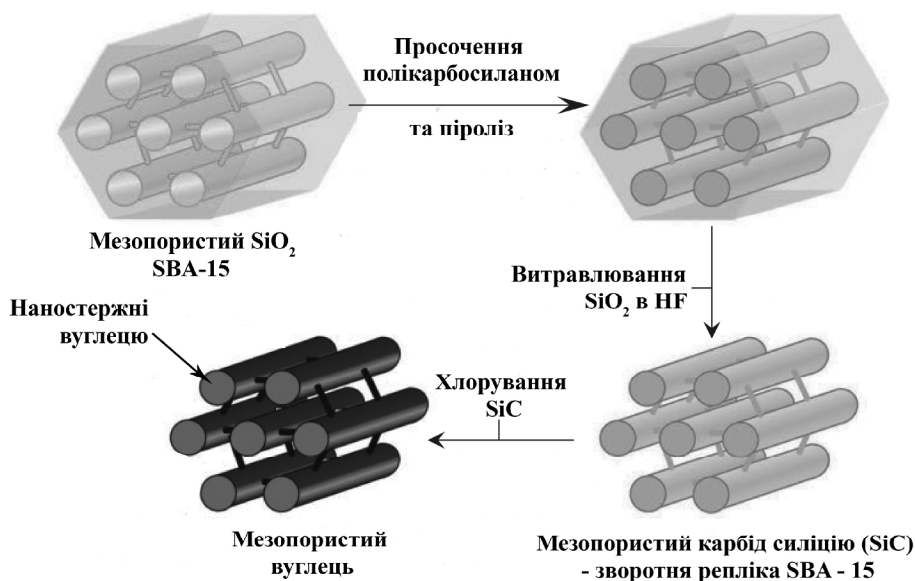


Рис. 2. Схема одержання просторово-впорядкованого ВМ з мультимодальними порами [62].

невпорядкованою структурою є найбільш привабливим ВМ для подальшого модифікування його структурно-морфологічних характеристик і використання як електродного матеріалу для суперконденсаторів [34-36, 61, 63, 64]. Ефективне корегування пористості ВМ можна здійснювати методом внутрішнього темплатування (ендотемплатування). Для ендотемплатування вуглецевих прекурсорів використовують наночастинки аморфного або кристалічного кремнезему [65-68], анодного оксиду алюмінію [69, 70], силікагелю або алюмосилікагелю [71-72].

Автори [73-75] у рідкий вуглецевий прекурсор (суміш резорцину і фенолфталеїну) вмішували наночастинки глобулярного кремнезему. Кремнеземну фазу з карбонізованого матеріалу вимивали 15 % розчином флуоридної кислоти (рис. 2). У роботі [74] як темплату використовували кремнезолі Ludox AS-30 і Ludox AS-40 із розмірами частинок відповідно 13 і 24 нм. Розмір пор у дослідних зразках синтезованого ВМ відповідав розміру частинок кремнезему. Зразки вуглецю мали питому поверхню 418 і 425 м²·г⁻¹ та об'єм пор 0,91 і 1,57 см³·г⁻¹.

Оригінальний спосіб темплатування ВМ запропонували автори [76-78]. Вони проводили сополімеризацію/співконденсацію вуглецевого прекурсорю з тетраетоксисиланом Si(OC₂H₅)₄ або тетраметоксисиланом Si(OCH₃)₄ (рис. 3).

Для ендотемплатування вуглецевих прекурсорів використовують також поверхнево-активні речовини або триблок-сополімери, наприклад Pluronic або Lutrol [79-84]. У публікаціях таке темплатування називають "м'яким". На початковій стадії нагрівання полімерного композиту "м'який" темплатний компонент деградує і вилучається. Це обумовлює формування на стадії карбонізації полімеру просторово-впорядкованого мезопористого вуглецю.

При синтезі ВМ вказаним методом використовують переважно триблок-сополімер: поліетиленоксид-поліпропіленоксид-поліетиленоксид із загальною формулою (PEO)_m-(PPG)_n-(PEO)_m, де $m = 106$ і $n = 70$ (Pluronic F 127); $m = 20$ і $n = 70$ (Pluronic F 123); $m = 132$ і $n = 50$ (Pluronic F 108). Для прискореного дегідрування і карбонізації триблок-сополімеру в склад полімерного композиту вводять H₂SO₄ або KOH.

Основний вуглецевий прекурсор утворюється, наприклад, внаслідок поліконденсації фенолу, активованого формальдегідом (молярне співвідношення 1:1) [84-85].

Карбонізація полімерного композиту, в якому темплатою є триблок-сополімер Pluronic F 127, а активатором – кислота, забезпечує утворення ВМ з порами розміром 8 нм. У випадку застосування лужного активатора, пори в матеріалі мають розмір 4 нм [85].

Автори [86] для одержання мікротемплатного ВМ використали спосіб "м'якого" темплатування полімеру, одержаного з флороглюценолу і формальдегіду. Карбонізацію полімеру проводили за температури 900°C. Далше вуглець імпрегнували розчином KOH та прожарювали за температури 700°C (рис. 4). Синтезований ВМ із бімодальною пористістю мав питому поверхню 2199 м²·г⁻¹. При загальному об'ємі пор 1,20 см³·г⁻¹, мікропори у матеріалі займали 0,96 см³·г⁻¹. За даними [5] суперконденсатори з електродними на основі мультимодальних ВМ, одержаних способом "м'якого" темплатування, у KOH і H₂SO₄ електроліті мають питому ємність 180-225 Ф·г⁻¹ (25-31 мкФ·см⁻²).

При одержанні високопористих ВМ функції ендотемплати та активуючого агенту можуть виконувати сполуки KOH, K₂CO₃, CaCl₂, K₂SO₄, H₃PO₄, ZnCl₂ [87-92].

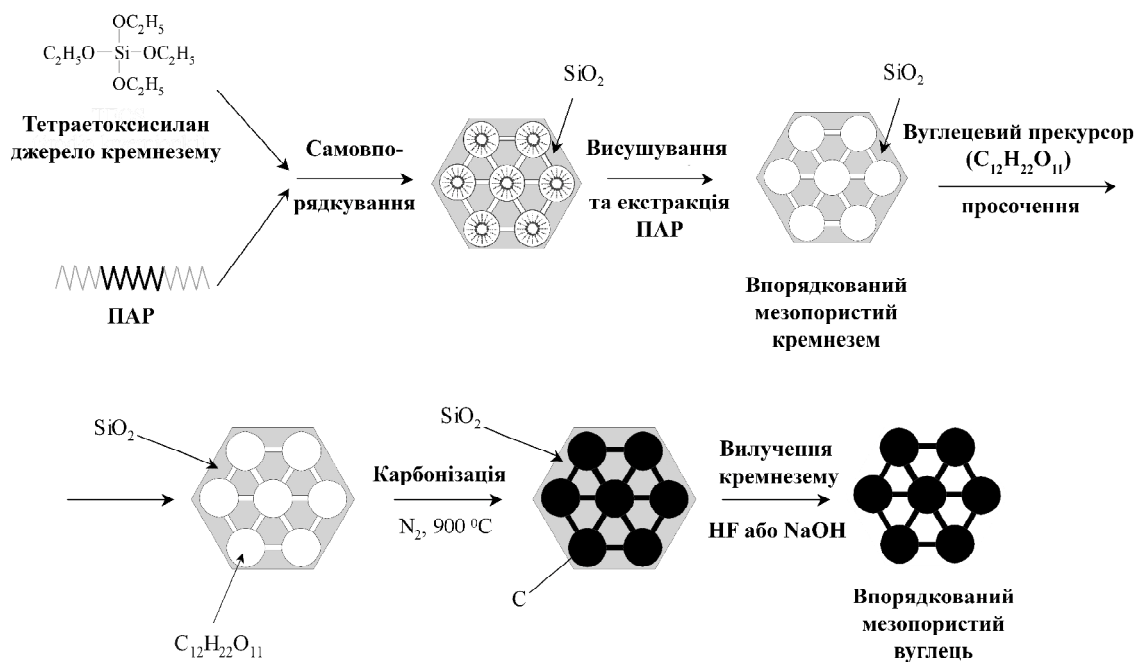


Рис. 3. Схема синтезу впорядкованого мезопористого вуглецю [84].

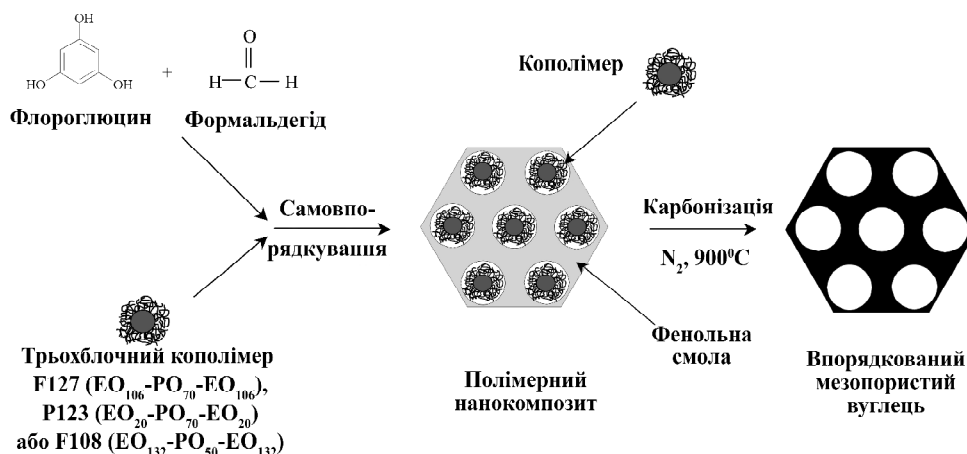


Рис. 4. Схема синтезу ВМ методом “м’якого” темплатування вуглецевого прекурсор[84].

ВМ із об’ємом пор $0,7 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ та питомою поверхнею $2700 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ автори [92] отримали внаслідок карбонізації деревини за участю ZnCl_2 . На основі крохмалю з використанням активаторів KOH , ZnCl_2 та $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$ були синтезовані ВМ для електродів ЕК [93].

У роботі [94] В. Стрелко сформулював уявлення про вплив домішкових атомів (гетероатомів) на каталітичні, електровідновлювальні та сорбційні властивості пористих ВМ. Цей вплив автор пов’язує з характером їх участі в π -супряженні з графеновими площинами С-матриці, що обумовлює зміну енергетичного стану турбостратної структури мікрокристалітів, роботу виходу електрона з вуглецевої матриці, ширину забороненої зони. Зокрема, включення в графітоподібну структуру атомів N звужує ширину забороненої зони вуглецю, що забезпечує більшу рухливість електронів (зарядів) в С-матриці та зменшує роботу виходу електронів, наприклад, на межі вуглець-рідка фаза [95]. Аналогічний вплив на фізико-хімічні властивості ВМ

можуть чинити гетероатоми O, S, P і B [96].

Нітрогенвмісні пористі ВМ для ЕК отримані в роботі [97] шляхом прямого піролізу динатрієвої магнієвої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти. Одержаний за температури піролізу 700°C допований ВМ мав питому поверхню $1258 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ та вміст Нітрогену 5,43 ат.%. Питома ємність ЕК з електродом на основі нітрогенвмісного ВМ в 6М KOH електроліті становила $281 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. Це значення ємності включає ємність ПЕШ та псевдоємність, яка виникає внаслідок окиснювально-відновних реакцій на межі розділу фаз.

Просторово-впорядковані борвмісні ВМ для електродів ЕК були синтезовані авторами [98]. Карбонізацію сахарози в присутності борної кислоти проводили в об’ємі екзотемплат ММС типу SBA-15. Питома поверхня допованого ВМ становила $870 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а об’єм пор – $1,2 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Матеріал містив 1,0-1,5 мас. % Бору. ЕК з електродами на основі борвмісного ВМ у 1М H_2SO_4 електроліті мали питому ємність $320 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. Ємність цих конденсаторів

обумовлена не лише ємністю ПЕШ, але й так званою міжфазною ємністю (псевдоємністю), пов'язаною з реакційною активністю поверхневих функціональних груп. Міжфазна ємність таких ВМ становить відповідно 0,18 та 0,36 Ф·м⁻² для мезо- і мікропористих зразків.

Фосфорвмісний вуглець, одержаний, наприклад, термолітичним розкладом сахарози в присутності фосфатної кислоти, має високу катіонообмінну ємність (до 5,9 ммоль·г⁻¹) [98]. Його загальний об'єм пор становить 0,80 см³·г⁻¹, а об'єм мікропор – 0,50 см³·г⁻¹. Даний матеріал є ефективним сорбентом для вилучення з водних розчинів йонів важких металів.

Вуглецевий фосфорвмісний електродний матеріал автори [99] отримали піролізом стирендівінілбензену за участю активатора Н₃Р₄. Хоча питома поверхня матеріалу є помірною (434 м²·г⁻¹), однак питома ємність конденсатора висока і становить 210 Ф·г⁻¹.

Висновки

Узагальнюючи аналіз наукових публікацій, можна констатувати, що на цю пору ведуться масштабні дослідження, пов'язані з розробкою нових вуглецевих електродних матеріалів для ЕК. Вони проводяться як у напрямку пошуку найбільш придатних вуглецьвмісних прекурсорів, так і винайдення нових технологічних підходів для покращення структурно-морфологічних характеристик матеріалу.

Синтез просторово-впорядкованого мезопористого вуглецю здійснюють методом екзотемплатування. У даному випадку найбільш придатними матрицями-темплатами є цеоліти, кремнеземні молекулярні сита, алюмооксидні мембрани та інші пористі матеріали.

Для одержання ВМ із мультимодальними порами застосовують також метод ендотемплатування. Суть цього методу полягає в тому, що в рідкий вуглецевий прекурсор замішують наночастинки кремнезему або

іншого оксиду металу (Al₂O₃, ZnO₂), а після карбонізації прекурсор наночастинки оксидного матеріалу вимивають із об'єму вуглецю розчинами HF, KOH або HCl. Крім “жорстких” темплат для ендотемплатування застосовують і “м'які” темплати – поверхнево-активні речовини або триблок-сополімери Pluronic або Lutrol. Як ендотемплати та активуючі реагенти знаходять використання сполуки Н₃Р₄, К₂СО₃, СаСl₂, К₂SO₄, KOH, ZnCl₂.

Електрохімічні властивості вуглецевих електродних матеріалів, в цілому, пов'язані з їх структурною впорядкованістю, наявністю у матеріалі мікро-, мезо- та макропор, питомою поверхнею пор, природою поверхневих функціональних груп, зокрема характером і способом приєднання їх та гетероатомів із π-кон'югованою системою С–С зв'язків. Ємнісні характеристики електродного матеріалу, в значній мірі, залежать від ступеня структурної впорядкованості мікрочастінок, і, як наслідок, від електропровідності С-матриці в цілому. У зв'язку з цим ми передбачаємо, що подальші дослідження будуть пов'язані з пошуком якісно нових способів активації ВМ, які забезпечать мікрочастинкам графітоподібний стан та спорідненість їх поверхні до електродитів.

Очікуємо, що будуть винайдені дисперсії наноструктурованих неорганічних або металорганічних сполук спеціально для ендотемплатування вуглецевих прекурсорів, які спростять та здешевлять технологічний процес синтезу ВМ із передбачуваними електрофізичними та структурно-морфологічними характеристиками.

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач кафедри органічної і аналітичної хімії;

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

Сачко В.М. – інженер кафедри органічної та аналітичної хімії.

1. В.Е. Conway, *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications* (Kluwer Academic Plenum Publishers, New York, 1999).
2. Ю.М. Вольфович, Т.М. Сердюк, *Электрохимия*. 38 (9), 1043(2002).
3. F. Beguin, E. Frackowiak, *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems* (CRC Press, Boca Raton, 2010).
4. F. Beguin, E. Frackowiak, *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications* (WileyVCH, Berlin, 2013).
5. Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P.F. Fulvio, R.T. Mayes, S. Dai, *Adv. Mater.* 23 (42), 4828 (2011).
6. H. Marsh, *Activated Carbon Compendium: A Collection of Papers from the Journal Carbon 1996-2000* (Elsevier Gulf Publishing, Texas, 2001).
7. V. Subramanian, C. Luo, A.M. Stephan, K.S. Nahm, S. Thomas, B.Q. Wei, *J. Phys. Chem.* 111, 7527 (2007).
8. L. Wei, G. Yushin, *Carbon*, 49, 4830 (2011).
9. L. Wei, G. Yushin, *J. Power Sources*. 196, 4072 (2011).
10. Q.Y. Li, H.Q. Wang, Q.F. Dai, J.H. Yang, Y.L. Zhong, *Solid State Ionics*. 179, 269 (2008).
11. L. Wei, M. Sevilla, A.B. Fuertes, R. Mokaya, G. Yushin, *Adv. Energy Mater.* 1, 356 (2011).
12. M.S. Balathanigamani, W.G. Shim, M-J. Lee, C. Kim, J-W. Lee, H. Moon, *Electrochem. Commun.* 10, 868 (2008).
13. K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz, J. Machnikowski, *Electrochim. Acta*. 49, 1169 (2004).
14. D.Zhai, B. Li, H. Du, G. Wang, F. Kang, *J. Solid State Electrochem.* 15, 787 (2011).

15. T.E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, K. Khosla, Z.H. Zhu, G.Q. Lu, J. Power Sources. 195, 912 (2010).
16. D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares Solano, S. Shiraiishi, H. Kurihara, A. Oya, Carbon. 41,1765 (2003).
17. B. Xu, Y.F. Chen, G. Wei, G.P. Cao, H. Zhang, Y.S. Yang, Mater. Chem.Phys. 124, 504 (2010).
18. T.E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, G.Q. Lu, Electrochem. Commun. 10, 1594 (2008).
19. X. Li, C. Han, X. Chen, C. Shi, Micropor. Mesopor. Mater. 131, 303 (2010).
20. R. Wang, P.Y. Wang, X.B. Yan, J.W. Lang, C. Peng, Q.J. Xue, ACS. Appl. Mater. Interf. 4, 5800 (2012).
21. S.G. Lee, K.H. Park, W.G. Shim, M.S. Balathanigaimani, H. Moon, J. Ind. Eng. Chem. 17, 450 (2011).
22. L.G. Juntao Zhang, S. Kang, J. Jianchun, Z. Xiaogang, J. Solid State Electrochem. 16 (2012).
23. A. Elmouwahidi, Z. Zapata-Benabithé, F. Carrasco-Marin, C. Moreno-Castilla, Bioresour. Technol. 111, 185 (2012).
24. L. Ding, Z.C. Wang, Y.N. Li, Y.L. Du, H.Q. Liu, Y.P. Guo, Mater. Lett. 74, 111 (2012).
25. Z. Li, L. Zhang, B.S. Amirkhiz, X.H. Tan, Z.W. Xu, H.L. Wang, B.C. Olsen, C.M. Holt, D. Mitlin, Adv. Energy. Mater. 2, 431 (2012).
26. S-E. Chun, J.F. Whitacre, Electrochim. Acta. 60, 392 (2012).
27. L. Wei, M. Sevilla, A.B. Fuertes, R. Mokaya, G. Yushin, Adv. Funct. Mater. 22, 827 (2011).
28. H. Nakagawa, A. Shudo, K. Miura, J. Electrochem. Soc. 147, 38 (2000).
29. D. Ugarte, Onion-like graphitic particles. In: Endo M., Iijima S., Dresselhaus M.S., eds. Carbon Nanotubes (Pergamon, Oxford, 1996).
30. Z.G. Cambaz, G. Yushin, S. Osswald, V. Mochalin, Y. Gogotsi, Carbon. 46, 841 (2007).
31. M. Kusunoki, M. Rokkaku, T. Suzuki, Appl. Phys. Lett. 71, 2620 (1997).
32. A. Huczko, M. Osica, M. Bystrzejewsk, H. Lange, S. Cudzilo, J. Leis, M. Arulepp, Phys. Status Solid. 244, 3969 (2007).
33. J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi, J. Power Sources. 158, 765 (2006).
34. J.A. Fernandez, M. Arulepp, J. Leis, F. Stoeckli, T.A. Centeno, Electrochim. Acta. 53, 7111 (2008).
35. J. Chmiola, G. Yushin, R.K. Dash, E.N. Hoffman, J.E. Fischer, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Electrochem. Solid. State Commun. 8, 357 (2005).
36. B.Sakintuna, Y.Yürüm, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (9), 2893 (2005).
37. R. Ryoo, S.H. Joo, S.Jun, J. Phys. Chem. B. 103 (37), 7743 (1999).
38. C. Liang, S.Dai, J. Am. Chem. Soc. 128 (16), 5316 (2006).
39. S.B. Yoon, J.Y. Kim, J.S. Yu, Chem. Commun. 14, 1536 (2002).
40. Н.Д. Щербань, В.Г. Льїн, Хімія, фізикатехнологіяповерхні. 6 (1), 97 (2015).
41. T. Kyotani, Z. Ma, A. Tomita, Carbon. 41 (7), 1451 (2003).
42. J.Rodriguez-Mirasol, T. Cordero, L.R. Radovic, J.J.Rodriguez, Chem. Mater. 10 (2), 550 (1998).
43. Z. Ma, T.Kyotani, A. Tomita, Chem. Commun. 23, 2365 (2000).
44. S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, J. Am. Chem. Soc. 122 (43), 10712 (2000).
45. Y.D. Xia, R. Mokaya, Adv. Mater. 16 (11), 886 (2004).
46. Y. Xia, Z. Yang, R.Mokaya, J. Phys. Chem. B. 108 (50), 19293 (2004).
47. A. Lu, A. Kiefer, W. Schmidt, F. Schüth, Chem. Mater. 16 (1), 100 (2004).
48. S. Alvarez, A.B.Fuertes, Carbon. 42 (2), 433 (2004).
49. T.F. Baumann, J.H.Satcher, Chem. Mater. 15 (20), 3745 (2003).
50. F.Schüth, Ang. Chem. Int. Ed. 42 (31), 3604 (2003).
51. T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, Chem. Mat. 9 (2), 609 (1997).
52. T. Kyotani, Z. Ma, A. Tomita, Carbon. 41 (7), 1451 (2003).
53. M. Alvaro, P. Atienzar, J.L. Bourdelande, H. Garcia, Chem. Commun. 24, 3004 (2002).
54. F. Su, X.S. Zhao, L. Lv, Z. Zhou, Carbon. 42 (14), 2821 (2004).
55. C.J. Meyers, S.D. Shah, S.C. Patel, R.M. Sneeringer, C.A. Bessel, N.R. Dollahon, R.A. Leising, E.S. Takeuch, J. Phys. Chem. B. 105 (11), 2143 (2001).
56. Z. Yang, Y. Xia, R.Mokaya, Micropor. Mesopor. Mater. 86 (1), 69 (2005).
57. P.-X. Hou, H. Orikasa, T. Yamazaki, K. Matsuoka, A. Tomita, N. Setoyama, Y. Fukushima, T. Kyotani, Chem. Mater. 17 (20), 5187 (2005).
58. Н.Д. Лысенко, А.В. Швец, П.С. Яремов, В.Г.Ильин, Теор. експер. химия. 44 (6), 365 (2008).
59. Н.Д. Лысенко, М.В. Опанасенко, П.С. Яремов, А.В.Швец, В.Г. Ильин, Теор. експер. химия. 46 (1), 51 (2010).
60. M. Rose, Y. Korenblit, E. Kockrick, L. Borchardt, M. Oschatz, S. Kaskel, G. Yushin, Small. 7 (8), 1108 (2011).
61. M. Oschatz, E. Kockrick, M. Rose, L. Borchardt, Klein N., I. Senkovska, T. Freudenberg, Y. Korenblit, G. Yushin, S. Kaskel, Carbon. 48, 3987 (2010).
62. Y. Korenblit, M. Rose, E. Kockrick, L. Borchardt, A. Kvit, S. Kaskel, G. Yushin, ACS Nano. 4, 1337 (2010).
63. T. Thomborg, A. Janes, E. Lust, J. Electroanal. Chem. 630, 55 (2009).
64. J. Chmiola, G. Yushin, Y.Gogotsi, C. Portet, P. Simon, Science. 313, 1760 (2006).
65. Z.J. Li, M. Jaroniec, Chem. Mat. 15 (6), 1327 (2003).

66. S. Han, T. Hyeon, Chem. Commun. 19, 1955 (1999).
67. J. Jang, B. Lim, Adv. Mat. 14 (19), 1390 (2002).
68. S.B. Yoon, G.S. Chai, S.K. Kang, J.S. Yu, K.P. Gierszal, M. Jaroniec, J. Am. Chem. Soc. 127 (12), 4188 (2005).
69. T. Kyotani, L.F. Tsai, A. Tomita, Chem. Mat. 7, 1427 (1995).
70. J. Li, M. Moskovits, T.L. Haslett, Chem. Mat. 10 (7), 1963 (1998).
71. J. Lee, K. Sohn, T. Hyeon, J. Am. Chem. Soc. 123(21), 5146(2001).
72. Y. Oda, K. Fukuyama, K. Nishikawa, S. Namba, H. Yoshitake, T. Tatsumi, Chem. Mater. 16, 3860 (2004).
73. S. Han, T. Hyeon, Carbon. 37, 1645 (1999).
74. Z.J. Li, M. Jaroniec, J. Am. Chem. Soc. 123, 9208 (2001).
75. J. Choma, M. Jaroniec, M. Kloske, A. Zawiślak, Ochr. Środ. 30 (2), 3 (2008).
76. D. Kawashima, T. Aihara, Y. Kobayashi, T. Kyotani, A. Tomita, Chem. Mater. 12(11), 3397(2000).
77. S.J. Han, M. Kim, T. Hyeon, Carbon. 41 (8), 1525 (2003).
78. J.B. Pang, Y.Q. Hu, Z.W. Wu, J.E. Hampsey, J.B. He, Y.F. Lu, Micropor. Mesopor. Mater. 74(1-3), 73(2004).
79. F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, J. Am. Chem. Soc. 127, 13508 (2005).
80. S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Eqashira, K. Ueyama, Chem. Commun. 16, 2125 (2005).
81. J. Jin, N. Nishiyama, Y. Eqashira, K. Ueyama, Micropor. Mesopor. Mater. 118, 218 (2009).
82. J. Górka, A. Zawiślak, J. Choma, M. Jaroniec, Carbon. 46, 1159 (2008).
83. J. Choma, K. Jedynak, D. Jamiola, M. Jaroniec, Ochr. Środ. 34 (2), 3 (2012).
84. J. Choma, M. Kloske, A. Zawiślak, M. Jaroniec, Ochr. Środ. 29 (1), 3 (2007).
85. J. Choma, K. Jedynak, M. Marszewski, M. Jaroniec, Adsorption. 13, 563 (2013).
86. J. Górka, A. Zawiślak, J. Choma, M. Jaroniec, Appl. Surf. Sci. 256, 5187 (2010).
87. M.A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Carbon. 41 (2), 267 (2003).
88. A.P. Carvalho, M. Gomes, A.S. Mestre, J. Pires, M. Brotas de Carvalho, Carbon. 42 (3), 672 (2004).
89. J. Hayashi, M. Uchibayashi, T. Horikawa, K. Muroyama, V.G. Gomes, Carbon. 40 (15), 2747 (2002).
90. M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 241 (1), 15 (2004).
91. S. Yorgun, N. Vural, H. Demiral, Micropor. Mesopor. Mater. 122 (1), 189 (2009).
92. Y. Nakagawa, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, Micropor. Mesopor. Mater. 103 (1), 29 (2005).
93. H. Wang, Y. Zhong, Q. Li, J. Yang, Q. Dai, J. Phys. Chem. Solids. 69 (10), 2420 (2008).
94. В.В. Стрелко, Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах (Наукова думка, Киев: 2008, 5-44).
95. V.V. Strelko, Theor. Exp. Chem. 35 (6), 315 (1999).
96. V.V. Strelko, V.S. Kuts, P.A. Thrower, Carbon. 38 (10), 1499 (2000).
97. B. Xu, H. Duan, M. Chu, G. Cao, Y. Yang, J. Mater. Chem. A. 1 (14), 4565 (2013).
98. N.D. Shcherban, S.M. Filonenko, P.S. Yaremov. The International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2013)" (Bukovel, 2013), p. 160.
99. D. Hulicova-Jurchakova, A.P. Puziy, O.I. Poddubnaya, F. Suárez-García, J.M.D. Tascón, G.Q. Lu. J. Am. Chem. Soc. 131 (14), 5026 (2009).

I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko

Carbon Electrode Materials for Electrochemical Capacitors (review)

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The known methods of synthesis of carbon materials for electric symmetric electrochemical capacitors are considered. Particular attention is drawn to the methods of exo- and endotemplate synthesis of carbon materials. It is concluded that further improving of the electrochemical properties of the electrodes will be connected with the search for qualitatively new ways of carbon materials activation that provide microcrystallites a graphite-like state and affinity of their surface to the electrolytes.

Keywords: carbon material, electrochemical capacitor, endo- and exotemplate synthesis.

М.В. Горенко

Хімічний спосіб отримання порошкоподібних сумішей кристалів Cu –нано, мікродисперсності для армування полімерних композицій які використовуються в якості матеріалів для 3d друку

Науково-дослідний відділ ТОВ “Апекс”, м. Київ, Україна, E-mail: newmax23@ukr.net

В статті розглянуто хімічний спосіб отримання порошкоподібної міді Cu в вигляді – нанопорошку та кристалів мікророзмірності для використання в якості матеріалу або наповнювача для матеріалів 3D друку, визначено способи використання і властивості результуючих матеріалів, досліджено формування з –нано порошку кристалів Cu мікророзмірності, виконано хімічний аналіз складу утворених кристалів, за результатами хімічного аналізу виявлено впровадження Fe при кристалізації з нанофази міді Cu в кристалічну решітку кристалів Cu, розглянуто гіпотезу про можливість наанокоагуляції Cu в кристалічному утворенні і передумови процесу.

Ключові слова: порошки, кристали, кристалізація, кристалізація міді, хімічний спосіб, нанофаза, наанокоагуляція, 3D друк, матеріали 3D друку, композитні матеріали, властивості композитних матеріалів.

Стаття поступила до редакції 07.06.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

I. Аналіз проблеми

Матеріали які використовуються для 3D друку способом термоекструзії – пластики: ABS, PLA, Laywood, Nylon, Laybrick, Bendlay та інші мають низьку теплопровідність і густину, високу питому міцність і жорсткість, хімічну і радіаційну стійкість, стабільні електричні властивості але в визначеному інтервалі температур (верхня межа температурного інтервалу визначається втратою теплостійкості, а нижня появою крихкості) [1,2], результуючі моделі мають низьку механічну міцність зокрема обумовлену самою технологією пошарової побудови [3], адгезія після друку між шарами матеріалу нижча ніж міцність самого матеріалу, це компенсується специфікою побудови траєкторії переміщення екструдера але не завжди дає бажаний результат. Використання наповнювачів дозволяє вирішити ці проблеми, але вони мають значну собівартість виготовлення. Для технології SLS (selective laser sintering) [4] і DMLS (Direct metal laser sintering) використовують мікродисперсні (порядку 150 - 10 мкм в залежності від виду обладнання) порошки які дають пористість виробів – це негативно впливає на міцність кінцевого виробу, також використовуються нанодисперсні порошки (≥ 20 нм)

які в свою чергу мають високу собівартість так як більше 90% всіх порошків які використовуються в адитивних технологіях отримують способами диспергування (розпилення розплаву) для чого необхідно розплавити метал. Отримання порошків потребує значних енергетичних затрат що суттєво збільшує собівартість виробу і цим обмежує сферу використання.

II. Шляхи вирішення проблеми

Для підвищення густини результуючого матеріалу, міцності, пластичності, теплопровідності, розширення температурного інтервалу пластиків - пропонується використовувати в якості наповнювача мідь (Cu) -нанодисперсності і для армування (підвищення міцності, міцності взаємної адгезії шарів матеріалу при термоекструзії і пластичності) – використовувати кристалічні утворення мікродисперсності у вигляді лінійних кристалів (рис.3) розмірами порядку 20x3x3мкм до 30x5x5мкм в суміші або по фракціям та/або кристалів типу дендритів (деревовидні структури) (рис.5) розмірами порядку 150x100x20мкм. Такі фракції були обрані з розрахунку друку соплом діаметром оптимально

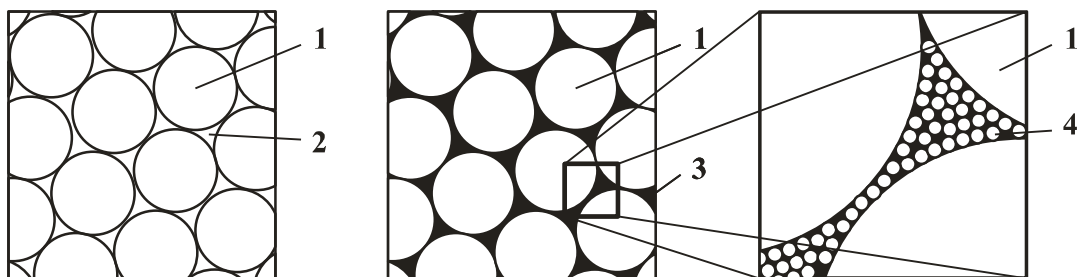


Рис. 1. 1) частинки базового матеріалу об'єму V_m , 2) об'єм пустот між частинками базового матеріалу V_{p1} без наповнювача, 3) об'єм пустот між частинками базового матеріалу V_{p2} заповнений наповнювачем - нанодисперсності об'ємом V_n , 4) наповнювач нанодисперсності об'ємом V_n зменшує об'єм пустот в базовому матеріалі заповнюючи об'єм між частинками базового матеріалу ($V_{p2} < V_{p1}$).

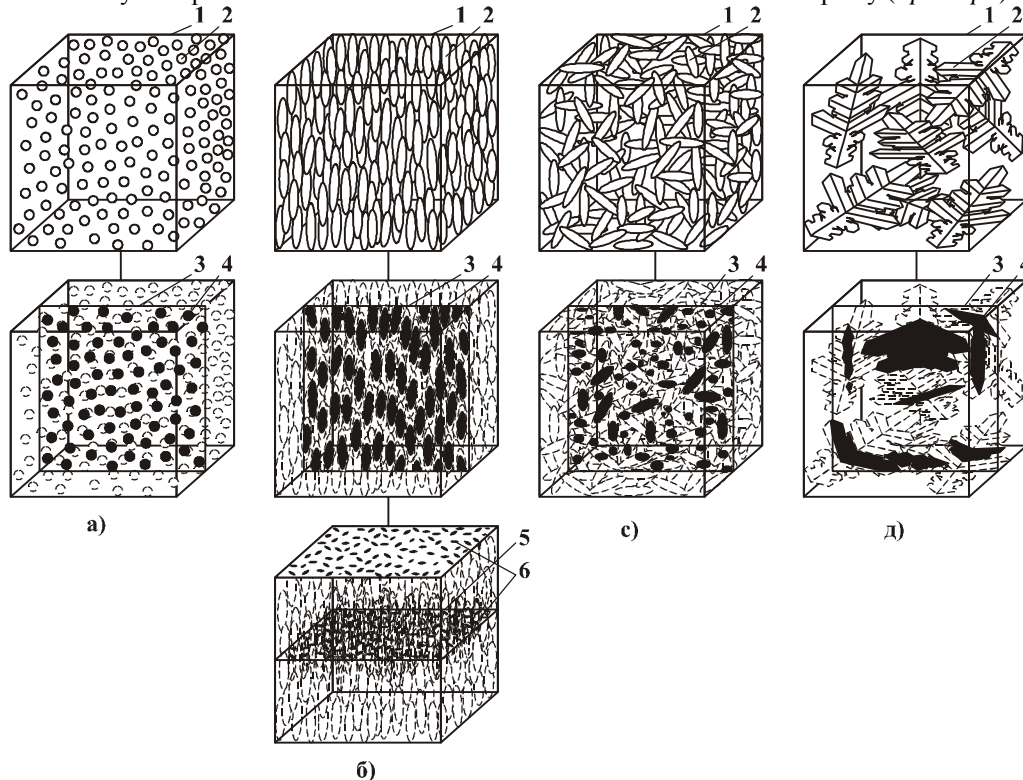


Рис. 2. До визначення фізичних і механічних властивостей результуючого матеріалу в залежності від заповнення об'єму матеріалу, розподілу і орієнтації наповнювача в об'ємі матеріалу, площі перетинів елементарних частинок наповнювача в залежності від виду, розподілу, орієнтації в об'ємі результуючого матеріалу: а) – розподіл сферичних частинок, б) – заповнення об'єму матеріалу лінійними кристалами (20x3x3мкм- 0x5x5мкм) з направленою віссю орієнтації по вертикалі дозволяє утворити волокнистоподібну структуру результуючого матеріалу, с) – стахаостично орієнтовані лінійні кристали, д) – стахаостично орієнтовані кристали типу дендритів (деревовидні структури) (150x100x20мкм), 1 – об'єм результуючої речовини з наповнювачем, 2 – елементарна частинка наповнювача, 3 – переріз об'єму результуючої речовини XY, 4 – площа перерізу XY елементарної частинки наповнювача S_{n_xy} , 5 – переріз об'єму результуючої речовини XZ, 6 – площа перерізу XZ елементарної частинки наповнювача S_{n_xz} .

$\geq 0,3$ мм, для діаметру $< 0,3$ мм рекомендується брати відповідно меншу фракцію кристалічних утворень, або –нанодисперсності порошку При використанні в якості наповнювача міді (Cu) -нанодисперсності – можливо збільшити густину пластика: наприклад при співвідношенні об'єму пластик-наповнювач 50%-50% для ABS пластика (акрилонітрилбутадієнстирол) з густиною 1,02-1,06 г/см³ в суміші з -нанодисперсним порошком Cu який має густину матеріалу 8,92 г/см³ при рівномірному розподілі частинок в об'ємі результуючого матеріалу – утвориться матеріал з

результуючою густиною в заданому об'ємі (1) $\Delta\rho = (\rho_1 / (100/V_{\%mp})) + (\rho_2 / (100/V_{\%mn})) = (1.04 / (100/50)) + (8.92 / (100/50)) = 4.98$ г/см³ який буде мати відповідні механічні властивості (2)(3)(4)(5).

При використанні порошку міді (Cu) – нанодисперсності в якості матеріалу добавки до основного матеріалу для технології SLS, DMLS – можливо знизити пористість виробу (рис. 1) за рахунок зменшення пустот між частинками матеріалу, заповненням їх –нанодисперсності порошку, тоді загальний об'єм пустот: (рис. 1) $V_{p2} = V_{p1} - V_n$, $V_{p2} < V_{p1}$. При використанні однієї фракції порошку

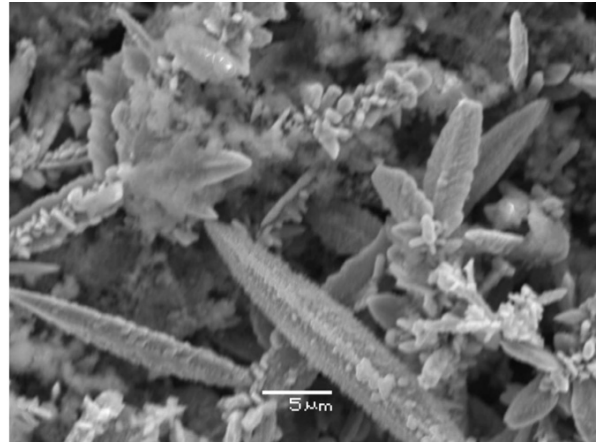
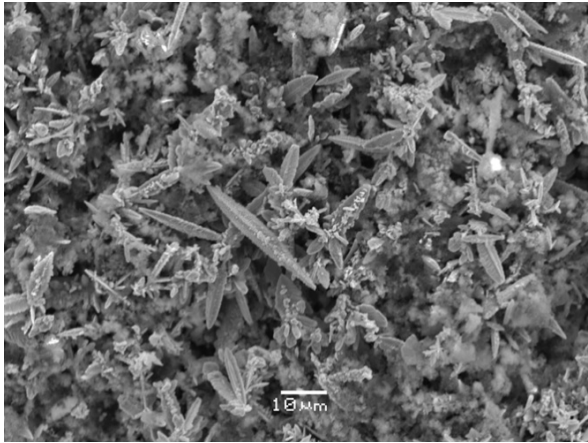
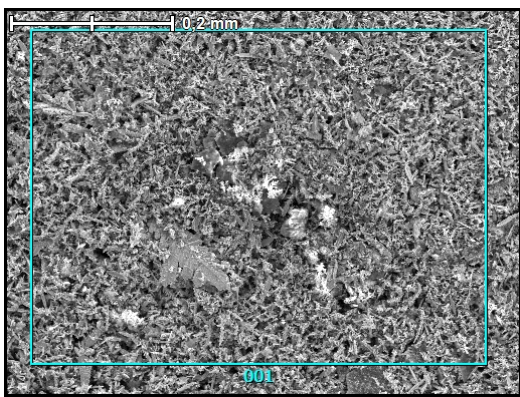
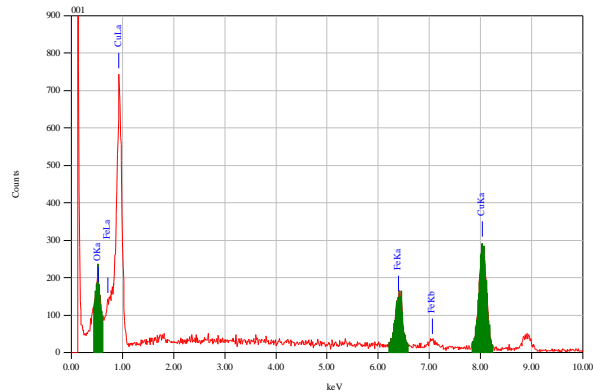


Рис. 3. Кристалічні утворення в вигляді лінійних кристалів в суміші.



x200 SEY



Memo	O	Fe	Cu	Total
001	2,41	15,49	82,1	100

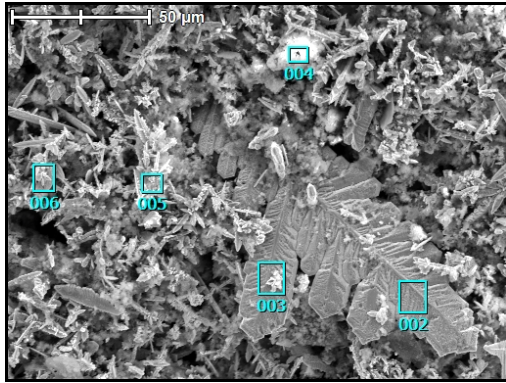
Рис. 4. Дослідження мікроструктури, хімічного складу зразка суміші кристалічних утворень.

залишається об'єм пустот між частинками матеріалу відповідно до джерел [5][6] порядку $\leq 25,952\%$ (дано максимальне значення для сферичних тіл) від 100% об'єму що заповнюється (в даному випадку це об'єм шару матеріалу який сформовано для спікання), при спіканні не всі пустоти встигають заповнюватися розплавом, так як матеріал тільки обплавляється щоб тримати загальну форму виробу – після заповнення пустот – нанофракцією порошку їх об'єм може бути відповідно зменшеним до порядку максимумо 6,73506304% від загального об'єму шару порошку, при використанні трамбування – зазори між частинками базового матеріалу можуть бути зменшені за рахунок пластичної деформації частинок наповнювача – завдяки високій пластичності Cu, завдяки високій теплопровідності Cu з'являється можливість підвищити температуру локального нагріву.

Для армування (зміцнення) пластиків які використовуються для 3D друку способом термоекструзії – при використанні кристалічних утворень мікродисперсності у вигляді лінійних кристалів та/або кристалів типу дендритів (древовидні структури) міцність на згин та стиснення, пластичність результуючого матеріалу зростає завдяки геометрії кристалів які забезпечують

значну площу контакту з базовим матеріалом (рис. 2д), при орієнтації вздовж осі екструзії матеріалу межа міцності при згині $\Delta\sigma_z$ вздовж осі екструзії зростає за рахунок щільності розташування частинок наповнювача (рис.2б) і адгезії базового матеріалу з поверхнею частинок, водночас така структура має $\Delta\sigma_z$ при згині по вертикальній осі більшу від $\Delta\sigma_z$ по горизонтальним всіям, при стахаостичній орієнтації в матеріалі (рис. 2с) межа міцності при стисненні (2) $\Delta\sigma_{ст} = (\sigma_{ст1} / (100/V_{\%mp})) + (((\sigma_{ст2} / (100/V_{\%mn})) * k_G) * k_A)$ однакова по всім осям - наприклад для суміші в процентному співвідношенні: 50%-50% - ABS пластик ($\sigma_{ст} \approx 30\text{МПа}$) з порошком Cu мікродисперсності ($\sigma_{ст} \approx 300\text{МПа}$) який рівномірно розподілений в об'ємі ABS – тоді межа міцності (при умові $k_G=k_A=1$) при стисненні результуючого матеріалу має оціночне значення $\Delta\sigma_{ст} = 165\text{МПа}$. Міцність результуючого матеріалу при армуванні залежить від кількості матеріалу армування, його геометрії, орієнтації частинок (рис.1) (в разі використання не сферично подібного матеріалу), адгезії, площі контакту з полімером і частинок між собою. Це робить даний вид матеріалів перспективним для використання в вузлах тертя в якості підшипників ковзання.

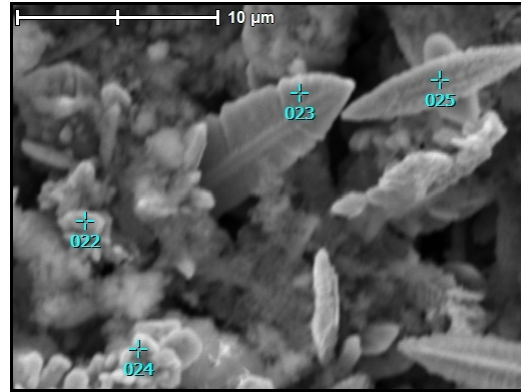
Властивості результуючого матеріалу приблизно



x700 SEI

Memo	O	Fe	Cu	Total
002	1,03	3,79	95,19	100
003	0,35	1,53	98,12	100
004	1,82	47,79	50,39	100
005	2,23	12,28	85,49	100
006	1,29	9,91	88,8	100

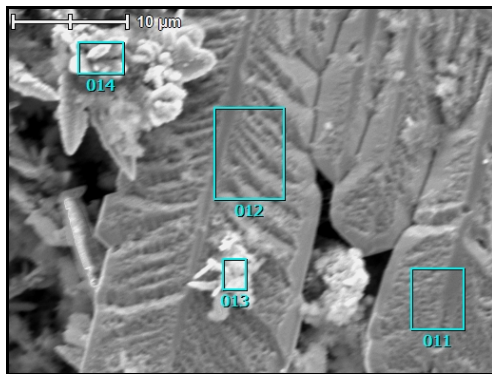
Рис. 5 Хімічний склад утворень в вигляді дендритів в суміші.



x5000 SEI

Memo	O	Fe	Cu	Total
022	0,37	3,45	96,18	100
023	0,32	1,88	97,8	100
024	0,94	7,08	91,98	100
025	0,85	3,81	95,35	100

Рис. 7 Хімічний склад суміші кристалічних утворень в вигляді лінійних кристалів.



x3000 SEI

Memo	O	Ca	Fe	Cu	Total
011	0		0,97	99,03	100
012	0,1		1,14	98,76	100
013	1,58	0,83	6,83	90,77	100
014	1,28		4,83	93,89	100

Рис. 6 Хімічний склад утворень в вигляді кристалів дендритів.

оцінюються по формулі:

$$\Delta\rho = (\rho_1 / (100/V_{\%mp})) + (\rho_2 / (100/V_{\%mn})); \quad (1)$$

$$\Delta\sigma_{CT} = (\sigma_{CT1} / (100/V_{\%mp})) + (((\sigma_{CT2} / (100/V_{\%mn})) * k_G) * k_A); \quad (2)$$

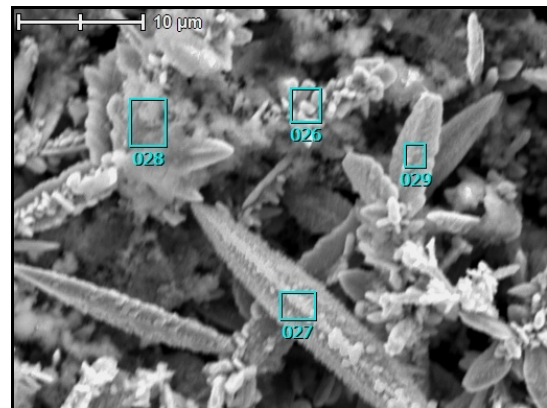
$$\Delta\sigma_3 = (\sigma_{31} / (100/V_{\%mp})) + (((\sigma_{32} / (100/V_{\%mn})) * k_G) * k_A); \quad (3)$$

$$\Delta E_i = (E_{i1} / (100/V_{\%mp})) + (((E_{i2} / (100/V_{\%mn})) * k_G) * k_A); \quad (4)$$

$$\Delta HB = (HB_1 / (100/V_{\%mp})) + (((HB_2 / (100/V_{\%mn})) * k_G) * k_A); \quad (5)$$

$$m_m = m_1 + m_2;$$

де $\Delta\sigma_{CT}$ – межа міцності при стисненні результуючого матеріалу; $\Delta\sigma_3$ – межа міцності при згині результуючого матеріалу; ΔE_i – модуль пружності при згині результуючого матеріалу; ΔHB – твердість по Брінеллю результуючого матеріалу; $\Delta\rho$ – густина результуючого матеріалу; m_m – маса результуючого матеріалу; σ_{CT1} – межа міцності при стисненні зв'язуючого матеріалу (пластик, полімер); σ_{31} – межа



x3000 SEI

Memo	O	Fe	Cu	Total
026	1,28	7,29	91,44	100
027	0,62	1,52	97,86	100
028	0,52	5,95	93,53	100
029	0,66	2,06	97,28	100

Рис. 8 Хімічний склад суміші з кристалічними утвореннями в вигляді лінійних кристалів.

міцності при згині зв'язуючого матеріалу (пластик, полімер); E_{i1} – модуль пружності при згині зв'язуючого матеріалу (пластик, полімер); HB_1 – твердість по Брінеллю зв'язуючого матеріалу (пластик, полімер); ρ_1 – густина зв'язуючого матеріалу (пластик, полімер); m_1 – маса зв'язуючого матеріалу (пластик, полімер); σ_{CT2} – межа міцності при стисненні наповнювача, армуючого матеріалу; σ_{32} – межа міцності при згині наповнювача, армуючого матеріалу; E_{i2} – модуль пружності при згині наповнювача, армуючого матеріалу; HB_2 – твердість по Брінеллю наповнювача, армуючого

матеріалу; ρ_2 – густина наповнювача, армуючого матеріалу; m_2 – маса наповнювача, армуючого матеріалу; $V_{\%mp}$ – процентний вміст зв'язуючого матеріалу (пластик, полімер); $V_{\%mn}$ – процентний

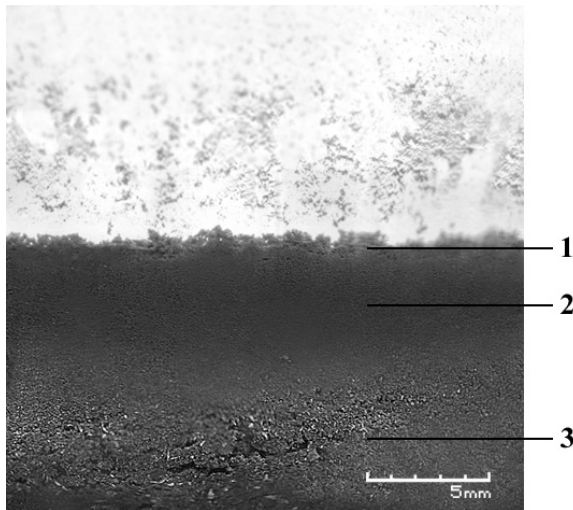


Рис. 9. Розшарування порошкоподібного Cu в розчині, 1 – нанодисперсний матеріал Cu, 2 – нано, мікродисперсний матеріал Cu, 3 – утворення мікродисперсного кристалічного матеріала Cu.

вміст матеріалу наповнювача, армуючого матеріалу; k_G – коефіцієнт який залежить від геометричної форми частинок армуючого матеріалу їх взаємної орієнтації в об'ємі, загальної площі перерізу частинок армуючого матеріалу, наявності і площі контакту між частинками наповнювача (утворення каркасу) $0 > k_G \leq 1$; k_A – коефіцієнт враховуючий адгезію, змочуваність на загальній площі поверхні частинок армуючого матеріалу до полімеру $0 > k_A \leq 1$.

Нанодисперсна мідь (Cu) отримана способом заміщення заліза (Fe) (витіснення Cu металічним Fe), з насиченого розчину хлориду міді ($CuCl_2$). Мідь (Cu) виділена в вигляді червоно-бурої розпушеної маси. Після осадження в буферну ємкість і промивання з повторним осадженням - осад однорідний і немає розшарувань. При висушуванні речовина являє собою порошок міді (Cu) нанодисперсності. Кристалічні утворення мікророзмірностей з'явилися в процесі подальшого відстоювання основної порошкоподібної маси в розчині H_2O . Дослідження мікроструктури зразків виконувалося за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ. В пробі матеріалу спостерігаються кристалічні утворення в вигляді лінійних кристалів розмірами порядку $20 \times 3 \times 3 \mu m$ - $30 \times 5 \times 5 \mu m$ (рис. 3) та дендритів (рис. 5) розмірами $150 \times 100 \times 20 \mu m$, в складі кристалів міді

(Cu) – виявлено залізо (Fe) (рис. 5-8) – що свідчить про можливість поглинання заліза (Fe) при кристалізації з нанофази міді (Cu), впровадження заліза (Fe) в кристалічну решітку кристалів міді (Cu). Для використання кристалічні утворення відділяються по фракціям. Загальний склад отриманої речовини без розділу на фракції: O - 2,41%, Fe - 15,49%, Cu - 82,1% (рис. 4). Кристалічні утворення мають такий склад: лінійні кристали з розмірами порядку $20 \times 3 \times 3 \mu m$ - $30 \times 5 \times 5 \mu m$ (рис. 3) мають вміст O : 0,32-0,85%, Fe : 1,88-3,81%, Cu : 95,35-97,86%, дендрити (рис. 5) розмірами $150 \times 100 \times 20 \mu m$ мають вміст O : 0 - 0,1%, Fe : 0,97 - 1,14%, Cu : 98,76 - 99,03%.

В процесі подальшого відстоювання маси осаду з'явилася помітне розшарування на зони з кристалічними утвореннями зі збільшенням фракції (рис. 9) (розмірів кристалів) до дна ємкості, з збереженням дисперсності верхнього слою, помітна кристалізація спостерігається в товщі порошкоподібної маси, що свідчить про те що процес кристалізації з наночастинок ініційований тиском (нанокоагуляція) – ущільненням речовини, примусовим зближенням частинок.

Висновки

Результати аналізу складу отриманого матеріалу (склад міді (Cu) в кристалічних утвореннях 95,35 - 99,3%), його розміру і геометрії, свідчать про можливість його використання в якості наповнювача в вигляді –нанопорошку і армуючого матеріалу в вигляді лінійних кристалів з розмірами: $20 \times 3 \times 3 \mu m$ - $30 \times 5 \times 5 \mu m$ в суміші або по фракціям та/або кристалів типу дендритів розмірами: $150 \times 100 \times 20 \mu m$ - для пластиків які використовуються для 3D друку способом термоекструзії, та можливість використання –нанопорошку для технології SLS, DMLS для зменшення пористості результуючого матеріалу виробу. Запропонований спосіб отримання –нанопорошку і порошку мікророзмірностей кристалічної міді (Cu) дешевий і не потребує значних енерговитрат в порівнянні з способами що використовуються, зокрема з диспергуванням і електрохімічним способом. Процес отримання порошку може бути автоматизованим. Виявлено можливість впровадження заліза (Fe) в кристалічну решітку кристалів міді (Cu) – при кристалізації міді (Cu) з нанофази в розчині H_2O і ріст з нанофази міді (Cu) кристалічних утворень.

- [1] Б.Н. Арзамасов, В.А. Брострем, Д.Я. Ровинский, Н.А.Буше и др. под. общ. ред. Б.Н. Арзамасова Конструкционные материалы. (Машиностроение, М. 1990).
- [2] http://en.wikipedia.org/wiki/3D_printer_extruder
- [3] I. Gibson, D.W. Rosen, and B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies, Springer Science+Business Media, LLC 2010, pp. 143-169; US patent 2012/0258250 A1, Extrusion-based manufacturing process with part annealing, L.M.B. Rogers et al., 2012.
- [4] http://en.wikipedia.org/wiki/Selective_laser_melting

- [5] D. Wells, The Penguin Dictionary of Curious and Interesting Numbers. Middlesex, England: Penguin Books, p. 29, 1986.
- [6] D. Wells, The Penguin Dictionary of Curious and Interesting Geometry. London: Penguin, 237, 1991.

M.V. Gorenko

Chemical Method of Receipt of Powder-Like Mixtures of Copper Crystals (Cu) -Nano, Micro Dispersion of for Reinforcement of Polymeric Compositions are Used as Materials for Printing 3D

We consider possibility of the chemical process of obtaining crystals of copper powder mixtures -nano, micro dispersion of for reinforcement of polymeric compositions are used as materials for printing 3D thermo-extrusion method, is given determination the physic and to mechanical properties of the resulting material, depending on the filler, we offer a method to reduce the porosity of products for the SLS technology, DMLS, investigated kinds of crystal structures of copper (Cu) and crystallization process copper (Cu) with -nano phase in solution H₂O.

В.В. Довгий, І.Т. Когут, В.І. Голота

Розробка і моделювання елементів аналітичної мікросистеми-на-кристалі зі структурами “кремній-на-ізоляторі”

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail: igorkohut2202@gmail.com

В роботі наведено результати розроблення архітектури, проектуванню топології аналітичної мікросистеми-на-кристалі зі структурою «кремній-на-ізоляторі» (КНІ) та схемотопологічному моделюванню її елементів для визначення їх електричних і часових характеристик.

Ключові слова: аналітична мікросистема-на-кристалі, структура «кремній-на-ізоляторі», базовий матричний кристал, кільцевий генератор.

Стаття поступила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Сучасний розвиток науки і техніки постійно потребує високого рівня інформаційних систем для виробництва, екології, медицини, космічної техніки тощо. З розробкою і розвитком мікро- і наноелектронних технологій, сенсорних пристроїв на їх основі, дослідженням нових некремнієвих технологій і можливостей їх інтеграції у кремнієві приладні структури, важливим є проведення досліджень зі створення і використання мікросистем-на-кристалі (МнК), як інструментарію для аналізу нових інтегральних елементів, в тому числі з некремнієвими технологіями або інших фізичних об'єктів з мікро- або нанометровими розмірами безпосередньо в складі МнК. Це обумовлено тим, що отримання інформації від таких мікро- і нанооб'єктів підключенням через зонди та зовнішні провідники може спричинити спотворення первинної інформації унаслідок їх паразитних властивостей. Тому видається доцільним проводити дослідження таких елементів безпосередньо в складі мікросистеми-на-кристалі, яку можна вважати аналітичною, і у якій можна було б отримувати первинну інформацію підключенням безпосередньо до інтегральних елементів з мікро- і нанометровими тпологічними розмірами з її первинною обробкою і перетворенням. Така аналітична мікросистема-на-кристалі виконуватиме функції обробки сигналів від досліджуваних об'єктів з подальшою передачею оброблених і підсилених сигналів на вимірювальний або комп'ютеризований пристрій [1].

У реалізації цієї ідеї не менш важливим є необхідність розробки якомога більш універсальної архітектури такої аналітичної мікросистеми, що дало б змогу на її основі у короткі терміни створювати серії спеціалізованих аналітичних МнК. Одним із методів проектування таких систем, зокрема схем первинного опрацювання інформації та зовнішніх інтерфейсних зв'язків як МнК так і «технологічної площадки», покладено відомий метод проектування замовних інтегральних схем (ІС) за аналогією базових матричних кристалів (БМК).

Конструктивно-технологічною базою для створення таких систем-на-кристалі можуть бути стандартні промислові КМОП-технології виготовлення ІС. Проте аналіз існуючих КМОП технологій показує, що найбільш перспективними в цьому плані видаються структури «кремній-на-ізоляторі», які завдяки своїм переважаючим властивостям щодо електричних та температурних характеристик, стійкості до зовнішніх впливів, є суттєво кращими порівняно з відомими на об'ємному кремнії.

Окрім того, КНІ-структури мають суттєві переваги як конструктивний матеріал для створення нових приладних елементів, в тому числі, як і з новими тривимірними конструкціями, так і можливостями інтеграції з герметизованими або негерметизованими мікропорожнинними під поверхнею кремнієвої пластини [2]. Це відкриває додаткові перспективи створення нових інтегрованих приладних структур і дозволяє розширити функціональні можливості аналітичних мікросистем-

на-кристалі та сфери їх застосування.

Для створення приладних елементів на основі КНІ-структур, необхідні дані про результати досліджень взаємовпливу параметрів елементів у пристроях, методів їх отримання на електричні, часові, температурні та інші характеристики.

Аналіз літературних даних показує, що вітчизняні дослідження щодо розробок і використання аналітичних мікросистем-на-кристалі проводяться в недостатньому обсязі.

I. Архітектури та топології аналітичної мікросистеми на кристалі

Розроблена структура та топологія аналітичної мікросистеми зображена на рис. 1.

В центральній частині розробленого кристалу міститься «технологічна площадка», із зовнішніми, розміщеними по її периферії, матричними комірками активних та пасивних елементів, на основі яких використовуючи програмовані шари із 2-ох металізацій і 2-ох шарів контактів, можна реалізувати потрібні схеми зв'язку. Також в цьому блоці розміщені контакти для зондового контролю і спеціальні тести для контролю технології виготовлення самого кристалу. Наступним блоком є поле матриці КНІ КМОН-транзисторів, що побудоване по аналогії з БМК для реалізації аналогових і цифрових схем первинного опрацювання інформації від досліджуваних об'єктів. По периметру кристалу розміщено спеціальні

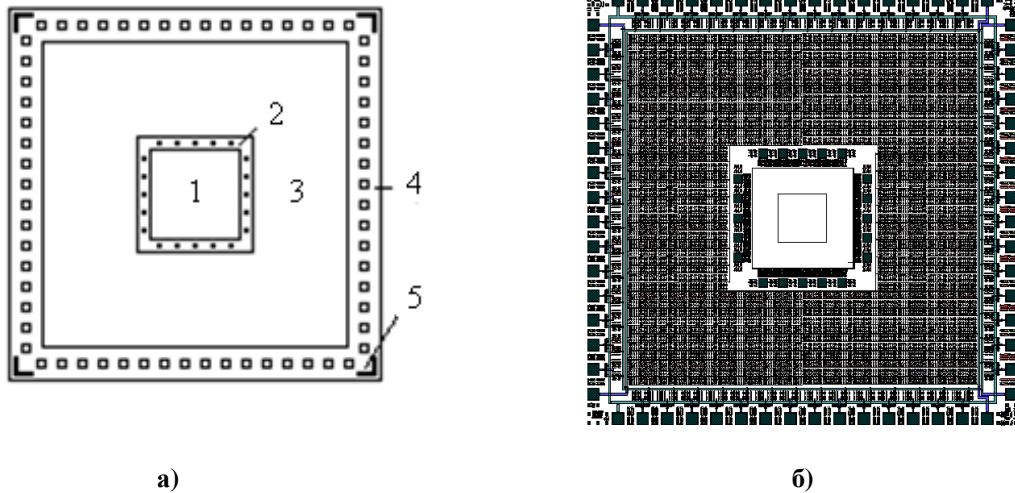


Рис. 1. Структура розміщення елементів (а), та загальний вигляд топології аналітичної мікросистеми-на-кристалі (б): 1 – «технологічна площадка»; 2 – активні/пасивні елементи зв'язку та контакти для зондового контролю; 3 – поле матриці транзисторів для реалізації аналогових та цифрових схем первинної обробки інформації; 4 – вхідні/вихідні каскади та контактні площадки; 5 – тестові елементи та знаки суміщення.

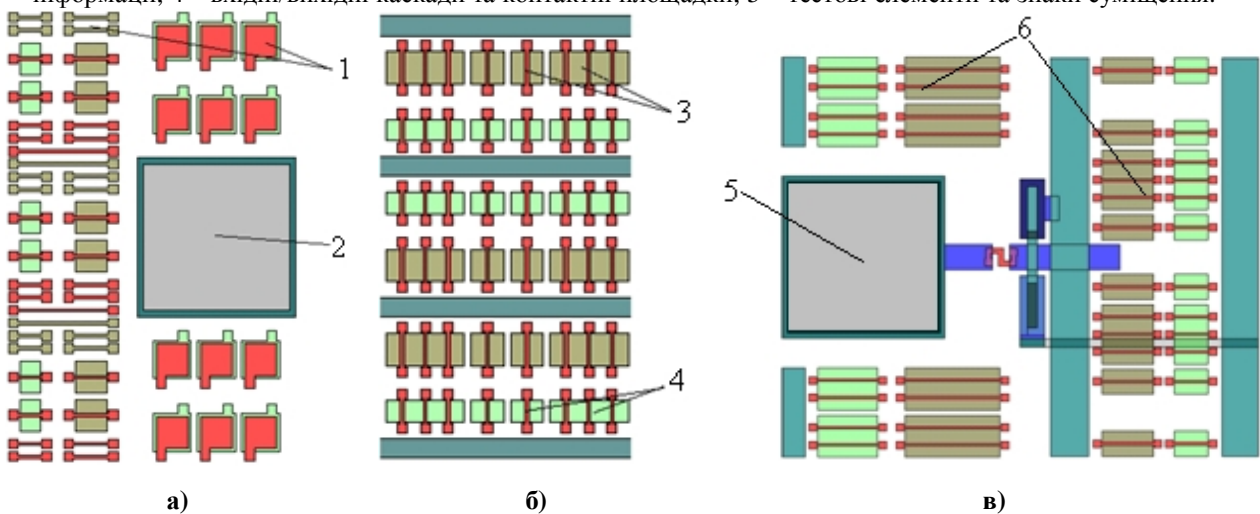


Рис. 2. Фрагменти топологій функціональних вузлів аналітичної мікросистеми-на-кристалі: а) активні та пасивні елементи зв'язку (1), внутрішня контактна площадка (2); б) фрагменти топології матричної частини: р - каналні (3) та n - каналні (4) КНІ транзистори; в) зовнішня контактна площадка (5) та базові матричні комірки для проектування буферних вхідних/вихідних каскадів (6).

матричні комірки для реалізації буферних схем зв'язку із зовнішніми вимірювальними або комп'ютеризованими пристроями, зовнішні контактні площадки, тестові елементи та знаки суміщення.

На рис. 2 зображено також фрагменти топології матричної частини, що спроектована на основі розробленої оптимізованої комірки, вхідні/вихідні каскади та контактні площадки.

«Технологічна площадка» призначена для розміщення на ній чутливих елементів та для дослідження характеристик інтегральних

створювати тривимірні елементи, конструктивно суміщені з герметизованими та негерметизованими мікропорожнинами. Іншими варіантами застосування можуть бути: гібридна інтеграція сенсорних елементів мембранного типу, в якому «технологічна площадка» є складовою частиною сенсорів; інтеграція досліджуваних ІС та MEMS елементів методом перевернутого кристалу. Топологія «технологічної площадки» та варіанти її використання показано на рис. 3 [3].

Важливим є те, що дослідження можуть бути проведені безпосередньо за допомогою

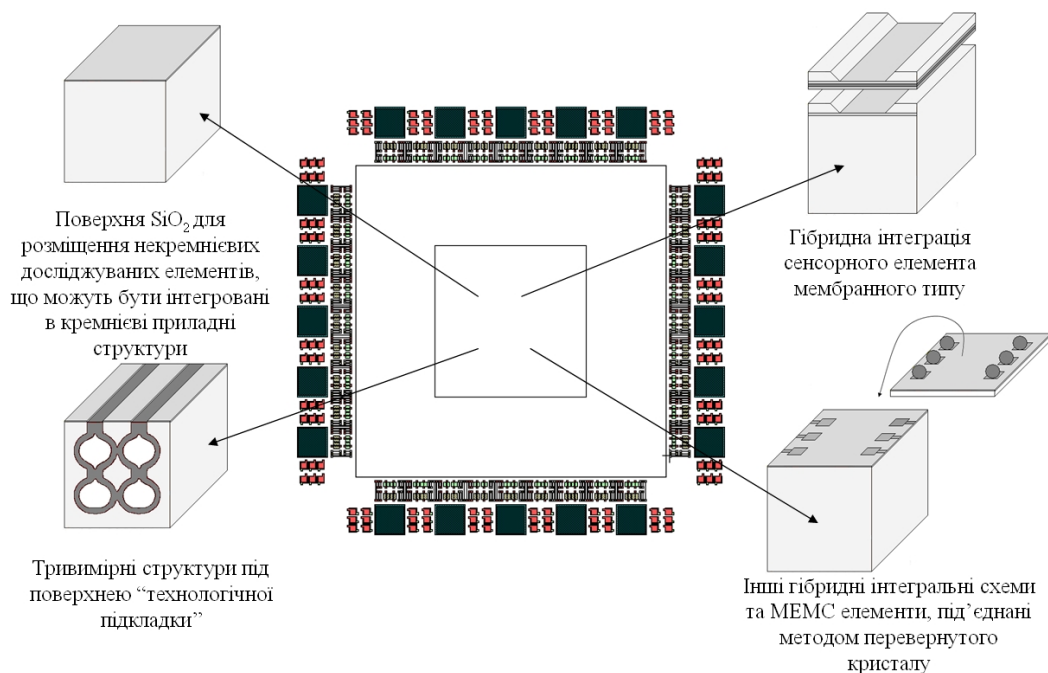


Рис. 3. Топологія «технологічної площадки» та можливі варіанти її використання.

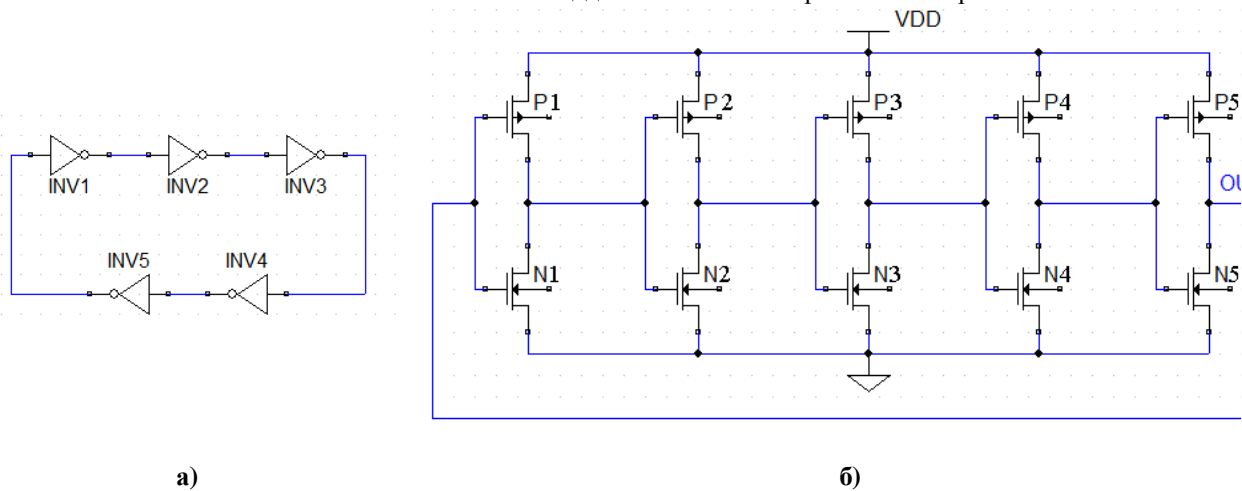


Рис. 4. Структурна (а) та електрична (б) схеми кільцевого генератора що складається з п'ятих інверторів.

некремнієвих елементів. Також передбачено виводи з полікремнію для спрощення підключення досліджуваних елементів, а також для зменшення впливу паразитних ефектів, наприклад, ємності між шаром металізації та КНІ плівкою. Залежно від мети використання, технологічну площадку можна формувати як спеціалізовану. Наприклад, для дослідження некремнієвих елементів, вона являє собою плівку оксиду кремнію, під поверхнею можна

мікросистеми, що дозволяє отримати більш достовірні результати, оскільки усуваються паразитні ефекти, властиві аналітичним макросистемам, такі як опір провідників, їх індуктивності, ємності та ін.

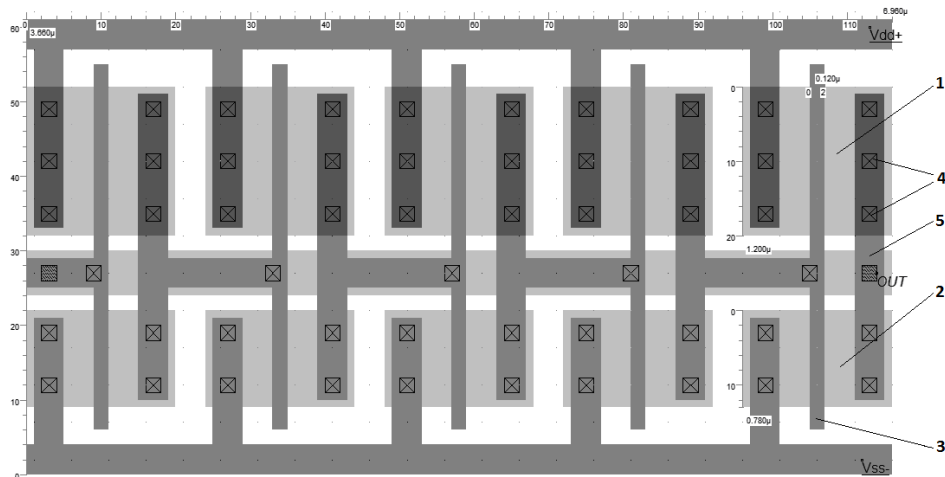


Рис. 5. Спеціалізована топологія кільцевого генератора: 1- стік-витоків області р-канальних МОН транзисторів; 2 – стік-витоків області п - канальних МОН транзисторів; 3- полікремнієві затвори р- і п- канальних МОН-транзисторів; 4- контакти; 5- комутаційні з'єднання в шарі металізації.

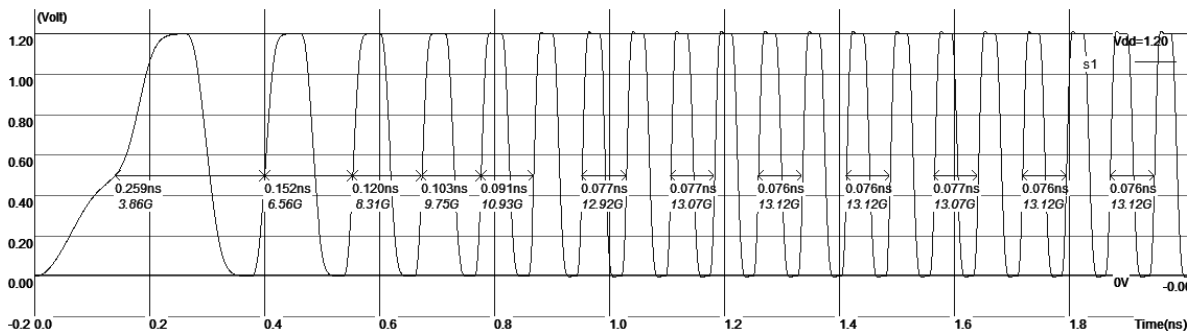


Рис 6. Результати схемотопологічного моделювання кільцевого генератора на основі об'ємної КМОН технології.

II. Проектування топології та схемотопологічне моделювання кільцевого генератора

Як джерело тактового сигналу для інтегральних схем і систем-на-кристалі використовуються генератори імпульсів, зокрема кільцевий генератор, що являє собою простий коливальний контур, робота якого ґрунтується на основі затримки перемикачання між входом і виходом інвертора. Окрім цього, кільцеві генератори є добрим об'єктом для оцінки параметрів елементної бази з новими і малодослідженими технологіями. В роботі проведено схемотопологічне моделювання кільцевого генератора, що складається з непарної кількості інверторів (в даному випадку п'ятьох). Такий генератор не потребує зовнішніх часозадаючих схем, частота його коливальних залежить від кількості вентилів і їх часу затримки [4].

Структурна та електрична схеми кільцевого генератора, що складається з п'ятьох з'єднаних між собою інверторів зображено на рис. 4, а) і б).

Для дослідження характеристик кільцевого генератора безпосередньо із топології відповідно до схеми рис. 4, було розроблено спеціалізовану топологію з використанням об'ємних КМОН

транзисторів, та топологію на основі розробленої комірки базового матричного кристалу з структурою КНІ з Спеціалізовану топологію кільцевого генератора, розроблену на основі об'ємної технології КМОН, зображено на рис. 5.

Ширини каналів для всіх р-канальних транзисторів становлять 1,2 мкм, п-канальних транзисторів – 0,78 мкм, довжини каналів всіх транзисторів є однаковими і становлять 0,12 мкм.

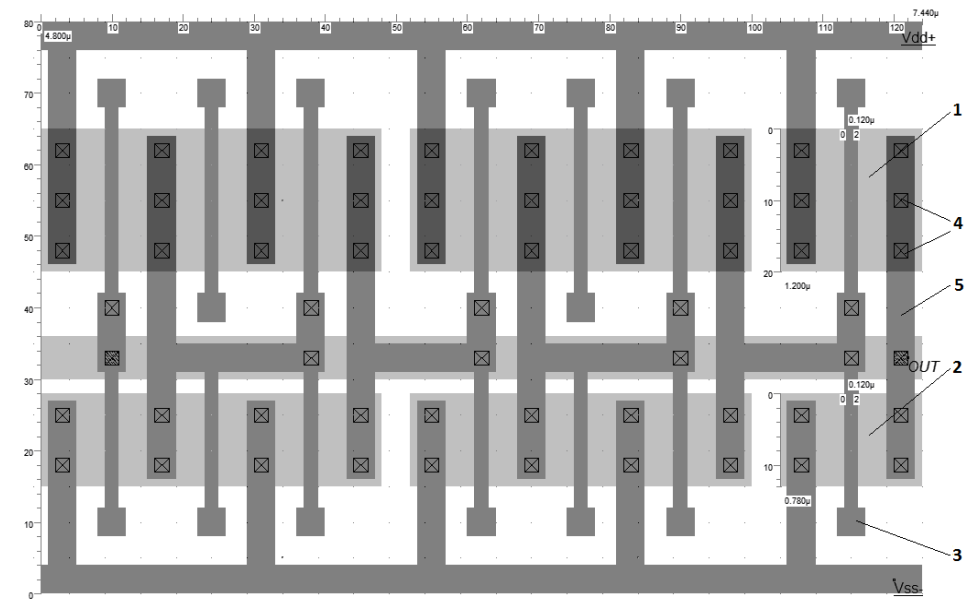
Результати схемотопологічного моделювання кільцевого генератора відповідно до топології рис. 5 при напрузі живлення 1,2 В зображено на рис. 6.

Робоча частота досліджуваного генератора становить близько 13,1 ГГц, а його споживана потужність – 364 мкВт.

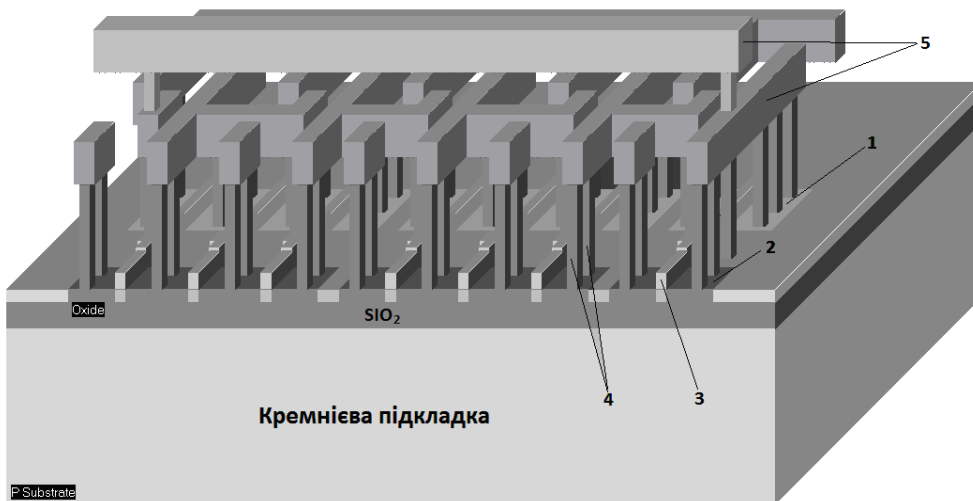
Топологію кільцевого генератора зі структурою КНІ на основі розробленої матричної комірки та його тривимірне представлення зображено на рис. 7 [5].

Позначення на даній топології аналогічні топології рис. 5. Результати схемотопологічного моделювання цієї структури при напрузі живлення 1,2 В зображено на рис. 8.

Частота генерації у цьому випадку становить 19,6 ГГц. Збільшення частоти при одній і тій же напрузі живлення для кільцевого генератора в другому випадку відбувається через зменшену паразитну ємність в КНІ КМОН елементах. Шляхом зміни напруги живлення було встановлено, що



а)



б)

Рис. 7. Кільцевий генератор на основі розробленої матричної комірки структурою КНІ: а) топологія; б) тривимірне зображення

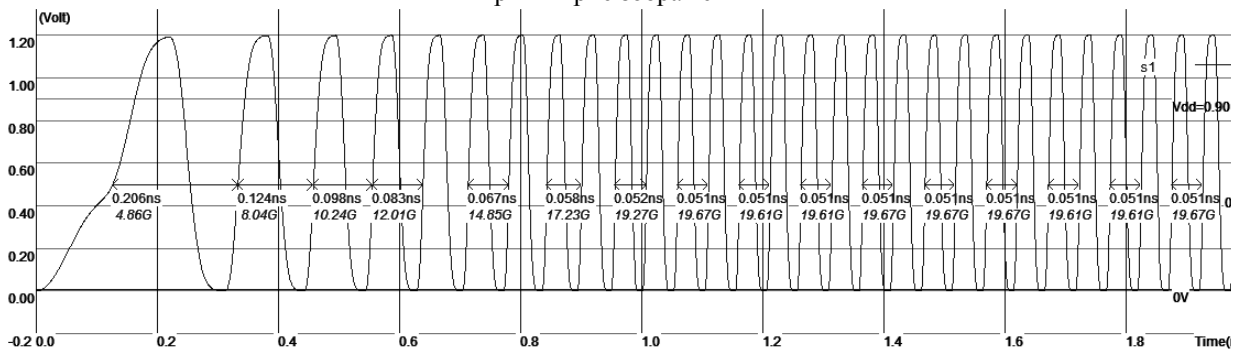


Рис. 8. Результати схемотопологічного моделювання кільцевого генератора на основі матричної комірки структурою КНІ.

частота 13,1 ГГц, що властива для кільцевого генератора, спроектованого на об'ємній КМОН технології у випадку використання КНІ структур досягається при напрузі живлення 0,9 В. Споживана потужність при цьому складає 67,86 мкВт, що в 5 раз менше порівняно з об'ємними КМОН структурами.

Висновки

Запропоновано і розроблено архітектуру аналітичної мікросистеми-на-кристалі на основі структур кремній-на-ізоляторі, які включають

одновимірні та тривимірні елементи, а також КНІ-елементи під поверхню кремнієвої пластини на основі мікропорожнин, спроектовано її топологію, запропоновано і розроблено оптимізовану базову комірку поля матриці аналітичної мікросистеми-на-кристалі для реалізації на її основі аналогових і цифрових схем первинного опрацювання інформації від досліджуваних об'єктів. Проведено схематопологічне моделювання окремих елементів мікросистеми для визначення їх електричних і часових характеристик. Отримані результати можуть

бути використані при створенні аналітичних та сенсорних мікросистем-на-кристалі з програмованими, за принципом базового матричного кристалу, топологічними шарами комутації та контактів.

Когут І.Т. – д.т.н, професор кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

Голота В.І. – к.т.н., доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

Довгий В.В. – аспірант

- [1] І.Т. Когут, А.О. Дружинін, В.І. Голота, В.В. Довгий, Елементи аналітичних мікросистем-на-кристалі на основі тривимірних КНІ-структур. Збірник тез 5-тої української наукової конференції з фізики напівпровідників (Ужгород, 2011). С.190.
- [2] I.T. Kogut, V.I. Holota, A.A. Druzhinin, V.V. Dovhij, Journal of Nano Research 39, 228 (2015).
- [3] I.T. Kogut, V.I. Holota, A.O. Druzhinin, V.V. Dovhij, NATO Advanced Research Workshop “Functional Nanomaterials and Devices for Electronics, Sensors, Energy Harvesting” (Lviv, Ukraine, 2015). – Conf. Abs. – P.17.
- [4] <http://www.microwind.org>.
- [5] Патент № 62994 України на корисну модель. Заявка u201101326. Комірка базового матричного кристала / Дружинін А.О., Когут І.Т., Голота В.І., Ховерко Ю.М., Довгий В.В., Вуйцик А.М. - МПК G01B 7/16(2006.01), G01L 9/14(2006.01), опубл. 26.09.2011, бюл. №18/2011.

V.V. Dovgiy, I.T. Kohut, V.I. Golota

Design and Simulation Elements of Analytical Microsystem-on-Chip With the Structures "Silicon-on-Insulator"

*Carpathian National University named after V. Stefaniuk, Street. Shevchenko, 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine,
e-mail: igorkohut2202@gmail.com*

In this paper the results of architecture development, layout design of analytical microsystem-on-chip with the structures "silicon-on-insulator" (SOI) and its elements schemotechnical computer simulation for determine their electrical and time characteristics are presented.

Keywords: analytical microsystem-on-chip, silicon-on-insulator structure, gate array, ring oscillator.

С.П. Новосядлий, С.І. Бойко

Конструкторсько-технологічний аналіз біполярних транзисторів високої швидкодії на основі структур AlGaAs/GaAs для субмікронних структур великих інтегральних схем

Прикарпатський Національний університет ім. В. Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76025, E-mail: nsp@mail.ru.if.ua

В даній статті проведено аналіз швидкодії біполярних транзисторів на основі гетероструктур AlGaAs/GaAs. Використання гетеропереходу в якості емітерного переходу дозволяє радикально підвищити його швидкодію. Чисельне моделювання швидкодії ГБТ в режимі кільцевого генератора (КГ) як тестової структури, показало, що час затримки БТ з емітером 1x2 мкм може бути знижений до рівня 8 пс при максимальному струму 10^5 А/см². Час затримки 24 пс при потужності 9,1 мВт і 17 пс при потужності 40 мВт отримано для ГБТ як з одним, і з двома (емітерним і колекторним) гетеропереходами.

Ключові слова: біполярний транзистор, гетероперехід, арсенід галію.

Стаття постуила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Прилад з гетеропереходом вперше запропонував В. Шотткі. Теорію гетеропереходів в тому ж році розглянув А.І. Рубанов і виклав їх концепцію [1].

Гетеропереходи утворюються між різними за складом напівпровідниками. Різкий стрибок потенціалів країв зон в напівпровіднику запобігає термоелектричній емісії і який утворює свого виду кишеньку-пастку для електронів у вузькозонній частині гетеропереходу. Згідно моделі Андерсена стрибок в зміні енергій для зони провідності визначається $\Delta E_c = H_1 - H_2$, де H_1 і H_2 – електронні спорідненості контактуючих напівпровідників (подібність роботи виходу) і аналогічно:

$$\Delta E_v = \Delta E_g - \Delta E_c, \Delta E_c = H_1 - H_2 \quad (1)$$

де $\Delta E_v = E_{g1} - E_{g2}$ – різниця ширини заборонених зон. Тому стрибки ΔE_c і ΔE_v розглядаються як порушення неперервності в зміні енергій країв зон, тобто похідні E_c і E_v за координатою в області стрибків досягають нескінченності.

Модель Андерсена відповідає ідеальному гетеропереходу. Такий гетероперехід може утворюватися між напівпровідниками з абсолютною однаковими постійними ґратки, що утворюють монокристалний однорідний в контакт кристал. Проте, реально постійні ґратки різних напівпровідників

відрізняються, хоча деякі з них мають досить близькі значення (Ge, GaAs, AlAs). Технологічно вдалося отримати монокристалічні гетеропереходи саме на використанні цих пар. Найбільш поширеною на сьогодні є пара AlGaAs/GaAs, на основі якої формуються гетероструктурні та варізонні транзистори. Проте навіть для такої ідеальної гетероструктури вираз (1) для стрибка потенціалу ΔE_c строго не виконується [2].

I. Гетероструктурні біполярні транзистори субмікронних структур ВІС/НВІС

Використання гетеропереходів дозволяє якісно покращити параметри швидкодії БТ і на їх основі субмікронних структур ВІС/НВІС.

Радикально підвищити швидкодію БТ можна якщо збільшити ступінь легування бази без зміни ефективності емітера. Це відповідно можна зробити, якщо в якості емітерного переходу використати гетероперехід. На рис. 1 показано р-п-гетероперехід із широкозонною п-областю. Вмонтоване поле на переході є за дією різним для електронів і дірок запобігаючи струму дірок із р-області в п-область.

Дірковий струм зменшується в $e^{\frac{\Delta E}{kT}}$ раз, де ΔE –

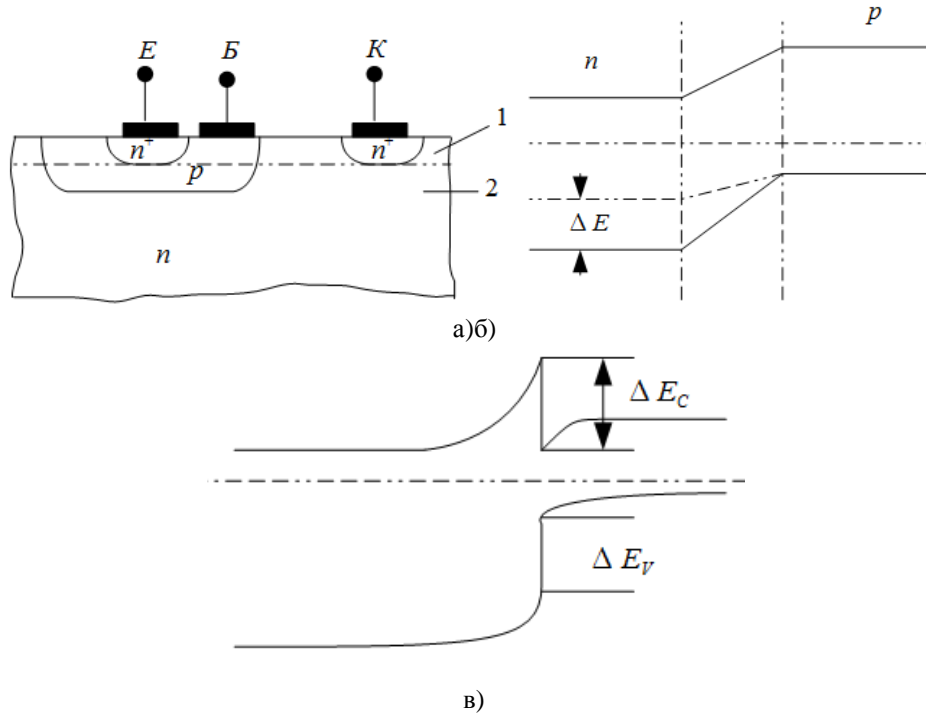


Рис. 1. а) структура ГБТ: 1 – широкозонна частина (AlGaAs), 2 – вузькозонна частина (GaAs); б) зонна структура плавного гетеропереходу; в) різкий гетероперехід.

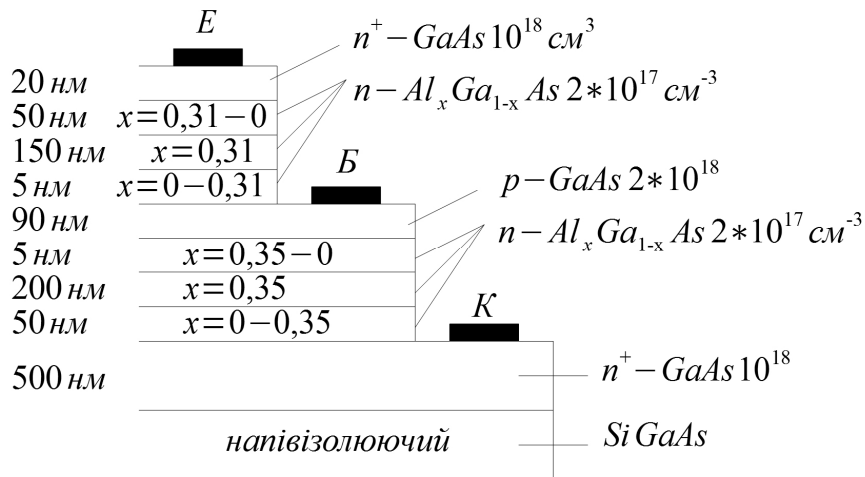


Рис. 2. Структура ГБТ на основі AlGaAs/GaAs.

додатковий гетеробар'єр для дірок. Тому ефективність емітера для р-п-гетеропереходу визначається як

$$g_e = \left(1 + \frac{v_p p_n}{v_n n_p} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \right)^{-1} \quad (2)$$

при $\Delta E \gg kT$ ефективність емітера буде наближатись до одиниці, навіть якщо рівень легування області бази буде вищим, ніж п-область емітера. Величина ΔE_v плавного гетеропереході (варізонному кристалі) є рівна різниці ширини заборонених зон ΔE_g . В різкому гетеропереході (AlGaAs/GaAs) ΔE_g може бути легко реалізована великою ($> 10kT$), що є достатнім для того, щоб знизити більше ніж на порядок другий доданок в формулі (2).

Гетероперехід між широкозонним колектором та вузькозонною базою також дозволяє виключити

інжекцію дірок бази в колектор завдяки утворенню бар'єра для дірок, тому допустимо при сильному легуванні бази (більше 10^{19} см^{-3}) відносно слабке легування колектора (10^{17} см^{-3}). На рис. 2 подана одна із можливих конструкцій гетероструктурних БТ (ГБТ), яка представляє собою двошарову структуру: широкозонну частину AlGaAs вздовж поверхні і під нею – вузькозонну частину GaAs. Емітерний гомоперехід в широкозонному приповерхневому шарі пропускає дуже малий струм в порівнянні з струмом через гетероперехід у вузькозонну частину, де висота бар'єра ΔE_g є меншою. Практично транзистор працює у вертикальному напрямі при відключеній горизонтальній частині [3].

Для досягнення високої швидкодії БТ необхідно зменшити розміри емітера і горизонтальну довжину базової області, а також підсилити ізоляцію

колектора. Останнє визначає як збільшення пробивної напруги, так і зменшення C_k . Тому у швидкодіючих ГБТ використовується, як правило, емітерний, базовий і колекторний переходи розміщують на різних рівнях.

II. Гетероструктурні біполярні транзистори на структурі AlGaAs/GaAs

Розглянемо конструкції ГБТ на напівпровідниках AlGaAs/GaAs, їх переваги в порівнянні гетероструктурними польовими транзисторами і гомоструктурними БТ, що дозволяють отримати високу швидкодію.

На рис. 3 подано розріз структури і зонна діаграма ГБТ на AlGaAs/GaAs з одним гетеропереходом у емітера. В порівнянні з кремнієвим БТ такий транзистор має наступні переваги. Слабке легування емітерної області знижує ємність емітер-база. Широкозонний емітер має високий рівень інжекції електронів в базу. Високе легування бази різко знижує її опір, з значить час зарядження колекторної ємності – важливого фактору, що визначає швидкодію транзистора.

Висока рухливість електронів в GaAs в порівнянні з Si сумісно з сильним емітерним полем, вмонтованим у варізонній базі знижує час прольоту через базу, а також через колекторний перехід. Висока початкова швидкість електронів, що інжектуються в базу через різкий гетероперехід, теж прискорює проліт бази. Порівняння швидкодії ГБТ на AlGaAs/GaAs з БТ на моно-Si показує, що швидкість перемикання ГБТ майже в 3 рази вища.

Переваги такого ГБТ перед моно-Si БТ є очевидними. Це, перш за все, наявність тонкоплівкової вертикальної структури ГБТ, яка робить субмікронну довжину пролітної області електронів без використання складної субмікронної літографії горизонтальних розмірів (їх визначає епітаксія). Велика ширина потоку електронів в біполярній структурі в порівнянні з каналом ПТ, а також експоненційна дія вхідного сигналу на вихідний забезпечує більш низький вихідний опір і більш високу крутизну БТ в порівнянні з ПТ та високу густину струму. Потік носіїв заряду в БТ краще екранований від поверхневих рівнів захоплення. І, накінець, управління пороговими напругами є більш надійним і відтворюваним в ГБТ ніж в ПТ.

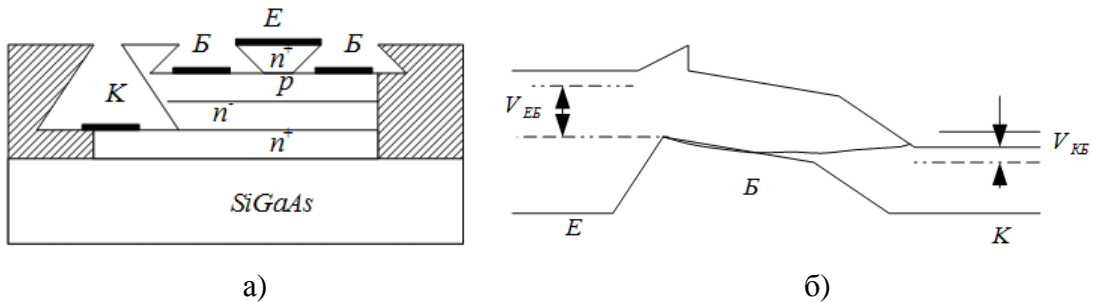


Рис. 3. Структура а) і зонна діаграма б) ГБТ з одним емітерним гетеропереходом, параметри якого подані в табл. 1.

Таблиця 1

Параметри структур ГБТ на AlGaAs/GaAs

Шар	Матеріал	Товщина, мкм	Легування см ⁻³
Емітерна шапка	n ⁺ -GaAs	50	10 ¹⁸ -10 ¹⁹
Широкозонний емітер	n-Al _x Ga _{1-x} As (x в межах 0 – 0,25 – 0)	200	5·10 ¹⁷
Варізонна база	p ⁺ -GaAs	70	10 ¹⁹ -10 ²⁰
Колектор буфер	n-GaAs	700	(3-6)·10 ¹⁶
Підкол. конт.	n ⁺ -GaAs	600	5·10 ¹⁸
GaAs-підкладка	Si GaAs	Напівізолюючий, товщиною більше 0,25мм	–

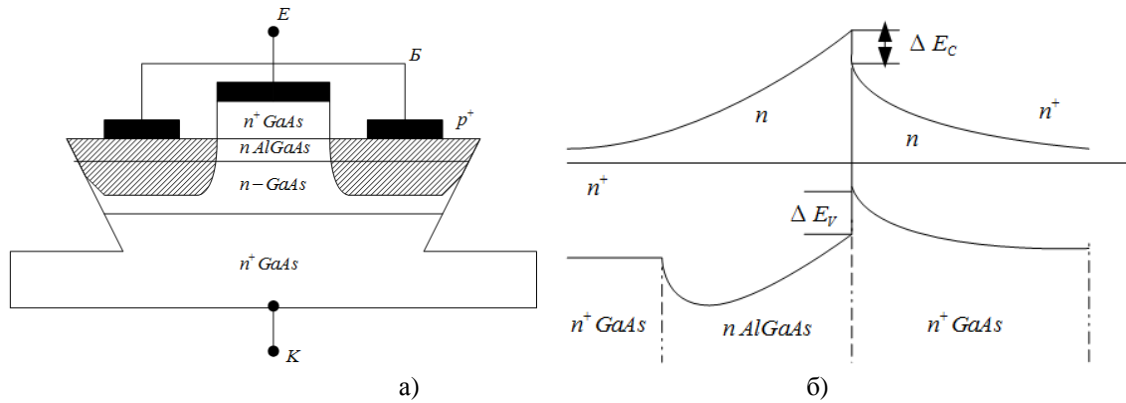


Рис. 4. Структура БІКПТ а) і його зонна діаграма б).

Всі ці переваги ГБТ перед ПТ і гомоструктурним БТ підтверджені численними експериментами [4]. А принциповим недоліком їх є накопичення заряду в режимі насичення струму, яке проявляється навіть у широкозонному колекторі, що веде до зниження коефіцієнту підсилення внаслідок рекомбінації носіїв заряду. Відносно високий рівень легування шарів дозволяє використовувати при отриманні БТ шари із залишковим легуванням біля 10^{16} см^{-3} (проти 10^{15} см^{-3} у випадку ПТ). Рівень легування бази обмежується тільки технологічними факторами: ростом дифузії домішки з ростом їх концентрації і використання багатозарядної імплантації.

Приведемо значення основних параметрів для ГБТ. Крутизна транзистора зростала з ростом струму колектора і досягала значень 50-100 мСм/мкм² площі емітера, що відповідає більше ніж 10^4 мСм/мм довжини емітера при його ширині в 1,2 мкм. Структура допускала густину струму до 10^5 А/см². ГБТ з гребінковим емітером з трьома шарами площею 1,2x9 мкм мали рекордні параметри НВЧ. Значення f_T залежали від напруги $V_{ке}$ і лежали в області 30-70 ГГц. Максимум $f_T = 70$ ГГц отриманий при $V_{ке} = 1$ В. Підсилення потужності на частоті 40 ГГц досягало 10 дБ при допустимій потужності на вході до 1 Вт/мм довжини емітера.

Для оцінки часу затримки прольоту $\tau_{ек}$ використовували вираз:

$$t_{ек} = r_e (C_{Бе} + C_{Бк} + C_{Бк} (R_e + R_k) / r_e) + t_B + t_k$$

Як бачимо для його зменшення необхідно понижувати опір емітера, колектора і їх ємностей.

Чисельне моделювання швидкодії ГБТ в режимі кільцевого генератора (КГ) як тестової структури, показало, що час затримки БТ з емітером 1x2 мкм може бути знижений до рівня 8 пс при максимальному струму 10^5 А/см². Час затримки 24 пс при потужності 9,1 мВт і 17 пс при потужності 40 мВт отримано для ГБТ як з одним, і з двома (емітерним і колекторним) гетеропереходами.

Сьогодні розроблено декілька технологічних способів по зменшенню величини $R_B C_K$. З метою зменшення ємності $C_{Бк}$, область між базовим електродом і колектором робиться товстою і ізолюваною шляхом багатозарядної імплантації кисню (O_{16}^{++}).

При конструюванні логічних вентилів потрібно поряд з розглянутими вище ГБТ n-p-n-типу мати і

ГБТ p-n-p-типу, тобто комплементарні пари. В p-n-p-структурі n-база може бути сформована більш провідною, що зменшує R_B , в порівнянні з p-базою в n-p-n-структурі, але швидкість прольоту n-бази неосновними носіями – дірками буде меншою, ніж швидкість прольоту діркової бази електронами. Тобто, тут слід провести якісне моделювання та оптимізацію параметрів і характеристик.

Вперше ГБТ p-n-p-типу на AlGaAs/GaAs, що працює в НВЧ-діапазоні був виготовлений тільки в 1987 році, що вказує на великі технологічні труднощі. Легування бази товщиною в 1 мкм складало $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Товщина емітера була рівною 2 мкм. ГБТ при цьому мав $f_T = 12$ ГГц і $f_{макс} = 20$ ГГц. Для їх зменшення в 2 рази базу формують товщиною 0,5 мкм.

Сьогодні запропонована нова концепція біполярного транзистора, який називають біполярним польовим транзистором з інверсією каналу (БІКПТ, ВІСФЕТ). В БІКПТ на гетеропереході AlGaAs/GaAs створюється інверсний дірковий канал, що відіграє роль бази (рис. 4) [5].

Проте відсутня теорія такого транзистора і не дозволяє провести якісне комп'ютерне моделювання та оптимізацію параметрів і характеристик.

Це вимагає побудови сучасної САПР на проектування – це вже задача сьогоdnішнього дня.

Висновки

1. В даній статті проведено аналіз теоретичних основ проектування гетероструктурних біполярних транзисторів високої швидкодії для субмікронних структур ВІС/НВІС на основі структур AlGaAs/GaAs.

2. Для практичної реалізації таких структур необхідні наступні технологічні вдосконалення:

- субмікронна літографія (електронна, іонна, рентгенівська) з високою роздільною здатністю і контрастністю;

- багатозарядна імплантація з фотонним відпалом (активацією) для формування ретроградних концентраційних профілей;

- низькотемпературна епітаксія сполук $A^{III}B^V$ для формування багатозарядних структур з різким гетеропереходом;

- анізотропне плазмохімічне та іонно-променево травлення (профілювання) діелектриків, металів,

напівпровідників і його комп'ютерне моделювання; 150 мм).
– технологія багаторівневої комутаційна основі
силіцидів/поліцидів;
– низькотемпературна епітаксія GaAs на AlGaAs
кремнієвих підкладках великого діаметру (більше

Новосядлий С.П. - доктор технічних наук, професор;
Бойко С.І. – аспірант кафедри комп'ютерної
інженерії і електроніки.

- [1] Ю.К. Пожела, Физика быстродействующих транзисторов (Моклас, Вильнюс, 1989).
- [2] В.А. Москалюк, В.И. Тимофеев, А.В. Федяй, Сверхбыстродействующие приборы электроники (НТУУ КПИ, Киев, 2012).
- [3] N.G. Einspruch, W.R. Frensley, VLSI Electronics: Microstructure Science. Heterostructures and Quantum Devices (Academic Press, San Diego, 1994).
- [4] O. Esame, Y. Gurbuz, I. Tekin, A. Bozkurt, Microelectronics Journal 35(11), 901 (2004).
- [5] B. Lia, S. Prasada, L.W. Yangb, S.C. Wangc, Solid-State Electronics 43(4), 839 (1999).

S.P. Novosyadlyj, S.I. Boyko

Design and Technology Analysis Bipolar Transistors Based on High Performance Structures AlGaAs / GaAs Structures for Submicron Large Integrated Circuits

Carpathian National University. Stefanik, st. Shevchenko, 57, m. Ivano-Frankivsk, Ukraine, 76025, E-mail: nsp@mail.pu.if.ua

This paper analyzes performance of bipolar transistors based on AlGaAs/GaAs heterostructures (HBT). Use of heterojunction as emitter junction allows radical improvement of its performance. Numerical simulation of HBT in ring oscillator mode showed that the delay of the BT with $1 \times 2 \mu\text{m}$ emitter can be reduced to 8 ps at a maximum current of 10^5 A/cm^2 . HBT with one and two (emitter and collector) heterojunctions showed 24 ps delay at 9.1 mW and 17 ps at 40 mW.

Keywords: bipolar transistor, heterojunction, gallium arsenide.

Я.С. Білецький, М.В.Сенюшкович, І.Я. Білецька, Т.Я. Шимко

Термодинаміка неньютонівських рідин (бурових розчинів)

*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, 76019, м. Івано-Франківськ,
вул. Карпатська 15, e-mail: drill@nung.edu.ua*

З використанням методу балансу тисків разом з балансом форм енергій, виконані гідротермодинамічні розрахунки рухомих у свердловині гідравлічних потоків бурових розчинів на водній основі, які акумулюють та передають енергію іншим елементам. Розглянуті випадки руху потоку рідини вверх (проти сил гравітації) та течії потоку під дією сил гравітації вниз, до вибою свердловини. Отримане комплексне рівняння з питомих величин, що не залежать від масштабу процесів термодинаміки та гідромеханіки, які протікають у свердловині. Комбінуючи різні критерії подібності можна оцінити ступінь впливу цих процесів на виконання будь-якої операції у свердловині під час її спорудження.

Отримані залежності можуть бути використані для уточнення методик, що регламентують розрахунок режимно-технологічних параметрів процесу спорудження глибоких свердловин.

Ключові слова: свердловина, буровий розчин, гідродинамічний процес.

Стаття постуила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Нарощування обсягів видобутку нафти і газу можливе за рахунок буріння глибоких свердловин де температури і тиски досягають великих значень. Буріння таких свердловин супроводжується комплексом складних проблем, серед яких важливе значення має врахування гідравлічних та теплових процесів що відбуваються у стволі свердловини і є змінними як по її довжині так і у часі. Гідравлічні процеси пов'язані з циркуляцією промивальних рідин, гідродинамічними втратами, загальним балансом тисків у свердловині та масиві гірських порід. Теплові процеси пов'язані зі зміною температури по довжині свердловини і вони формують теплове поле у якому протікають усі решта процесів.

Буровий розчин, що циркулює у свердловині виконує роль теплоносія унаслідок чого у масиві гірських порід виникають термічні напруги які змінюють умови їх руйнування та можуть призвести до появи ускладнень. Температура також впливає на вибір типу бурового та цементного розчинів, оброблення їх хімічними реагентами, час прокачування цементного розчину, зміну гідравлічних втрат, стійкість цементного каменю. Інтенсивність теплових процесів залежить від стадії розробки родовища, конструкції свердловини, виду операції у ній, типу бурового розчину та швидкості

руху рідини які визначають величину масотеплопереносу.

I. Експериментальні результати дослідження та їх обговорення

Елементарна кількість теплової енергії, яка надходить у термодинамічну систему від зовнішнього джерела теплоти, у загальному випадку визначається диференціалом добутку

$$d(S \cdot T) = SdT + TdS, \quad (1)$$

де T – температура; S – ентропія.

З правої частини формули (1) випливає, що елементарна кількість теплової енергії складається з двох різних за змістом величин:

$$\delta Q_s = S dT; \quad (2)$$

$$\delta Q_t = T dS, \quad (3)$$

де δ – символ неповного диференціалу.

Розглянемо діаграму зміни ентропії води і водяної пари при підведенні тепла від зовнішнього джерела (рис. 1).

Рівняння (2) характеризує процес, а рівняння (3) стан системи. Звідси випливає, що теплообмін між термодинамічною системою і зовнішнім джерелом теплоти практично відбувається двома способами:

1. Рівняння (2) загальновідоме [1-5] і характеризує процес теплообміну між точками 2 – 3 – 4 – 5 (рис. 1). Цей процес відбувається внаслідок

S , Дж/К.

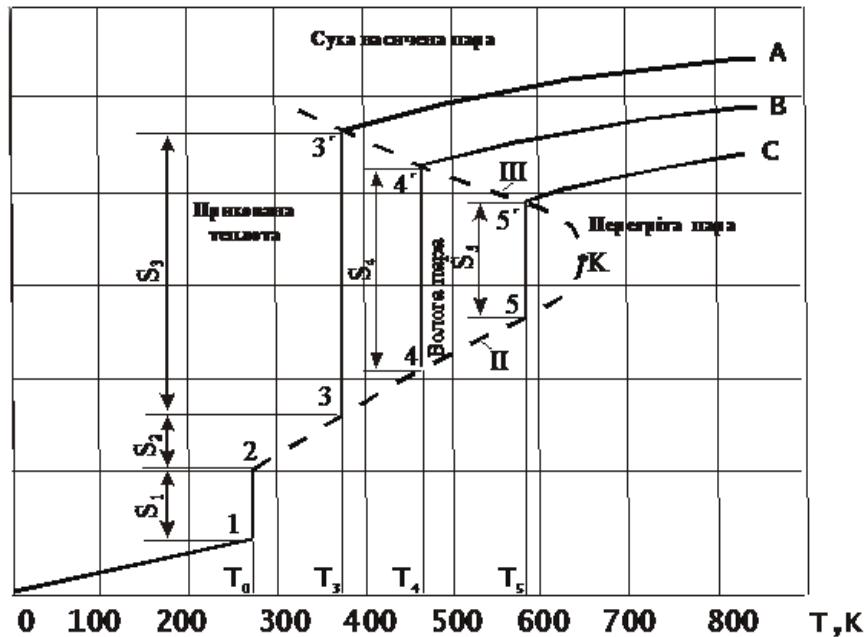


Рис. 1. Діаграма зміни ентропії води і водяної пари в залежності від температури для відкритої термодинамічної системи [3].

зміни величини температури.

2. Рівняння (3) вперше подано Клаузіусом [1-5]. Дане рівняння характеризує на рис. 1 зміну стану речовини в системі при ізотермах T_0 , T_3 , T_4 , T_5 , відповідно. Цей прихований від спостереження процес фазових переходів при вказаних ізотермах характеризується вертикальними стрибками величин ентропії S на вертикальних відрізках 3 – 3'; 4 – 4'; 5 – 5'; паралельних до осі ординат (рис. 1).

Зауважимо, що диференціал макроскопічного визначення ентропії за Клаузіусом (5) прийнято записувати так:

$$dS \geq \frac{\delta Q_t}{T} \quad (4)$$

Поєднавши аналітичні вирази для першого ($dQ = dU + pdV$) та другого ($dS \geq \frac{dQ}{T}$)

законів термодинаміки, дістанемо основне рівняння термодинаміки для рівноважних процесів в простій однорідній термодинамічній системі[6]

$$TdS = dU + pdV. \quad (5)$$

Для нерівноважних процесів

$$TdS > dU + pdV. \quad (6)$$

Рівняння (5) пов'язує п'ять функцій стану: T , S , U , p , V . На практиці стан системи зручно визначати двома параметрами. Тому, вибираючи із п'яти вище названих величин дві, як незалежні змінні, можна побудувати такі функції стану, на основі яких і їхніх похідних можна виразити термодинамічні властивості системи. Характеристичною функцією за таких умов буде ентальпія, яку визначають за допомогою рівняння

$$H(S, p) = U + pV \text{ або } dH = TdS + Vdp \quad (7)$$

Вільна енергія (потенціал Гельмгольца) зв'язує внутрішню енергію з температурою й ентропією у вигляді.

$$F = U - TS \quad (8)$$

Зменшення вільної енергії системи при ізотермічному процесі визначає виконану нею в цьому процесі роботу. А термодинамічний потенціал Гіббса пов'язує ентальпію з температурою й ентропією у вигляді

$$G = H - TS \quad (9)$$

Таким чином, ентальпія (7) з урахуванням (8) і (9) може бути подана рівняннями

$$H = F + TS + pV \quad (10)$$

$$H = G + TS$$

Співвідношення (7), (8), (9), (10) відображені графічно на рис. 2.

Усі наведені вище термодинамічні потенціали показані також графічно на рис. 3 відповідними площинами поверхні діаграми зміни стану рідкої речовини.

Аналітичний апарат термодинаміки побудований на встановленні певних математичних залежностей для параметрів термодинамічної системи і базується на використанні основного рівняння термодинаміки [1-5].

$$dU = TdS - pdV \quad (11)$$

Рівняння (11) у термодинаміці вважається основним, тому що відбиває перший і другий закони термодинаміки.

Тепер необхідно дослідити термодинаміку неньютонівських рідин, до яких також належать

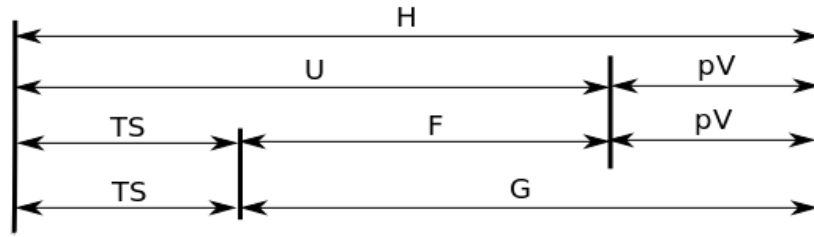


Рис. 2. Графічне зображення взаємозв'язку між термодинамічними функціями

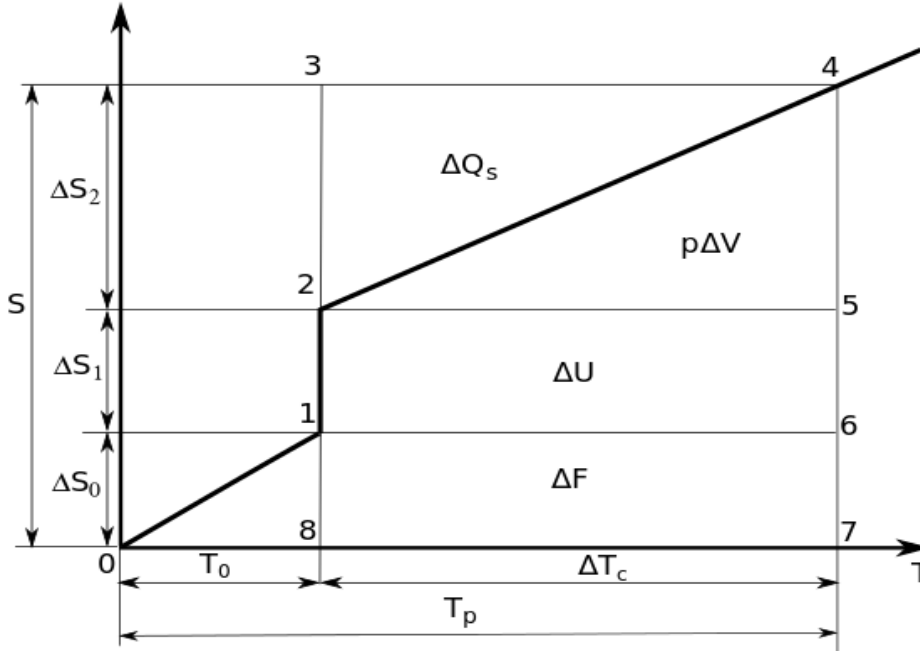


Рис. 3. Діаграма зміни стану рідкої речовини

бурові розчини.

Бурові розчини класифікуються за складом дисперсійного середовища. Поняття буровий розчин охоплює всі промивальні рідини, що застосовуються у процесах руйнування гірських порід і видалення частинок зруйнованої гірської породи з свердловини.

За основу прийнятий тільки той буровий розчин, у якого як дисперсійне середовище використовується вода тому, що такі розчини найчастіше використовуються для буріння свердловин.

Оскільки вода є основою розчину, то розглянемо експериментальну діаграму зміни ентропії води і водяної пари у залежності від температури для відкритої термодинамічної системи (рис. 1).

Нафтогазова свердловина є відкритою термодинамічною системою у якій існує великий діапазон перепаду гідростатичного і гідродинамічного тисків, при одночасному перепаді температур. На гирлі свердловини температура рідини має приблизно температуру довкілля, а на вибої свердловини, в залежності від геотермічного градієнта, може досягати понад 200 °С.

Величини гідростатичних тисків у свердловині залежать від глибини і можуть досягати значних величин. Наприклад, якщо 5000 м, то величина гідростатичного тиску може перевищувати 1000 ат = 100 МПа.

Критична температура є однією з фізико-

хімічних констант і визначається як температура, при якій зникають різниці фізичних властивостей між рідиною і паром, що перебувають у рівновазі. При $T = T_{кр}$ густини насиченої пари і рідини стають однаковими, тому границя між ними зникає і теплота пароутворення перетворюється в нуль.

Критична точка тиску $P_{кр} = 22,13 \text{ МПа} = 225,65 \text{ ат}$ і $T_{кр} = 647,3\text{К} = 374,15 \text{ }^\circ\text{С}$. Ця точка відображає критичний стан системи, коли різниця густини між рідкою і газовою фазами зникає.

Таким чином приходимо до висновку, що у глибокій свердловині немає ніякої загрози закипання бурового розчину, бо різниця густини між рідиною і газовою фазами зникає. Це треба мати на увазі під час розкриття продуктивного пласта, коли треба обережно обходитися з нафтогазопроявами, які практично приховані внаслідок відсутності різниці між густинами речовин.

Використовуючи експериментальну діаграму (рис. 1), зміни ентропії води і водяної пари в координатах T, S розглянемо термодинамічну діаграму для бурового розчину на водній основі (рис. 3).

На підставі діаграми на рис. 3 бачимо, що в межах температури $0 \leq T \leq T_0$ на шляху від точки 0 до точки 1 вода перебуває у стані модифікації льоду. Згодом, під впливом температури $T = T_0 = \text{const.}$ на

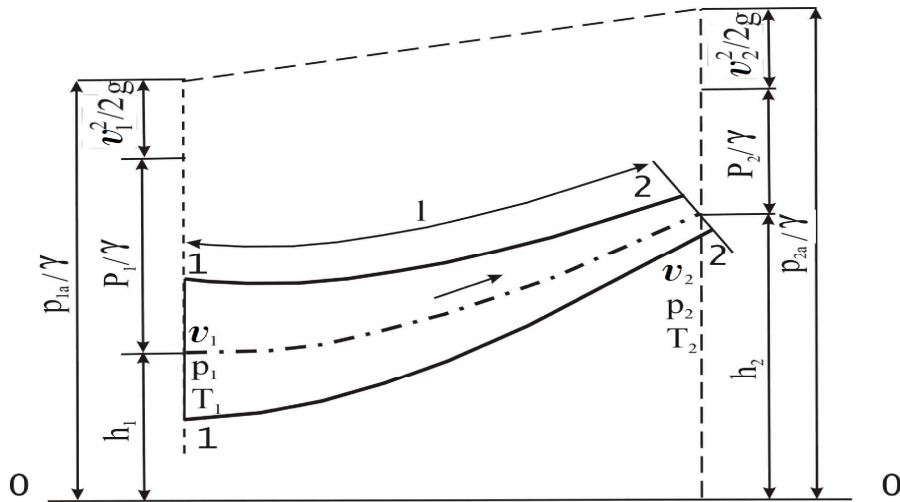


Рис. 4. Ілюстрація балансу тисків для відкритої термодинамічної системи

шляху 1–2, внаслідок приросту ентропії S модифікація льоду змінюється (фазовий перехід від одної фази в іншу). У точці 2 настає рівноважний стан (потрійна точка води), коли спостерігається одночасне існування трьох фаз - води, льоду і пари. У подальшому, від точки 2 до точки 4 в межах температури $T_0 \leq T \leq T_p$, вода лінійно змінює свій стан за рахунок підведення (відведення) теплової енергії.

Самочинний процес охолодження води до потрійної точки 2 йде по шляху 4–3–2, а не по зворотному шляху примусового нагрівання 4–2. Кількість теплоти ΔQ_s за рахунок необоротності процесу розсіюється в оточуюче середовище і не може бути використана у вигляді корисної роботи. Ця величина необоротної кількості теплоти визначається площею трикутника 2–3–4 (рис. 3) і дорівнює

$$\Delta Q_s = \frac{1}{2} \Delta S_2 \Delta T_c \quad (12)$$

Ентальпія системи за час циклу циркуляції бурового розчину через канал свердловини складається з такого балансу теплової форми енергії

$$\Delta H = \Delta U + \Delta F + p \Delta V + \Delta Q_s \quad (13)$$

де $\Delta F = \Delta S_0 \Delta T_c$ – частина внутрішньої енергії, яка характеризує рівноважний стан початку переходу твердої фази у рідку, або, навпаки (горизонтальна пряма 1–6 на рис. 3) $\Delta U = \Delta S_1 \Delta T_c$ зміна внутрішньої енергії води при переході по шляху від точки 5 до точки 2 (потрійної точки); $p \cdot \Delta V$ – частина внутрішньої енергії, яка витрачається на зміну об'єму води за рахунок термічного розширення або стиснення (площа 2–4–5); ΔQ_s – частина необоротної теплової форми енергії, яка спричинює термічне розширення води при нагріванні, а при охолодженні розсіюється в оточуюче середовище.

Вираз (13) відображає перший закон термодинаміки, який можна переписати у

традиційному вигляді

$$\Delta Q = \Delta U + p \Delta V + \Delta Q_s \quad (14)$$

де $\Delta Q = (\Delta S_1 + \Delta S_2) \Delta T_c$ – кількість теплоти, акумульованої за умов градієнта температури циклу циркуляції бурового розчину, яка визначається площею прямокутника 1–3–4–6–1 на рис. 3.

Слід зауважити, що у класичній термодинаміці гіпотетично вважається, що всі термодинамічні процеси оборотні, тобто припускається, що $\Delta Q_s = 0$, тому рівняння першого закону термодинаміки (14) записується у класичному вигляді

$$\Delta Q = \Delta U + p \Delta V \quad (15)$$

Отже, буровий розчин здатний акумулювати і повертати певну кількість теплової форми енергії. Теплова енергія відбирається буровим розчином від стінок пробуреної свердловини та передається іншим елементам системи циркуляції.

Таким чином, на підставі зазначеного вище, можна приступити до гідротермодинамічних розрахунків рухомих гідравлічних потоків бурових розчинів на водній основі.

Циркуляційний канал свердловини розділимо на дві частини: а) випадок руху потоку рідини вгору (проти сил гравітації) і б) випадок течії потоку під дією сил гравітації вниз, до вибою свердловини.

Розглянемо стаціонарний потік в'язкопластичної нестисливої рідини у круглій конусоподібній трубі (рис. 4), яка між контрольними перерізами 1–1 і 2–2 має довжину l і зазнає нагрівання від стінок свердловини (зовнішнього джерела теплоти). Центри ваги поперечних перерізів труби розташовані на висотах h_1 і h_2 , відрахованих від умовного рівня 0–0, прийнятого за початок відліку. Припускається, що у контрольних перерізах 1-1 і 2-2 діють статичні тиски p_1 і p_2 , а також температури T_1 і T_2 .

Для розв'язування задачі застосуємо метод балансу тисків, разом з балансом форм енергій (першим законом термодинаміки).

Оскільки рух потоку рідини (масообмін) може

відбуватися з теплообміном або в адиабатичному режимі як під дією поля сил тяжіння, так і проти поля гравітації (вверх), то баланси тисків для цих двох випадків запишуться по різному.

1. Випадок руху потоку рідини вгору (проти поля сил тяжіння).

У першому наближенні розглянемо рух потоку рідини в адиабатичному режимі. Тобто припускається, що у системі відбувається лише масообмін, а обмін тепловою формою енергії з оточуючим середовищем відсутній.

Рівняння балансу тисків рідини у контрольних перерізах 1-1 і 2-2 для випадку, що розглядається, запишуться у вигляді

$$p_{1a} = p_1 + rgh_1 + r \frac{v_1^2}{2}, \tag{16}$$

$$p_{2a} = p_2 + rgh_2 + r \frac{v_2^2}{2}(1+x), \tag{17}$$

де p_{1a} і p_{2a} - абсолютні значення гідродинамічних тисків у контрольних перерізах (рис. 4); p_1 і p_2 - статичні тиски у тих же перерізах; rgh_1 та rgh_2 - геодезичні тиски, $\frac{rv_1^2}{2}$ та $\frac{rv_2^2}{2}(1+x)$ - динамічні тиски на відповідних перерізах труби; v_1 і v_2 - лінійні швидкості потоку у відповідних перерізах; r - густина рідини; g - прискорення сили тяжіння; x - сумарний коефіцієнт гідравлічного опору, який визначається виразом:

$$x = l \frac{I}{D}, \tag{18}$$

Через I у (18) позначено безрозмірне співвідношення, яке характеризує коефіцієнт гідравлічного тертя:

$$I = \frac{64}{Re}, \tag{19}$$

Цей коефіцієнт залежить від режиму течії потоку (для турбулентного режиму визначається на підставі емпіричних формул [8]).

Величина Re в (19) має назву «критерій Рейнольдса», який записується безрозмірним комплексом величин:

$$Re = \frac{rv_c D_c}{h_0} \tag{20}$$

Тут h_0 - коефіцієнт в'язкості рідини; D_c - середній діаметр труби; v_c - середня швидкість потоку між контрольними перерізами на довжині каналу l .

Різниця тисків (17) і (16) у контрольних перерізах запишеться у вигляді

$$p_{2a} - p_{1a} = p_2 - p_1 + rg(h_2 - h_1) + \frac{r}{2} [v_2^2(1+x) - v_1^2] \tag{21}$$

Це рівняння придатне для визначення різниці абсолютних величин гідродинамічних тисків на вході

і на виході відкритої термодинамічної системи в адиабатичному режимі, коли температура потоку залишається весь час сталою величиною.

2. Рівняння Бернуллі.

Частина задач класичної гідравліки розв'язана на підставі припущення, що механічна система ізольована від оточуючого середовища і вважається консервативною. Тобто вважається, що система позбавлена всякого енергообміну, а дисипативні сили відсутні, і тому повна механічна енергія в процесі руху потоку законсервована і зберігається у часі без змін. У термодинаміці такий процес називається адиабатичним [1-5]

Якщо зробити припущення, що система ізольована, тобто, коли $p_{2a} - p_{1a} = 0$, $x = 0$, тоді рівняння (21) можна переписати у класичному вигляді формули Бернуллі:

$$p_2 + rgh_2 + \frac{rv_2^2}{2} = p_1 + rgh_1 + \frac{rv_1^2}{2} \tag{22}$$

Якщо прийняти, що $rg = g$ - питома вага рідини, то рівняння (22) може бути подане у стандартному вигляді [1-5]:

$$\frac{p_2}{g} + h_2 + \frac{v_2^2}{2g} = \frac{p_1}{g} + h_1 + \frac{v_1^2}{2g} \tag{23}$$

Графічно рівняння (23) представлене на рис. 4, з якого видно, що повна питома енергія, яка переноситься ідеальною рідиною вздовж труби, є сталою величиною.

Таким чином бачимо, що формула Бернуллі (22) для практичних потреб застосовується рідко, бо таких ізольованих систем у природі майже не існує, за винятком термоса (посудини Дьюара).

3. Формула Дарсі Вейсбаха.

Якщо зробити припущення, що система відкрита, а труба циліндрична і швидкості у контрольних перерізах однакові, тобто $D_1 = D_2 = D$; $v_1 = v_2 = v = const$, а також прийняти, що $p_{2a} = p_{1a}$, $h_2 - h_1 = \Delta h$, тоді рівняння (21) набуває вигляду класичної формули Дарсі-Вейсбаха [8]:

$$\frac{p_1 - p_2}{g} = \Delta h + l \frac{lv^2}{D2g} \tag{24}$$

або

$$\Delta p = g\Delta h + l \frac{lgv^2}{D2g} \tag{24}$$

Ця формула застосовується для визначення градієнтів тиску між контрольними перерізами круглих труб. Числові значення коефіцієнта λ залежать від режиму течії потоку (ламінарного або турбулентного).

4. Випадок течії потоку під дією поля сил гравітації.

Рівняння балансу тисків для розглянутого випадку, коли потік рідини рухається в адиабатичному режимі самопливом вниз під дією поля сил тяжіння (рис. 5), запишеться так:

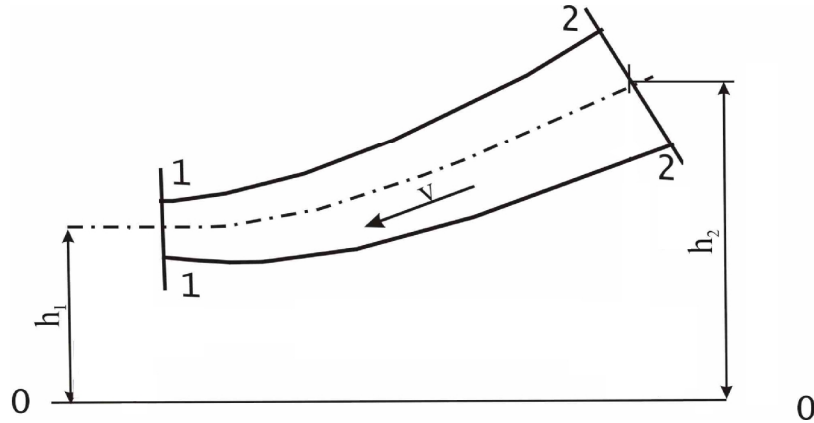


Рис. 5. Рух гідралічного потоку під дією поля сил тяжіння

$$p_{2a} = rgh_2 + p_2 + \frac{rv_2^2}{2} \quad (25)$$

$$p_{1a} = rgh_1 + p_1 + \frac{rv_1^2}{2}(1+x) \quad (26)$$

Різниця статичних тисків у контрольних перерізах дорівнює

$$p_1 - p_2 = rg(h_2 - h_1) - \frac{r}{2} [v_1^2(1+x) - v_2^2] \quad (27)$$

Якщо помножити рівняння (27) на величину секундної витрати рідини Q_p , тоді одержимо величину потужності гідралічного сопла турбіни будь-якого призначення у вигляді

$$\Delta N = Q_p r \left\{ g(h_2 - h_1) - \left[\frac{v_1^2}{2}(1+x) - \frac{v_2^2}{2} \right] \right\} \quad (28)$$

Якщо у (27) зробити припущення, що $D_1 = D_2 = D$; $v_1 = v_2 = v$; $h_2 - h_1 = \Delta h$, тоді одержимо формулу Дарсі-Вейсбаха

$$\Delta p = g\Delta h - l \frac{lgv^2}{D2g} \quad (29)$$

з якої видно, що енергія гідралічного потоку, який рухається самопливом під дією поля сил тяжіння, може дещо регулюватися шляхом конструктивних співвідношень каналу по якому підводиться потік до гідротурбіни.

5. Об'єднане рівняння термодинаміки і гідраліки

Для об'єднання форм енергій у відкритій термодинамічній системі застосуємо перший закон термодинаміки у вигляді термодинамічного потенціалу

$$H = U + pV \quad (30)$$

Застосовуючи це універсальне рівняння, запишемо баланси форм енергій у контрольних

перерізах 1-1 і 2-2 у вигляді

$$H_1 = U_1 + p_1V \quad (31)$$

$$H_2 = U_2 + p_2V \quad (32)$$

Підставляючи сюди записані виразами (16) і (17) значення для тисків p_{1a} і p_{2a} (для руху потоку рідини ввєрх), одержимо

$$H_1 = U_1 + \frac{m}{r} \left(p_1 + rgh_1 + r \frac{v_1^2}{2} \right) \quad (33)$$

$$H_2 = U_2 + \frac{m}{r} \left(p_2 + rgh_2 + r \frac{v_2^2}{2}(1+x) \right) \quad (34)$$

де $m/\rho = V$ - об'єм системи; m - маса і ρ - густина речовини у системі.

Якщо поділити обидві частини рівнянь (33) і (34) на час t і врахувати секундну витрату маси речовини $G = m/t$, тоді ці рівняння набувають вигляду

$$I_1 = E_1 + \frac{1}{r} \left(p_1 + rgh_1 + r \frac{v_1^2}{2} \right) \quad (35)$$

$$I_2 = E_2 + \frac{1}{r} \left(p_2 + rgh_2 + r \frac{v_2^2}{2}(1+x) \right) \quad (36)$$

де $I_1 = H_1/Gt$ і $I_2 = H_2/Gt$ - питомі швидкості наростання ентальпії у контрольних перерізах системи; $E_1 = U_1/Gt$ і $E_2 = U_2/Gt$ - питомі швидкості зміни внутрішньої енергії речовини у контрольних перерізах.

Різниця питомих термодинамічних потенціалів з урахуванням їхньої швидкості зміни у часі записується виразом:

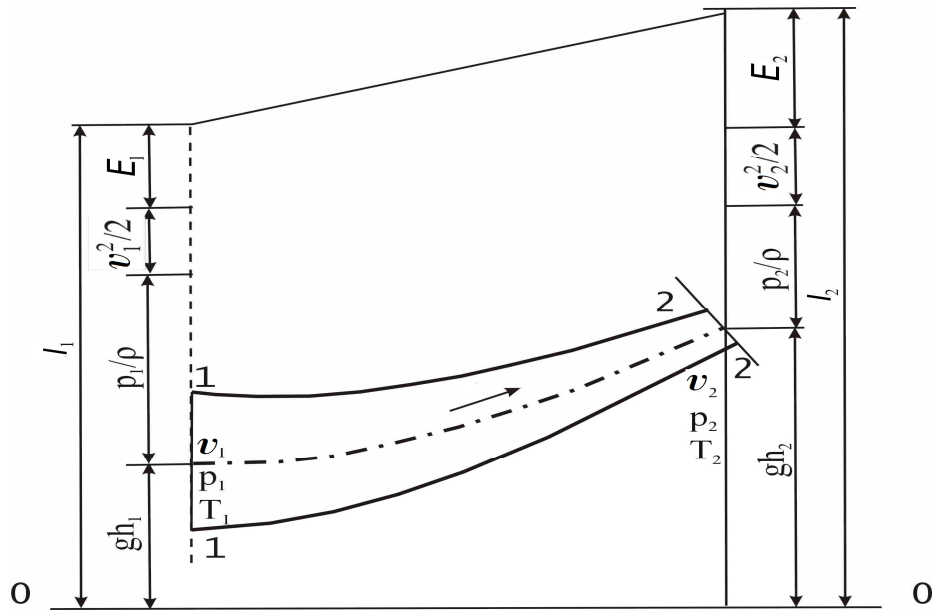


Рис. 6. Ілюстрація балансів питомих енергій у контрольних перерізах відкритої термодинамічної системи

$$I_2 - I_1 = (E_2 - E_1) + \left(\frac{p_2 - p_1}{r} \right) + g(h_2 - h_1) + \left[\frac{v_2^2}{2}(1+x) - \frac{v_1^2}{2} \right] \quad (37)$$

і відображається на рис. 6. Це рівняння об'єднує теплову і механічну форми енергії, які переносяться гідравлічним потоком крізь відкриту термодинамічну систему свердловини, яка є прикладом теплообмінника.

6. Фізичне моделювання процесів руху гідравлічних потоків крізь відкриту термодинамічну систему.

Фізичне моделювання полягає у пошуках наукового обґрунтування способів зменшення числа змінних фізичних величин, з яких складаються функціональні рівняння, що описують різноманітні інженерні процеси. Зменшення числа змінних фізичних величин, які фігурують у робочих рівняннях, можна добитися шляхом утворення безрозмірних комплексів і сімплексів. Перші утворюються з декількох величин, а другі з двох. Такі безрозмірні комплекси і сімплекси мають назву критеріїв подібності, яким привласнені імена видатних науковців: Ньютона, Ейлера, Фруда, Рейнольдса, Прандтля, Грасгофа, тощо.

Оскільки рівняння термодинаміки і гідромеханіки можуть бути складені з питомих величин, які від масштабу процесів не залежать, тому що, стосуються лише одиниці виміру (об'єму, маси, моля), то комплексне рівняння (37) може бути подане у безрозмірному вигляді так:

$$\frac{1}{Q_H} - \frac{1}{Q_U} + Sh = E_u + \frac{1}{F_r} + (1+x) \quad (38)$$

де $Q_H = \frac{v_2^2}{2(I_2 - I_1)}$ - температурний критерій для

ентальпії; $Q_U = \frac{v_2^2}{2(E_2 - E_1)}$ - температурний критерій для внутрішньої енергії;

$$E_U = \frac{2(p_2 - p_1)}{r v_2^2} - \text{критерій Ейлера};$$

$$F_r = \frac{v_2^2}{2g(h_2 - h_1)} - \text{критерій Фруда};$$

$$S_h = \frac{v_1^2}{v_2^2} - \text{критерій Струхаля}.$$

Комбінуючи різні величини критеріїв подібності, можна дослідити рівняння (38) і оцінити ступінь впливу термодинамічних процесів у свердловині на ту чи іншу операцію під час її спорудження. Наближеним прикладом важливості зазначеного вище, можуть слугувати результати досліджень подані в роботі [9], де оцінено вплив температури на втрати напору при русі рідини у трубі. Так, при збільшенні температури на 70°C втрати напору при ламінарному режимі зменшуються майже втричі, а при турбулентному тільки в 1,29 разів.

Висновки

У загальному випадку кінетичні закономірності будь-яких процесів можуть бути сформульовані у вигляді такої залежності: швидкість процесу прямо пропорційна рушійній силі і обернено пропорційна спротиву, який необхідно подолати у міру здійснення

процесу (рух рідини чи газу, передача тепла, механічний рух і т.п.). Оскільки теплові процеси у свердловині протікають досить інтенсивно і мають безпосередній вплив на всі решта процесів у ній, ігнорувати цей вплив недопустимо. Підвищення температури бурового розчину призводить до зменшення його реологічних параметрів і як наслідок до зміни балансу тисків у свердловині як у статичних так і динамічних умовах. Перевищення пластового тиску над сумарним тиском у свердловині вище допустимого значення може викликати флюїдопроявлення у процесі буріння, тоді як зворотна ситуація може призвести до поглинання, гідророзриву пласта чи втрати стійкості стінок свердловини. Зменшення тиску на вибій має і позитивні наслідки, оскільки зменшується тиск пригнічення, унаслідок чого можна збільшити механічну швидкість буріння без збільшення навантаження на долото чи швидкості його

обертання. Зміна тиску та температури також впливає на напружено-деформований стан гірських порід з чим пов'язана конфігурація ствола свердловини та імовірність виникнення різного роду ускладнень. Тому необхідно коригувати традиційні методики розрахунку режимно-технологічних параметрів буріння з урахуванням зміни термодинамічного стану системи, яка включає в себе масив гірських порід, елементи конструкції свердловини, буровий розчин чи іншу рідину, що циркулює у свердловині та буровий інструмент.

Білецький Я.С. – кандидат технічних наук, доцент;
Сенюшкович М.В. – кандидат технічних наук, доцент;
Білецька І.Я. – аспірант;
Шимко Т.Я. – Новоуренгойська бурова компанія, РФ, директор компанії.

- [1] Г.Н. Алексеев, Общая теплотехника (Высшая школа, Москва, 1980).
- [2] А.И. Андрюшенко, Основы технической термодинамики (Высшая школа, Москва, 1975).
- [3] М.П. Вукалович, Таблицы термодинамических свойств воды водяного пара (Энергия, Москва-Ленинград, 1965).
- [4] В.Л. Кириллин, В.В. Сычев, А.Е. Шейндлин, Техническая термодинамика (Наука, Москва, 1979).
- [5] Р. Кубо, Термодинамика (Мир, Москва, 1970).
- [6] Д.Ю. Мочернюк, Вісник Львівського політехнічного університету. Теплоенергетичні системи та пристрої 256, 50 (1991).
- [7] І.М. Кучерук, І.Т. Горбачук, П.П. Луцук, Загальний курс фізики (Техніка, Київ, 1999).
- [8] Р.Р. Чугаев, Гидравлика (Энергоиздат, Ленинград, 1982).
- [9] Б.И. Есьман, Термогидравлика при бурении скважин (Недра, Москва, 1982).

J.S. Beletsky, M.V. Senyushkovych, I.J. Beletsky, T.J. Shymko

Thermodynamics of non-Newtonian fluids (drilling mud)

*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 76019, m. Ivano-Frankivsk, st. Carpathian 15
 e-mail: drill@nung.edu.ua*

Using the method of pressure balance with balance energy forms, calculations are made hidrotermodinamichni mobile hydraulic flow in the well drilling fluids, water-based, which accumulate and transmit energy to other elements. The cases of the flow of liquid upwards (against gravity) and the current flow under gravity down to the bottom hole. The resulting complex equation with specific values that do not depend on the scale of thermodynamics and fluid mechanics processes that occur in the borehole. By combining different similarity criteria can assess the impact of these processes on the performance of any operation in the well during its construction.

The dependences can be used dlyautochnennya procedures governing the calculation of regime and technological parameters of the construction of deep wells.

Keywords: well, mud, hydrodynamic process.

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис

Залежність ефектів післядії та контакту шорстких поверхонь композит-метал від орієнтаційних чинників дисперсної фази полімерної матриці

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна
Тел. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53, e-mail: orijant@gmail.com*

Приведені результати досліджень впливу орієнтаційних структурних ефектів полімерних композитів на антифрикційні властивості та механізм зношування односпрямованих карбопластиків під час динамічного контакту з металевими поверхнями. Доведена оптимальна структура карбопластика та орієнтація шарів волокон та тканин у ньому відносно поверхні тертя і напрямку ковзання. Досліджено вплив схем армування волокнистими вуглецевими матеріалами полімерних композитів та схем контактування зразків композитів з поверхнею металевого контртіла на інтенсивність зношування пари тертя та на зміну параметрів мікрошорсткості металевої поверхні. Показано, що топографія поверхні металевого контртіла змінюється в процесі тертя карбопластиків з орієнтованими волокнами, але розподіл висот та кривин вершин мікронерівностей поверхні тертя значно віддалений від гавсівського розподілу і наближений до релеєвського.

Ключові слова: карбонові волокна, інтенсивність зношування, композиційний полімерний матеріал, схеми армування шаруватих композитів, шорсткість, ізотропна поверхня, тертя, спектральна щільність, металеве контртіло, кривина поверхні, ефект післядії, ефект контакту.

Стаття поступила до редакції 15.02.2016; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Встановлено [1-13], що інтенсивність зношування карбопластиків та карбоволокнитів суттєво залежить від орієнтації волокон і шарів стрічок та тканин та їх текстильних складових відносно поверхні тертя і вектора швидкості ковзання. Анізотропія властивостей однонаправлених волокнитів і текстолітів має місце для всіх схем досліджень. Для більшості з них зберігається орієнтаційне співвідношення за величинами коефіцієнтів тертя та інтенсивностей зношування. Але для певної частини досліджень зміна схеми фрикційних випробувань карбопластиків приводить до зміни орієнтаційних співвідношень, при цьому важливу роль грає кількість волокна в композиті і в контактних шарах полімерного матеріалу [1, 2]. У цих дослідженнях не врахована орієнтація волокон основи і підткання тканини або стрічки відносно поверхні тертя і вектора швидкості ковзання, відсутні дані, які дозволяють вибрати оптимальну схему армування.

Єдиного погляду на вплив кута орієнтації волокон, часу (шляху), величини навантаження і вектора швидкості ковзання на орієнтаційне співвідношення за зносостійкістю та коефіцієнтом тертя не виявлено

[3]. Так, за даними [4] анізотропія структури карбопластика найбільш різко виявляється у початковому періоді ковзання. І, навпаки, за даними [5] із збільшенням шляху тертя анізотропія армування проявляється більш суттєво.

Вплив навантаження на інтенсивність зношування під час постійного та змінного руху більш суттєвий, ніж на коефіцієнт тертя [4]. Анізотропія розташування волокон у композиті виявляється при малих питомих навантаженнях [4], а за іншими даними [6] збільшення навантаження веде до різкого зносу і суттєвого збільшення орієнтаційних ефектів за зносостійкістю. За даними [4] зміна величини навантаження не приводить до порушення орієнтаційних співвідношень.

В [11] досліджено вплив природи та твердості поверхонь металевих контртіл на зношування карбопластиків: встановлені кореляційні зв'язки між твердістю НВ суміжних металевих поверхонь та питомою інтенсивністю об'ємного зношування та коефіцієнтами тертя карбоволокниту для двох напрямків стрічок та вуглецевих волокон LLLT та NLNN. Показано [11], що всі кореляційні зв'язки нелінійні, окрім «НВ – μ (LLLТ)» за критеріями: критичного значення коефіцієнта кореляції ($r_{кр.}$),

перетворення Фішера (z) та Стьюдента (t) з рівнями значущості перевірки нульової гіпотези $\alpha=0,05$ та $\alpha=0,01$.

У [12] досліджено вплив технологічних (час хемо-механічної активації) та трибологічних (питома інтенсивність об'ємного зношування) властивостей на часовий та навантажувальний ефекти післядії для полімерних композитів на основі ПТФЕ-матриці, наповненої неметалізованими та металізованими (одно- або двошаровими покриттями $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$; $[\text{Ni}^0+\text{P}]$) карбонізованими (з кінцевою температурою термообробки 1123 K) вуглецевими волокнами.

Показано [12], що під час протизносних випробувань зразків композитів як під час ступінчатого надграничного питомого навантаження $N_i=\text{var}$, так і під час сталого граничного та помірного питомого навантаження ($N_i=\text{const}$) з високою ймовірністю проявляється часовий ефект післядії – вплив процесів зношування i -моменту на j -момент часу, при цьому часовий ефект післядії значно впливає на зношування зразків композитів під час ступінчатого змінного навантаження, ніж під час сталого навантаження, і тим сильніше, чим більше навантаження, при цьому, композити, що містять міднені карбонізовані волокна, більш чутливі до часового ефекту післядії у режимі ступінчатого навантаження, ніж волокна без покриття при зміні часу активації композиції від 4 до 30 хв., тобто вибірковий механізм переносу міді більше залежить від часового ефекту післядії, ніж механізм переносу ПТФЕ на спряжені поверхні.

У [13] досліджено кореляційні зв'язки між питомими інтенсивностями об'ємного зношування, коефіцієнтами тертя карбопластика [на основі ПТФЕ-матриці та карбонізованого ($T_k=1123$ K) вуглецевого волокна] та вихідною і отриманою в процесі тертя та зношування шорсткістю (моментом нульового порядку) і змінною шорсткістю в процесі тертя та зношування поверхонь металевих контртіл без покриття та з покриттями Cr, Zn, TiN, MoS_2 та окисдованими на повітрі та під час лазерного зміцнення.

Показано [13], що між цими величинами існують нелінійні кореляційні зв'язки, окрім між початковим коефіцієнтом тертя та початковою шорсткістю поверхні контртіла.

Мета роботи полягала у дослідженні закономірностей зношування поверхонь контактної пари «полімерний композит – метал» у залежності від орієнтації структурних елементів композиту відносно поверхні тертя контртіла та вектору швидкості ковзання.

I. Схеми армування шаруватих композитів та їх контактування зі спряженими поверхнями

1.1. Для орієнтації волокон відносно площини ковзання і вектору швидкості в зарубіжній літературі [1-6] прийняті такі позначення: напрям **N** – волокна спрямовані перпендикулярно поверхні тертя і вектору швидкості; напрям **L** – волокна спрямовані рівнобіжно поверхні тертя і вектору швидкості; напрям **T** – волокна спрямовані рівнобіжно поверхні

тертя, але перпендикулярно вектору швидкості. Така схема далеко не вичерпує всі можливі випадки орієнтації волокон та шарів тканини і стрічок відносно поверхні тертя та вектора швидкості.

Введемо позначення напрямку волокон в орієнтованому волокнистому композиті, який не має шаруватості відносно площини тертя (перша літера) та напрямку ковзання (друга літера):

LL – волокна спрямовані рівнобіжно до поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L);

LT – волокна спрямовані рівнобіжно до поверхні тертя (L) і перпендикулярно до вектору швидкості (T);

NN – волокна спрямовані перпендикулярно до поверхні тертя (N) і перпендикулярно до вектору швидкості (N).

1.2. Для шаруватих композитів введемо чотири літери: перша і друга літери позначають орієнтацію шару волокон відносно поверхні тертя і вектору швидкості відповідно; третя і четверта – орієнтацію шару волокон відносно поверхні тертя і вектору швидкості відповідно.

Так, сполучення індексів RRRR характеризує схему армування композиту з короткими волокнами, які хаотично розташовані у просторі. Такий композит можна виготовити, якщо до зразка не прикладати спрямоване зусилля формування.

1.3. Шаруваті композити з хаотичним розташуванням коротких або довгих волокон у шарі можна виготовити також під час спрямованого зусилля формування відносно шарів волокон. Наприклад, під час пресування композиції короткі волокна розташовуються хаотично в шарі, який перпендикулярний зусиллю пресування. Такі схеми реалізуються під час армування матриці вуглецевим або синтетичним папером.

Для таких композитів введемо три схеми армування (тут літера R вказує на випадковий кут нахилу волокон відносно поверхні тертя і вектору швидкості):

LLLR – шари волокон спрямовані паралельно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L), а самі волокна шару – рівнобіжно поверхні тертя (L) і не мають певної спрямованості до вектору швидкості (R);

NNRR – шари волокон спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N), а самі волокна хаотично розташовані відносно поверхні тертя (R) і вектору швидкості (R);

NLRR – шари волокон спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і паралельно вектору швидкості (L), але самі волокна не мають певної орієнтації відносно поверхні тертя (R) і вектору швидкості (R).

1.4. Для односпрямованих шаруватих композитів, які виготовляють із стрічок, введемо такі схеми армування:

LLLL – шари волокон стрічки спрямовані паралельно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L);

LLLT – шари волокон стрічки спрямовані паралельно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L),

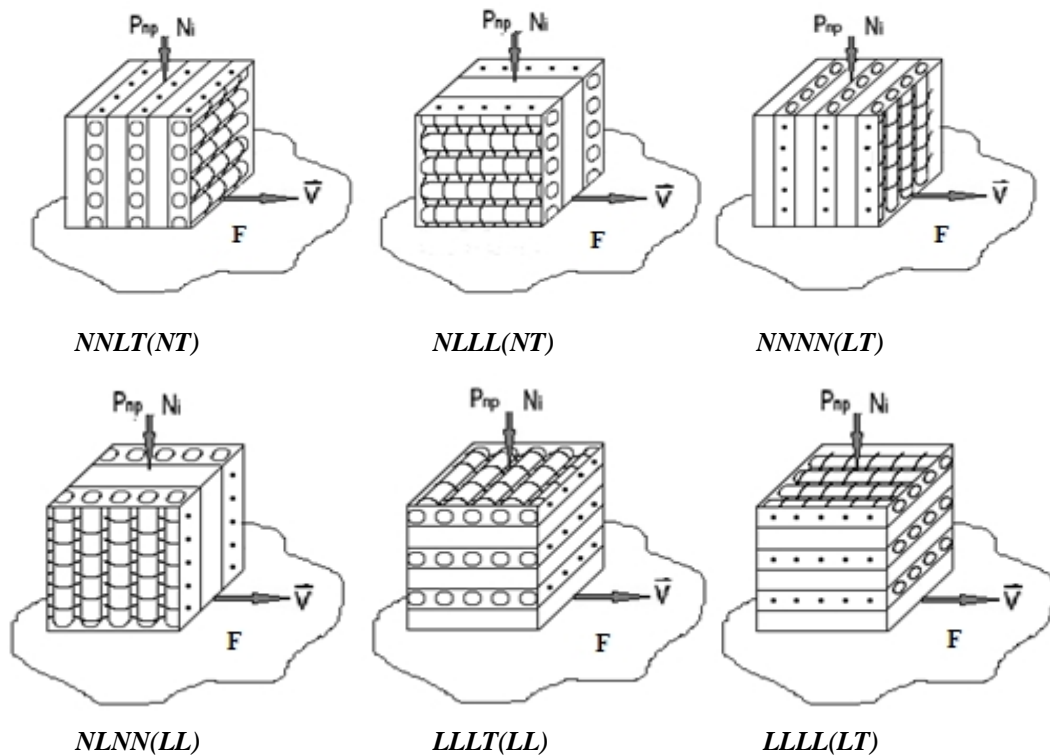


Рис. 1. Схеми армування шаруватих композитів на тканинній основі та їх контактування зі спряженими поверхнями (F). P_{np} – напрямок зусилля пересування; N_i – напрямок дії нормального навантаження на один зразок; \vec{V} – вектор швидкості ковзання.

а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (L) і прямовисно вектору швидкості (T);

NLLL – шари волокон стрічки спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і паралельно вектору швидкості (L), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L);

NNLT – шари волокон стрічки спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (L) і прямовисно вектору швидкості (T);

NNNN – шари волокон стрічки спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N), а самі волокна – прямовисно поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N);

NLNN – шари волокон стрічки спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і паралельно вектору швидкості (L), а самі волокна – прямовисно поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N).

1.5. Для шаруватих композитів на тканинній основі (текстолітів) введемо шість літер для позначення схем армування: перша і друга літери позначають орієнтацію шару тканини відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно; третя і четверта літери – орієнтацію волокон основи тканини відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно; п’ята і шоста літери – орієнтацію волокон підткання відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно. Таким чином, позначення схем армування для текстолітів читаються так (рис. 1):

NNLT(NT) – шари тканини спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N), волокна основи тканини – рівнобіжно поверхні тертя (L) і прямовисно вектору швидкості (T), а

волокна підткання – прямовисно поверхні тертя (N) і вектору швидкості (T);

NLLL(NT) – шари тканини спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і паралельно вектору швидкості (L), волокна основи тканини – рівнобіжно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L), а волокна підткання – прямовисно поверхні тертя (N) і вектору швидкості (T);

NNNN(LT) – шари тканини спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N), волокна основи тканини – прямовисно поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N), а волокна підткання – рівнобіжно поверхні тертя (L) і прямовисно вектору швидкості (T);

NLNN(LL) – шари тканини спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і паралельно вектору швидкості (L), волокна основи тканини – прямовисно поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N), а волокна підткання – рівнобіжно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L);

LLLL(LL) – шари тканини спрямовані паралельно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L), волокна основи тканини – рівнобіжно поверхні тертя (L) і прямовисно вектору швидкості (T), а волокна підткання – рівнобіжно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L);

LLLL(LT) – шари тканини спрямовані паралельно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L), волокна основи тканини – рівнобіжно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L), а волокна підткання – рівнобіжно поверхні тертя (L) і прямовисно вектору швидкості (T).

II. Вплив кута орієнтації вуглецевого волокна на питому інтенсивність об'ємного зношування

2.1. Вплив напрямків пресування та нормального навантаження на зношування зразків на основі політетрафторетилену (ПТФЕ), наповненого 20% карбонізованих (кінцева температура термообробки ГЦ-волокна 1123К у CH₄) вуглецевих волокон УТМ-8 (LM-низькомодульне), розподілених за довжинами за законом Вейбулла в межах 20-1200 мкм з основною фракцією 50-150 мкм (діаметром волокон 10-12 мкм), визначали на машині тертя ХТІ-72 за схемою контакту «площина-площина» (зразки діаметром 10 мм, висотою 15 мм) за питомим навантаженням 3 МПа, швидкістю ковзання $V = 1,3$ м/с по криці 45 (НВ 4,5 ГПа; $Ra_0 = 0,2$ мкм), за температури поверхні $T = 373 \pm 1$ К.

Для ПТФЕ-карбoplastиків з короткими волокнами і хаотичним їх розподілом у шарі, утвореному перпендикулярно напрямку пресування, знайдено (табл. 1), що орієнтація шару волокон впливає на

зношування під час стаціонарного процесу. Орієнтація шарів волокон відносно поверхні тертя мало впливає на зношування, а при паралельному розташуванні волокон спостерігається мінімальне зношування.

Таблиця 1

Вплив орієнтації коротких волокон на інтенсивність об'ємного зношування та часовий ефект післядії ПТФЕ-композиту з 20 % карбонізованого волокна УТМ-8 (LM)

Схеми армування та випробувань	Питома інтенсивність об'ємного зношування I , $\times 10^{-7}$ мм ³ /(Н·м) на шляху тертя		ξ_s
	$S_1=0-50$ км	$S_2=50-300$ км	
NLN _R N _R	6,8 ± 0,6	4,0 ± 0,3	0,588
NNN _R N	6,3 ± 0,5	3,4 ± 0,2	0,540
LLL _R	5,5 ± 0,5	2,5 ± 0,2	0,455

Таблиця 2

Вплив кута орієнтації вуглецевих волокон на інтенсивність об'ємного зношування та часовий ефект післядії карбoplastика на основі епоксидної + фенолоформальдегідної (1:1) смол + 55% графітованого волокна ВМН-4 (НМ)

Площина орієнтації	Напрямок орієнтації	Інтенсивність зношування, I , $\times 10^{-7}$ мм ³ /(Н·м) на шляху тертя		ξ_s
		$S_1=0-100$ км	$S_2=100-200$ км	
LOT	LL _{0°} =LL	15,5	13,811	0,890
LOT	LL _{30°}	13,8	6	0,435
LOT	LL _{45°}	10,6	9,2	0,868
LOT	LL _{60°}	9,1	6,6	0,725
LOT	LL _{90°} =LL	7,3	4,8	0,658
NOT	N _{0°} N=NN	8,1	11,4	1,407
NOT	N _{30°} N	6,2	8,5	1,371
NOT	N _{45°} N	4,7	7,4	1,575
NOT	N _{60°} N	6,5	6,2	0,954
NOT	N _{90°} N=LT	7,3	4,8	0,658
NOL	N _{-90°} L _{180°} =LL	15,5	13,8	0,890
NOL	N _{-60°} L _{150°}	12,3	10,3	0,837
NOL	N _{-45°} L _{135°}	10,1	6,5	0,644
NOL	N _{-30°} L _{120°}	9,4	8,7	0,926
NOL	N _{0°} L _{90°} =NN	8,1	11,4	1,407
NOL	N _{30°} L _{60°}	8,8	8,2	0,932
NOL	N _{45°} L _{45°}	9,6	6,4	0,667
NOL	N _{60°} L _{30°}	11,9	10,5	0,882
NOL	N _{90°} L _{0°} =LL	15,5	13,8	0,890

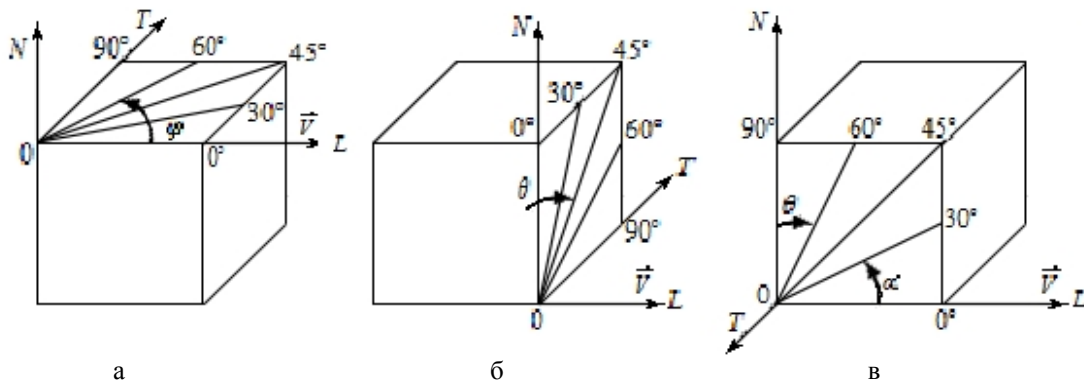


Рис. 2. Кути орієнтації вуглецевого волокна у площинах LOT (а), NOT (б) та NOL (в) відносно площини контакту з металевим контртілом та вектору швидкості (\vec{V}).

Оцінку часового ефекту післядії визначали за співвідношенням:

$$X_s = \frac{I_2(S_2)}{I_1(S_1)}, \quad (1)$$

де $I_1(S_1)$, $I_2(S_2)$ – питомі інтенсивності об'ємного зношування на шляху тертя S_1 і S_2 відповідно.

Як видно з табл. 1, часовий ефект післядії для всіх орієнтацій вуглецевого волокна менше 1 за свідношенням:

$$NLNN, NNNN > LLLR. \quad (2)$$

2.2. Результати оцінки впливу кута орієнтації вуглецевого високомодульного волокна ВМН-4 типу НМ (високомодульне) у площинах LOT, NOT та NOL (рис. 2) на питому інтенсивність об'ємного зношування карбопластика на основі епоксидної ЕД-20 + фенолформальдегідної РФН-60 смол (1:1) приведені в табл. 2. Результати експерименту отримані за однаковими схемами випробувань («площина-площина»), об'ємній температурі 323 ± 1 К, за нормального навантаження $N_i = 100$ Н на один зразок і швидкості ковзання 0,5 м/с та шляху тертя $S_1 = 0-100$ км і $S_2 = 100-200$ км.

Як видно з табл. 2, зміна кута орієнтації від 0° до 90° відносно вектора швидкості у площині LOT за паралельною орієнтацією волокон відносно площини ковзання приводить до зменшення інтенсивності зношування та часового ефекту післядії від 0,890 до 0,658 при мінімальному його значенні за 30° орієнтації. При зміні кута орієнтації волокон у площині NOT інтенсивність зношування карбопластика залежить від шляху тертя (табл. 2): на дільниці 0-100 км мінімальне зношування спостерігається при куті орієнтації 45° ; на дільниці 100-200 км зношування монотонно зменшується від NN до LT-орієнтації. При цьому часовий ефект післядії поступово зменшується від 1,407 до 0,658 при зміні кута орієнтації від 0° до 90° .

При зміні кута орієнтації волокон у площині NOL від 0° до 180° та від -90° до $+90^\circ$ інтенсивність зношування карбопластика зменшується від LL до NN – орієнтації за гострокутового та тупокутового напрямків ковзання волокон при $S_1=0-100$ км. У той же час при $S_2=100-200$ км інтенсивність зношування проходить через мінімум за 45° гострокутовому та тупокутовому напрямку ковзання волокон. При цьому часовий ефект післядії зменшується від 0,890 до 0,644 під час зміни кутів орієнтації від -90° до

-45° за N при зміні кута орієнтації від -45° до $+135^\circ$ за L; а при зростанні кута орієнтації 0° за N та зменшення цього кута до 90° за L ефект післядії зростає до 1,407, а потім знову падає до 0,667 за $+45^\circ$ за N та $+45^\circ$ за L; а при зміні кута орієнтації до $+90^\circ$ за N та до 0° за L ефект післядії знову зростає до 0,890.

III. Вплив орієнтації вуглецевих волокон і тканин на зношування та зміну шорсткості поверхні

3.1. Матеріали.

Для оцінки впливу орієнтації наповнювача відносно площини ковзання, вектора швидкості та його текстильної форми на інтенсивність зношування і коефіцієнт тертя досліджені карбопластики, які армовані волокнистим (С-50), стрічковим (НВМ-55) та тканинним (Т-1/0) наповнювачами. Композит С-50 був виготовлений на основі епоксидної смоли + 50% низькомодульного волокна грален (LM) з хаотичним розташуванням у напрямку X і Y; композит НВМ-55 – на основі епоксидної + фенолформальдегідної смол (1:1) + 55% графітованої стрічки ЛУ-2 з високоміцними волокнами (НТ); композит Т-1/0 – на основі епоксидної смоли + 60% тканини УУТ-2 з волокнами середньої міцності (МТ).

3.2. Методика дослідження.

Вивчалася зміна шорсткості поверхні з використанням теорії випадкового поля [14-31].

1. Методика дослідження триботехнічних властивостей на машині тертя ХТІ-72 [32].

Полімерні зразки у вигляді паралелепіпедів з площиною контактної поверхні 10×10 мм і висотою 15 мм після токарної обробки та фрезерування, послідовно припрацьовували на шліфувальній шкурці та металевому контртілі до досягнення приблизно 100% площі контакту. Металево контртіло шліфували, а потім обробляли на шліфувальній шкурці у випадкових напрямках (для того, щоб отримати поверхню, яка була би близькою до ізотропної). Після припрацьовування полімерних зразків металеве контртіло знову припрацьовували на шліфувальній шкурці.

Перша серія випробувань. Дослідження проводили за схемою [I-5] [32] при швидкості ковзання $V=0,54$ м/с, питомому навантаженні $P=2$ МПа по сталі 45 (НВ 4,35 ГПа; середнє арифметичне відхи-

лення профілю вихідної поверхні $R_{a0}=0,35$ мкм) на шляху тертя $S_1=0...100$ км (С-50; Т-1/0) та $S_2=0...500$ км (НВМ-55). Температура спряженої поверхні підтримувалась у межах $T=373\pm 2$ К протічною водою, яка нагніталася через порожнину металевого контртіла за допомогою авторегулюючого термостату. Температура металевої поверхні контртіла визначалася термопарою ХК на відстані $\sim 0,5-1$ мм від поверхні у ділянці сліду тертя (сигнал від термопар ХК записували на ленту потенціометра КСП-4).

Друга серія випробувань. Дослідження проводили за схемою [1-5] [32] при швидкості ковзання $V=0,84$ м/с, питомому навантаженні $P=2$ МПа по сталі 45 (НВ 4,7 ГПа; $R_{a0}=0,22$ мкм) без мащення на шляху тертя $S=0...400$ км. Температура спряженої поверхні підтримувалась у межах $T_1=373\pm 2$ К та $T_2=418\pm 2$ К протічною водою, яка нагніталася через порожнину металевого контртіла за допомогою авторегулюючого термостату. Температура металевої поверхні контртіла визначалася термопарою ХК на відстані $\sim 0,5-1$ мм від поверхні у ділянці сліду тертя (сигнал від термопар ХК записували на ленту потенціометра КСП-4).

2. Методика експериментального дослідження мікрошорсткості поверхонь тертя.

Профілограми мікрошорсткості знімали за допомогою профілометра-профілографа ВЭИ «Калибр» моделі «201» і моделі «252». Для одного напрямку знімали 50-60 базових довжин профілограм для металевого контртіла і 10-15 базових довжин профілограм для полімерного зразка. Для ізотропної поверхні профілограму знімали під кутом $\sim 45^\circ$ до напрямку ковзання. Ділянки зйомки поверхні були рівнорозподілені за слідом тертя. Статистичні характеристики різних ділянок поверхні були однаковими в статистичному розумінні.

Профілограми оброблялися за методом [21]: знаходили середньоарифметичне відхилення профілю поверхні R_a , щільність нулів D_0 і щільність екстремумів D_{extr} . Виміряна R_a і розрахункова за профілограмами D_0 (для моделі «252» D_0 виміряна) були статистично рівні.

Великий об'єм виборки і рівномірний розподіл її по поверхні забезпечили рівень вмісту довгохвильових компонентів спектру, і, таким чином, показність моментів спектральної щільності. Границя дрібномасштабних мікронерівностей у ділянці малих довжин хвиль спектру була обмежена величиною, яка не перебільшувала у 2-3 рази похибку вимірювань. Параметр широкосмугастості α був більше 1,8, тобто тієї величини, яка характерна для «білого шуму». Розглянута ізотропна модель шорсткої поверхні.

3.3. Результати та обговорення.

І. Залежність антифрикційних властивостей карбопластиків від орієнтації волокон, стрічок і тканин наповнювачів.

Властивості карбоволокниту С-50 досліджені для двох напрямків армування **NNRR, LLRR**; волокниту НВМ-55 для чотирьох – **LLLL, NLNN, NNNN, LLLT**; карботекстоліту Т-1/10 – для шерсті: **NNLT(NN), NNNN(LT), NLNN(LL), NLLL(NN), LLLL(LT), LLLT(LL)**.

У табл. 3 приведені результати питомої об'ємної інтенсивності зношування карбопластика і спряженої поверхні за першою серією випробувань. Як видно з табл. 3, анізотропія властивостей композиту дуже помітно проявляється для всіх досліджених матеріалів. У табл. 3: вихідне органічне волокно: ГЦ – з гідратцелюлози; ПАН – з поліакрилонітрилу; вуглецеве волокно: LM – низького модуля; НТ – високої міцності; МТ – середньої міцності.

У табл. 3 ефект динамічного контакту поверхонь полімерного композиту (1) і металу (2) визначали за співвідношенням:

$$X_{12} = \frac{I(1)}{I(2)}, \quad (3)$$

де $I(1)$, $I(2)$ – питомі інтенсивності об'ємного зношування поверхонь полімерного композиту (1) та металу (2) відповідно.

Як видно з табл. 3, ефект динамічного контакту «полімерний композит-метал» визначається: вихідним органічним волокном, температурою кінцевої термообробки, властивостями вуглецевого волокна, текстильною формою ВВМ та напрямками армування і контакту.

Інтенсивність зношування карбоволокниту С-50 у **LLRR** напрямку менша, ніж у напрямку **NNRR**:

$$\text{LLRR} < \text{NNRR} \\ 39 < 88. \quad (4)$$

Така ж залежність спостерігається під час зношування металевої спряженої поверхні:

$$\text{LLRR} < \text{NNRR} \\ 160 < 230. \quad (5)$$

Головним фактором, який впливає на знос, є орієнтація шарів відносно площини ковзання. Питомий об'ємний знос карбопластику С-50 лінійно змінюється з шляхом тертя.

У мінорантних рядах (4) – (12) під орієнтаційними позначеннями приведені цифри інтенсивності зношування I , $\times 10^{-7}$ мм³/(Н·м) (для композиту) та I , $\times 10^{-11}$ мм³/(Н·м) (для металевий контртіла).

У карбоволокниту НВМ-55 однозначної залежності інтенсивності зношування від орієнтації шарів не виявлено. У початковий період тертя переважним напрямком, який забезпечує мінімальний знос, є напрямок **NNNN**, однак після 200 км більшу зносостійкість мають зразки, які армовані в **NLNN** напрямку. Орієнтаційні співвідношення за інтенсивністю зношування (табл. 3) виглядають так (у ряду зліва направо інтенсивність зношування зростає):

- **композит:**
 $\text{NLNN} < \text{NNNN} < \text{LLLT} < \text{LLLL}$
 $5,3 < 6,5 < 7,6 < 8,1; \quad (6)$

- **спряжена металева поверхня:**
 $\text{LLLT} < \text{LLLL} < \text{NLNN} < \text{NNNN}$
 $0,5 < 1,1 < 3,6 < 5,1. \quad (7)$

Коефіцієнт тертя при цьому змінюється аналогічно: бувши мінімальним на початку шляху тертя для напрямку армування **NNNN**, після 200 км він збільшується і поступається місцем напрямку **NLNN**. Орієнтаційне співвідношення за коефіцієнтом тертя виглядає так (у ряду зліва направо коефіцієнт тертя зростає):

Питом	Номер точки плану	Фактор і рівень						Позначення на схемі випробувань
		T/F	T/V	O/F	O/V	П/F	П/V	
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	
Пласт полімерної матриці	1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	NLNN(LL)
	2	+1	+1	+1	+1	-1	+1	NNNN(LT)
	3	+1	-1	-1	-1	+1	+1	NLLL(NN)
	4	+1	+1	-1	+1	+1	+1	NNLT(NN)
	5	-1	-1	-1	-1	-1	+1	LLLL(LT)
	6	-1	-1	-1	+1	-1	-1	LLLT(LL)

* Умовні позначення: **T** – тканина; **O** – основа; **П** – підткання; (+1) – перпендикулярний, (-1) – паралельний напрям армування; **F** – площина тертя; **V** – вектор швидкості ковзання.

Карбошестовит: епоксидна смола	грален	шестовит (1 Ц) LM	1973	LLRR	39	160	0,244
Карбошестовит: епоксидна смола	грален	шестовит (ГЦ) LM	1973	NNRR	88	230	0,383
Карбошестовит: епоксидна+ фенол-формальдегідна смола (1:1)	ЛУ-2	стрічка (ПАН) НТ	2673	LLLL	8,1	1,1	7,364
-//-	ЛУ-2	-//-	2673	LLLT	7,6	0,5	15,200
-//-	ЛУ-2	-//-	2673	NNNN	6,5	5,1	1,275
-//-	ЛУ-2	-//-	2673	NLNN	5,3	3,6	1,472
Карботекстоліт: епоксидна смола	УУТ-2	тканина (ГЦ) МТ	1123	LLLL(LT)	41	11	3,727
-//-	УУТ-2	-//-	1123	LLLT(LL)	38	9	4,222
-//-	УУТ-2	-//-	1123	NNNN(LT)	51	37	1,378
-//-	УУТ-2	-//-	1123	NLNN(LL)	74	68	1,088
-//-	УУТ-2	-//-	1123	NNLT(NN)	76	97	0,784
-//-	УУТ-2	-//-	1123	NLLL(NN)	45	13	3,462

● **0-200 км:**

$$NNNN < NLNN < LLLT < LLLL; \quad (8)$$

● **200-450 км:**

$$NLNN < LLLL < LLLT < NNNN. \quad (9)$$

Для карботекстоліту Т-1/10 мінімальний знос забезпечується для випадку **LLLL(LT)**, коли шари та шестовити основи в шарі паралельні площині ковзання і вектору швидкості. Знос карботекстоліту збільшується при зміні орієнтації шарів тканини від паралельного до перпендикулярного. Напрямок армування помітно впливає на коефіцієнт тертя карботекстоліту в період припрацювання, а в сталому режимі тертя різниці невеликі. Орієнтаційні співвідношення для карботекстоліту і шляху тертя 100 км виглядають так:

● за коефіцієнтом тертя (у ряду зліва направо величина коефіцієнта зростає):

$$LLLL(LT) < LLLT(LL) < NLLL(NN) < NNNN(LT) < NNLT(NN) < NLNN(LL); \quad (10)$$

● за інтенсивністю зношування карботекстоліту (у ряду зліва направо інтенсивність зношування зростає):

$$LLLT(LL) < LLLL(LT) < NLLL(NN) < NNNN(LT) < NLNN(LL) < NNLT(NN) \\ 38 < 41 < 45 < 51 < 74 < 76; \quad (11)$$

● за інтенсивністю зношування поверхні металевого контртіла (у ряду зліва направо інтенсивність зношування зростає):

$$LLLT(LL) < LLLL(LT) < NLLL(NN) < NNNN(LT) < NLNN(LL) < NNLT(NN) \\ 9 < 11 < 13 < 37 < 68 < 97. \quad (12)$$

Узагальнений висновок можна зробити за впливом **T_k** вуглецевого матеріалу на зношування карбопластиків [збільшення **T_k** зменшує зношування: **I'** (1123 К) > **I''** (1973 К) > **I'''** (2673 К)] і впливом структури наповнювача (зношування зменшується від волокон хаотичної до тканної і спрямованої орієнтації).

Проведені дослідження показали, що зношування карбопластиків значно залежить не тільки від орієнтації шарів тканини відносно поверхні тертя, але і від орієнтації шарів відносно вектора швидкості, а також орієнтації волокон основи та підткання відносно поверхні тертя і вектора швидкості. У зв'язку з цим було цікаво виявити внесок в анізотропію антифрикційних властивостей карботекстолітів орієнтації кожного елемента структури: шарів тканини, волокон основи, волокон підткання. При обробці результатів експериментів був складений неоптимальний (табл. 4) план і отримані наближені рівняння інтенсивності зношування карботекстоліту.

Досліджували карботекстоліт на основі епоксидної смоли + 60% вуглецевої тканини УУТ-2 ($T_k=1120$ К). Результати експерименту обробляли по методу напівблочних планів першого порядку. Рівняння інтенсивності зношування ($\times 10^{-6}$ мм³/Н·м) має вигляд:

$$I = 6,45 + 2,813X_1 - 1,713X_2 + 2,097X_3 + 2,623X_4 - 1,977X_5 - 1,633X_6. \quad (13)$$

Ранжування чинників за методом випадкового балансу і рівнях значущості дозволило отримати таку нерівність:

$$X_1 > X_4 > X_3 > X_6 > X_2 > X_5. \quad (14)$$

Таким чином, встановлено, що визначальний вплив на зношування карботекстоліту мають два чинники: орієнтація шарів тканини відносно площини ковзання і орієнтація волокон основи відносно площини ковзання і вектора швидкості.

За планом (табл. 4) досліджено також вплив напрямку шарів вуглецевої тканини і волокон на антифрикційні властивості карботекстоліту на основі алюмофенілсилоксанової + епоксидної смол + 60% графітованої тканини ТГН-2м типу LM ($T_k=2670$ К) із гідратцелюлози з низькомодульними волокнами при терті по титановому стопу ПТ-3В ($R_{a0}=0,24$ мкм) у модельній океанській воді [склад (г/л): 26,518 NaCl + 2,447 MgCl₂·6H₂O + 6,765 MgSO₄·x·6H₂O + 2,252 CaCl₂·6H₂O + 0,725KCl + 0,202NaHCO₃ + 0,083NaBr] при $P=2$ МПа; $V=0,3$ м/с; $T=306\pm 2$ К; $S=10$ км. При цьому значення критеріїв гідродинамічних ефектів склали $S_h=7,6 \cdot 10^{-13}$ м²; $S_m=1,7 \cdot 10^{-8}$; $S_c=1,9 \cdot 10^{-5}$ Н [33].

Коефіцієнт тертя карботекстоліту для різних схем випробувань змінюється від 0,13 до 0,27, середнє квадратичне відхилення профілю поверхні R_q стопу ПТ-3В у кінці тертя – від 0,75 до 1,87 мкм. При введенні у карботекстоліт порошку ПТФЕ коефіцієнт тертя мало залежав від розташування шарів тканини та волокон і дорівнював 0,21-0,23, а середнє квадратичне відхилення профілю поверхні ($R_q=0,19-0,28$ мкм) стопу ПТ-3В у кінці тертя наближалось до вихідного ($R_q=0,30$ мкм).

Обробка експериментальних даних дозволила отримати рівняння інтенсивності зношування ($\times 10^{-6}$ мм³/Н·м):

- для вихідного карботекстоліту (без домішок):

$$I_1 = 11,967 - 1,269X_1 - 1,473X_2 - 3,314X_3 - 5,225X_4 + 2,045X_5 + 3,753X_6; \quad (15)$$

$$I_2 = 8,633 - 1,865X_1 - 1,366X_2 - 3,07X_3 -$$

$$-4,254X_4 + 1,205X_5 + 2,89X_6; \quad (16)$$

- для карботекстоліту з домішкою 14% порошку ПТФЕ:

$$I_1 = 18,590 - 1,477X_1 - 2,277X_2 + 0,285X_3 + 1,167X_4 - 1,767X_5 - 3,443X_6; \quad (17)$$

$$I_2 = 10,077 - 0,261X_1 - 0,527X_2 - 0,028X_3 + 0,275X_4 - 0,234X_5 - 0,801X_6; \quad (18)$$

де інтенсивність зношування відповідає шляху тертя I_1 ($S=0-5$ км); I_2 ($S=5-10$ км).

Для карботекстоліту величина лінійних ефектів складає максимум 50% і мінімум 11% від середнього ефекту. Для карботекстоліту з домішкою 14% порошку ПТФЕ величина лінійних ефектів складає максимум 18% і мінімум 0,3% від середнього ефекту. Таким чином, введення порошку ПТФЕ в карботекстоліт зменшує вплив орієнтації шарів тканини і волокон на процеси зношування карботекстоліту.

Ранжування чинників за методом випадкового балансу і рівнях значущості дозволило отримати такі нерівності за інтенсивністю зношування (у ряду зліва направо інтенсивність зношування зменшується):

- для вихідного карботекстоліту (без домішок):

$$I_1: X_4 > X_6 > X_3 > X_5 > X_2 > X_1; \quad (19)$$

$$I_2: X_4 > X_3 > X_6 > X_1 > X_2 > X_5; \quad (20)$$

- для карботекстоліту з домішкою 14% порошку ПТФЕ:

$$I_1: X_6 > X_2 > X_5 > X_1 > X_4 > X_3; \quad (21)$$

$$I_2: X_6 > X_2 > X_4 > X_1 > X_5 > X_3. \quad (22)$$

Для вихідного карботекстоліту максимальний вплив на інтенсивність зношування надає орієнтація волокон основи відносно напрямку ковзання, потім – орієнтація волокон основи відносно поверхні тертя, а мінімальний – орієнтація шарів тканини. Під час введення порошку ПТФЕ в карботекстоліт вплив орієнтації тканини відносно напрямку ковзання збільшується.

При переході від паралельного до перпендикулярного напрямку волокон основи і шарів тканини і, навпаки, від перпендикулярного до паралельного напрямку волокон підткання відносно поверхні тертя і напрямку ковзання знос зменшується. При терті карботекстоліту з домішкою порошку ПТФЕ для напрямку шарів тканини ця закономірність зберігається, а для орієнтації волокон змінюється.

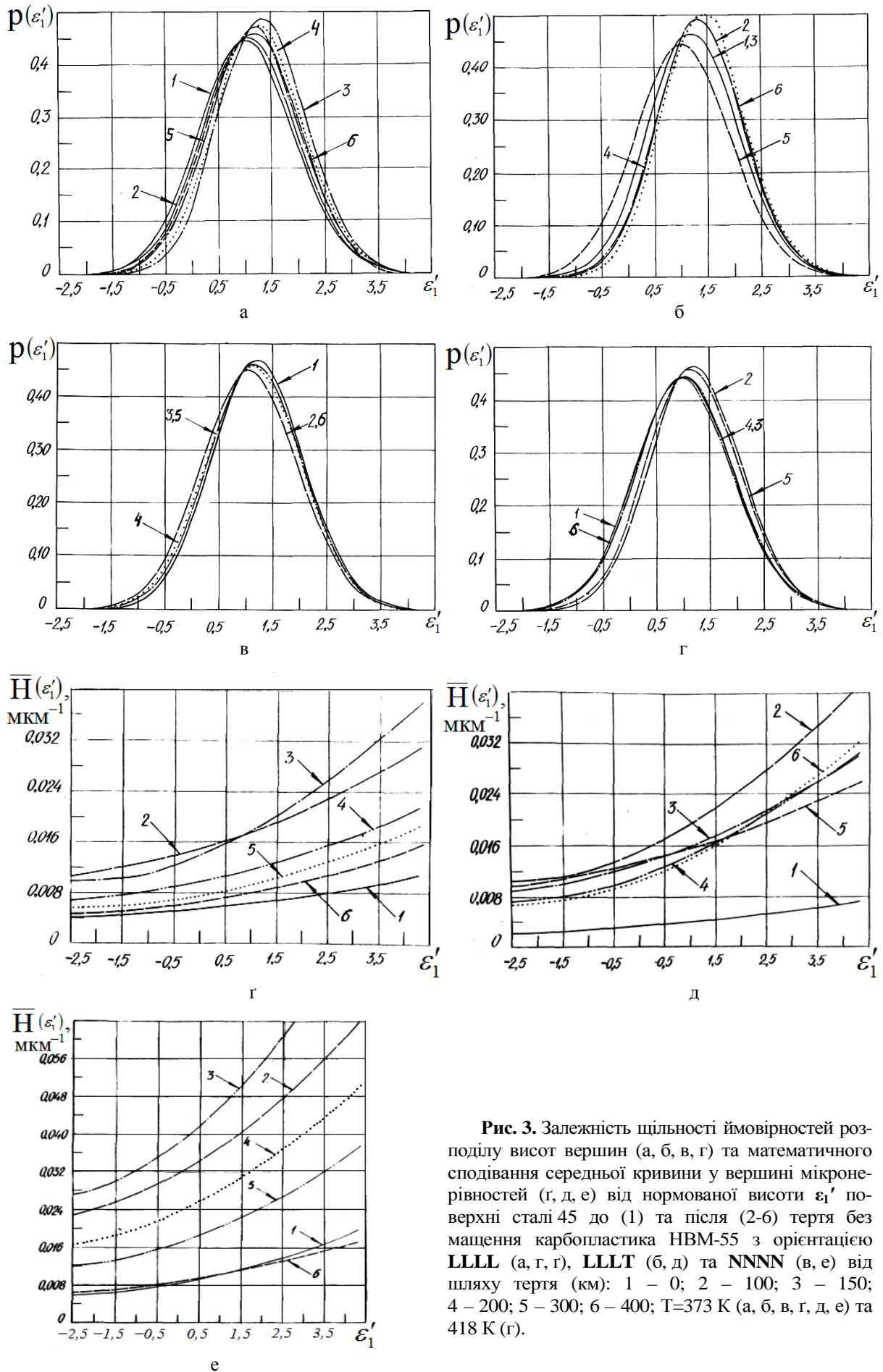


Рис. 3. Залежність щільності ймовірностей розподілу висот вершин (а, б, в, г) та математичного сподівання середньої кривини у вершині мікронервностей (г, д, е) від нормованої висоти ε_1' поверхні сталі 45 до (1) та після (2-6) тертя без мащення карбопластика НВМ-55 з орієнтацією LLLL (а, г, г), LLLT (б, д) та NNNN (в, е) від шляху тертя (км): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 300; 6 – 400; T=373 К (а, б, в, г, д, е) та 418 К (г).

II. Дослідження топографії поверхні металевго контртіла в процесі тертя та зношування карбопластиків з орієнтованими волокнами.

Ймовірно, що всі ці чинники властивостей та структур ВВМ змінюють топографії поверхонь контактної пари, тому виникла необхідність дослідження зміни шорсткості металевих поверхонь у процесі тертя та зношування.

Використовуючи теорію випадкового поля для математичного опису шорсткості поверхонь [14-31], досліджували зміну розподілу щільності ймовірностей висот вершин $p(\epsilon_1')$ і середньої кривини у вершинах мікронерівностей $H(\epsilon_1')$ сталеві поверхні на шляху тертя 0...400 км до і після тертя та зношування без мащення карбопластика [на основі епоксидної + фенолформальдегідної смол та вуглецевої стрічки ЛУ-2 з волокнами НМ, які орієнтовані у напрямках LLLL, LLLT, NNNN] за другою серією випробувань.

Розрахункові формули приведені в [22] для щільності ймовірностей розподілу висот вершин ізотропної поверхні та в [21] для розподілу середньої кривини у вершинах мікронерівностей, де ϵ_1' – нормована безрозмірна висота мікронерівностей.

Як видно з рис. 3, розподіл щільності ймовірностей розподілу висот вершин поверхні сталі 45 із збільшенням шляху тертя змінюється по-різному для кожної із орієнтації волокон.

Розподіл щільності висот вершин вихідної поверхні не підпорядкований гавсівському розподілу. Для LLLL-орієнтації ВВ (рис. 3а) і значною мірою для LLLT-орієнтації ВВ (рис. 3б) під час збільшення шляху тертя до 150 км (LLLL) та до 100 км (LLLT) проходить збільшення ймовірності появи високих піків, а розподіл висот вершин поверхні сталі ще більше, ніж для вихідної поверхні, і віддаляється від гавсівського розподілу. Параметр широкосмугастості спектру α зменшується, що говорить про звуження діапазону довжин хвиль. Для LLLL-орієнтації в діапазоні 200-400 км проходять значні коливання розподілу відносно вихідного розподілу висот вершин.

Для NNNN-орієнтації (рис. 3в) спостерігається зміщення розподілу висот вершин до гавсівського на початковому шляху тертя (0...100 км), а надалі спостерігається невелике коливання розподілу. Разом з тим, для всіх випадків $\alpha < 15$ збільшення температури поверхні від 373 до 418 К не змінює виявлених закономірностей (пор. рис. 3а і рис. 3г). Для розподілу середніх кривин у вершині мікронерівностей металеві поверхні (рис. 3 г, д, е) спостерігається загальна закономірність: із збільшенням шляху тертя до 100-150 км середні кривини зростають, потім до 400 км розподіл кривин поступово наближається до вихідної поверхні. За мінімальною зміною розподілу кривини спряженої сталеві поверхні орієнтацію ВВ карбопластика можна укласти до такого ряду:

$$LLLT < LLLL < NNNN. \quad (23)$$

Висновки

1. З'ясовано, що для переважної більшості схем армування і випробувань орієнтованих карбопластиків у загальному випадку на початку тертя зберігаються орієнтаційні співвідношення за мінімальним коефіцієнтом тертя та інтенсивністю зношування карбопластика та спряженої металеві поверхні, коли шари і самі волокна розташовані перпендикулярно до поверхні тертя і вектора швидкості для інтенсивності зношування та паралельно поверхні тертя і перпендикулярно або паралельно напрямку ковзання для коефіцієнта тертя. З часом тертя або під час зміни температури ці орієнтаційні співвідношення змінюються до орієнтації волокон паралельно поверхні тертя і перпендикулярно вектору швидкості і орієнтації шарів волокон паралельно вектору швидкості та паралельно або перпендикулярно поверхні тертя.

2. Кути орієнтації вуглецевих волокон суттєво впливають на інтенсивність зношування армованих карбопластиків, причому між кутом орієнтації вуглецевих волокон у площині LOT на шляху тертя 0 – 100 км та в площинах LOT і NOT на шляху тертя 100 – 200 км та інтенсивністю зношування зразків композиту існують статистично надійні лінійні зв'язки, у той же час між кутом орієнтації вуглецевих волокон у площині NOL і NOT на шляху тертя 0 – 100 км та в площині NOL на шляху тертя 100 – 200 км та інтенсивністю зношування зразків композиту існують статистично надійні нелінійні зв'язки, причому в останньому випадку спостерігається максимальний ступінь нелінійності, який перевищує попередні площини у 8,6-27,4 рази.

3. Доведено, що оптимальна структура карбопластика відповідає паралельній орієнтації шарів волокон відносно поверхні тертя і напрямку ковзання при хаотичному розташуванні волокон у шарі. Для структурного забезпечення зносостійкості карбопластика достатньо одноосьового напрямку волокон.

4. Виявлено, що анізотропія фізико-механічних, у тому числі і фрикційних, властивостей орієнтованих волокнитів та вуглецевих волокнистих матеріалів має місце при всіх схемах армування та випробувань.

5. З'ясовано, що для переважної більшості схем армування і випробувань орієнтованих карбопластиків на початку тертя зберігаються орієнтаційні співвідношення у часі випробувань за мінімальним коефіцієнтом тертя, інтенсивностей зношування карбопластика та спряженої металеві поверхні, коли шари і самі волокна наповнювача розташовані перпендикулярно поверхні тертя і вектора швидкості (для інтенсивності зношування) та паралельно поверхні тертя та перпендикулярно або паралельно напрямку ковзання (для коефіцієнта тертя). З часом випробувань або (та) зміни температури ці орієнтаційні співвідношення змінюються до орієнтації волокон паралельно поверхні тертя і перпендикулярно вектору швидкості, а орієнтація шарів волокон – паралельно вектору швидкості та паралельно або перпендикулярно поверхні тертя.

6. Виявлено, що розподіли щільностей ймовірностей висот вершин вихідної металевої поверхні та поверхні, що утворюється у процесі тертя та зношування орієнтованих карбопластиків значно віддалені від гавсівського розподілу, а більш наближені до граничного релеевського розподілу. При орієнтації шарів і волокон композиту відносно спряженої металевої поверхні та вектору швидкості на початку тертя спостерігається збільшення ймовірностей появи високих піків, а розподіл висот вершин ще більше, ніж для вихідної поверхні, віддаляється від гавсівського розподілу і при тривалому випробуванні відбуваються значні коливання цього розподілу відносно вихідного. А при перпендикулярній орієнтації шарів і волокон композиту відносно спряженої поверхні та вектору швидкості спостерігається зміщення розподілу щільності ймовірностей висот вершин мікронерівностей до гавсівського на початку випробувань, а надалі спостерігаються незначні коливання розподілу. Зростання температури металевої

поверхні не змінює цих закономірностей. Для розподілу середніх кривин у вершинах мікронерівностей металевої спряженої поверхні під час тертя та зношування орієнтованого карбопластика спостерігається загальна закономірність: на початку випробувань середні кривини зростають, а потім розподіл кривин поступово наближається до вихідної металевої поверхні.

7. Встановлено, що суттєвими характеристиками тертя та зношування пари «полімерний композит (зі структурованою дисперсною фазою) – метал» є часовий ефект післядії та ефект динамічного контакту.

Сіренко Г.О. – заслужений діяч науки і техніки України, академік АТНУ, професор, доктор технічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії;

Солтис Л.М. – член-кореспондент АТНУ, кандидат хімічних наук, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] J.P. Giltrow, J.D. Lancaster, Friction and wear of Polymers Reinforced with Carbon Fibres, Nature 214, 5093, 1106 (1967).
- [2] T. Tsukizoe, N. Ohmae, Wear mechanism of unidirectionally oriented fiber-reinforced plastics, Proc. Intern. Conf. on Wear of Materials (St. Luuis: Amer Soc. Mech. Eng., 1977).
- [3] Tadasu Tsukizoe, Nobuo Ohmae, Friction and wear performance of Unidsrectionally Oriented Class, Carbon, Aramid and Stainless Steel Fiber-Reinforced Plastics, Frict. and Wear Polym. Compos. (Amsterdam, 1986).
- [4] T. Tsukizoe, N. Ohmae, Tribo- mechanics of carbon-fiber reinforced plastics, Industrial Lubrication and Tribology, 28 (1), 19 (1976).
- [5] Z. Eliezer, V. D. Kxanna, M.F Amateau, Wear 51 (3), 169 (1978).
- [6] J. Metals and Mater, 2 (5), 285 (1968).
- [7] Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, Л.М. Солтис, Ю.Д. Пахомов, Математичні методи в хімії і біології, 1 (2), 55 (2013).
- [8] Л.М. Солтис, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія, XI, 95 (2011).
- [9] Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Л.Я. Мідак, О.С. Дробот, Проблеми трибології 2, 63 (2004).
- [10] Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, В.П. Свідерський, О.С. Дробот, Л.В. Караванович, Фізика і хімія твердого тіла, 6 (2), 317 (2005).
- [11] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк, Фізика і хімія твердого тіла, 16 (4), 734 (2015).
- [12] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк, А.В. Луцась, Фізика і хімія твердого тіла, 16 (2), 360 (2015).
- [13] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, І.В. Сулима, Фізика і хімія твердого тіла, 15 (4), 822 (2014).
- [14] Н.Ф. Семенюк, Г.А. Сіренко, Трение и износ, 1 (3), 465 (1980).
- [15] Н.Ф. Семенюк, Г.А. Сіренко, Трение и износ, 1 (5), 815 (1980).
- [16] М.Ф. Семенюк, Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 12 (1), 200 (2011).
- [17] М.Ф. Семенюк, Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (IX), 62 (2010).
- [18] Н.Ф. Семенюк, Трение и износ, 7 (6), 1017 (1986).
- [19] Н.Ф. Семенюк, Трение и износ, 7 (5), 830 (1986).
- [20] Н.Ф. Семенюк, Трение и износ, 7 (1), 85 (1986).
- [21] Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (X), 123 (2010).
- [22] Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 11 (4), 914 (2010).
- [23] Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 11 (3), 768 (2010).
- [24] А.П. Хусу, Ю.Р. Витгенберг, В.А. Пальмов, Шероховатость поверхностей. Теоретико-вероятностный подход (Наука, Москва, 1975).
- [25] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 11 (2), 423 (2010).
- [26] М.И. Ядренко, Спектральная теория случайных полей (Вища шк., Киев, 1980).
- [27] М.С. Лонге-Хиггинс, Статистическая геометрия случайных поверхностей (Мир, Москва, 1964).
- [28] Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Ф. Семенюк, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (XII), 133 (2011).
- [29] М.Ф. Семенюк, Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 12 (3), 795 (2011).

- [30] М.Ф. Семенюк, Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (IX), 62 (2010).
- [31] Н.Ф. Семенюк, Г.А. Сиренко, Трение и износ, 1 (6), 1010 (1980).
- [32] Г.О. Сіренко, Створення антифрикційних матеріалів на основі порошків термоотривких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. ... докт. техн. наук (Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, Київ, 1997).
- [33] Г.А. Сиренко, А.А. Кутьков, В.П. Свидерский, О механизме трения полиамидов при смазке полиорганосилоксанами: Применение синтетических материалов (Картя Молдовеняске, Кишинеу, 1975).

H.O. Sirenko, L.M. Soltys

The Dependence of Aftereffects and Contact of Rough Surfaces Composite – Metal from Orientation Factors of Dispersed Phase of Polymer Matrix

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine
Tel. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53, e-mail: orijant@gmail.com*

Results of researches of influence orientation effects on the friction properties of carbon-plastics and wear mechanism of unidirectional carbon-plastics have been brought in a work. The optimal structure of carbon-plastics and fiber orientation layers in it relative to the surface friction and sliding direction have been provided. The influence of schemes reinforcing by fibrous carbon materials of polymer composites and schemes contacting of samples composites with the surface of metal counterface on the intensity of wear of friction pair and on the changing of microroughness parameters of metal surface have been researched. It has been shown that the topography of metal counterface surface changes in friction carbon plastics with oriented fibers, but the allocation of heights and curvatures of microroughness peaks of friction surface far removed from the Gaussian allocation and close to Rayleigh allocation.

Key words: carbon fibers, the intensity of wear, composite polymer material, reinforcing of layered composites schemes, roughness, isotropic surface, friction, spectral density, metal counterface, curvature of surface, aftereffect, effect of contact.

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 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, journal.pcass@gmail.com

Факс: (0342)53-15-74 тел.:(0342)59-60-82

Статті повинні бути виконані згідно наступних правил:

На першій сторінці слід вказати:

1. Коди PACS або УДК.
2. Ініціали та прізвище (а) автора (ів).
3. Назва статті.
4. Установа, де виконано роботу (повна поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.

Анотація: об'єм – до 200 слів; пишеться українською і англійською мовами. Перед текстом резюме відповідною мовою вказуються: прізвища та ініціали всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів).

Основні критерії якості анотації англійською мовою до україномовних статей

Анотації повинні бути:

1. Інформативними (не містити загальних слів).
2. Оригінальними (не бути калькою україномовної анотації).
3. Змістовними (відображати основний зміст статті і результати досліджень).

4. Структуровані (слідувати логіці опису результатів у статті).
5. «Англомовними» (написані якісною англійською мовою).
6. Компактними (укладатися в об'єм від 100 до 250 слів).

Ключові слова (українською та англійською мовами): їх кількість не повинна перевищувати десяти одиниць. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох-трьох слів.

Текст: набирати шрифтом Times New Roman 12 кеглем через два інтервали на папері формату А4 (всі поля: зверху, знизу, зліва і справа – по 2 см). Назва статті (16 кегль), а також заголовки підрозділів (11 кегль) відзначаються напівжирним шрифтом. У назві статті не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих. Всі одиниці вимірювання повинні бути у Міжнародній системі одиниць (СІ). Текст набирати в одну колонку.

Рівняння: необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor. Необхідно давати визначення величин, що з'являються в тексті вперше.

Таблиці: повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Використання символів псевдографіки для оформлення таблиць не дозволяється.

Рисунки: шириною до 8 см або до 16 см кожен подаються на окремому аркуші. На зворотній стороні вказати номер рисунка, прізвище першого автора та підпис до рисунка (скорочено). Товщина осі на графіках повинна складати 0,5 pt, товщина кривої – 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та шкали – 10 pt при вказаних вище розмірах рисунка.

Підписи до малюнків і таблиць: друкуються у рукописі після літературних посилань на окремому аркуші через два інтервали 10 кеглем.

Ілюстрації: приймаються до друку тільки високоякісні. Підписи і символи повинні бути вдруковані. Не приймаються до друку негативи, слайди.

Фотографії: повинні надаватися у вигляді оригінальних відбитків.

Посилання на літературу: повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті.

Для посилань використовуються наступні формати:

Книги: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва книги (Видавництво, місто, рік видання).

Приклад:

- [1]. И.М. Цидилковский, Электроны и дырки в полупроводниках (Наука, Москва, 1972).

Журнали: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва журналу (використовуються аббревіатури тільки для відомих журналів), номер тому (номер випуску в дужках), номер початкової сторінки (рік видання в дужках).

Приклад:

- [2]. N. Blutzer, A.S. Jensen, Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

Матеріали конференцій: Автор(и) (ініціали, потім прізвища), Назва конференції (видавництво, місто, рік), номер сторінки.

Приклад:

- [3]. O. Sokolov, XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (Vyshha shkola, Lviv, 2013), p. 120.

Література повинна подаватись на мові оригіналу та транслітеровано латиницею окремим файлом!!!

До рукопису додаються:

1. **Угода про передачу авторських прав.**
2. **Рекомендація** до друку одного з членів редакційної колегії журналу або перелік можливих рецензентів з їхньою адресою.
3. **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 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, journal.pcass@gmail.com

Fax: +38 (0342) 53-15-74

Tel.: (0342) 59-60-82

Authors may be receive necessary number of journal at the indicated address.

Articles should be supplemented with:***At the first page must be write:***

1. PACS or Universal Decimal Classification code. Several comma separated codes are allowed.
2. Title of the paper and name(s) of the author(s).
3. Name of affiliated institution, full address, telephone and fax numbers, email addresses (if available).

Abstract: up to 200 words in English and Ukrainian. Before the beginning of the abstract text, one should indicate the paper title, surnames and initials of the all authors in the same language.

Keywords: their amount must not exceed ten word units. In the specific cases it is acceptable to

use two or three word terms. These words must be placed under the abstract and written in the same language.

Text should be printed double spaced on white paper (A4 format; margin: top, bottom, left, and right– 20 mm) with a 12 point font (Times New Roman). Titles of the paper (16 pt) and chapters (11 pt) should be typed with bold capitals. It is impossible to make cuttings at the title. All unit of measure may be write at the System International of Units. Text may be write on one column.

Equations should be entered using MS Equation Editor. Papers with handwritten equations are not accepted. Notations should be defined when first appearing in the text.

Tables should be submitted on separate pages in the format of appropriate table processors (see above). Use of pseudographic characters is not allowed.

Figures: each figure should be printed on a separate page of the manuscript. Measurement units should be indicated after a comma (not in parentheses). On the back side, write with a pencil the paper title, author(s) name(s) and figure number, and mark the top side with an arrow. The axis lines thick may be 0,5 pt on figures, lines thick – 1,0 pt. Figures may be very quality, size of letters – 10 pt at the indicated of beginning sizes of figures.

Captions for figures and tables should be printed doublespaced on the separate page.

Illustrations: start for printing only high-quality. The signatures and figures should be printed. The negative images, and slides do not start.

Photographs should be submitted as original prints.

References numbered in order of their appearance in the text.

The format for references is as follows:

Books: Author(s) (initials, then last names), Book title. (Publishers, city and year of publishing at the brackets).

Example:

[1]. I.M. Tsydilkovskiy, Electorns and halls at the semiconductors. (Nauka, Moskow, 1972).

Journals: Author(s) (initials, then last names). Journal name (use abbreviated names only for wellknown journals), volume (and issue numbers at the brackets), page numbers (year of publishing at the brackets).

Example:

[2]. N. Blutzer and A.S. Jensen, Opt. Eng. 26(3), 241 (1987).

References must be submitted in the original language and transliteration in Roman script!!!

On the paper added:

1. **Authors Agreement.**
2. **The recommendation** for printing of one of the members of Editorial Board or list of possible reviewers with their address.
3. **Experts report:** a deduction of a commission of experts about an opportunity of the unclosed publication of the given paper (for authors from post-SU countries). At absence of an experts' report the responsibility carry of the authors.
4. **Information about authors:** first and second name of every authors, scientific degree and scientific rank of each of the authors, post address and E-mail. Please, specify the address for correspondence.

Subscription index: 22938

Subscription on the journal is available at any postal-telegraph office in Ukraine or at the Editorial Board of PCSS.

Замовляйте наш журнал на 2016 рік!

Ф. СП-1

Державний комітет зв'язку та інформатизації України

АБОНЕМЕНТ На _____ журнал 22938
 „Фізика і хімія твердого тіла” (індекс видання)

(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
	перeadресування	_____грн.____коп.	

На 200 рік по місяцях											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Куди: _____

поштовий індекс _____ місто/село _____
 код вулиці _____ область _____
 буд. _____ корп. _____ кв. _____ район _____
 вулиця _____

прізвище, ініціали

Перевірте правильність оформлення передплати!

На абонементі повинен бути проставлений відтиск касового апарата. При оформленні передплати (переадресування) без касового апарата на абонементі проставляється відтиск календарного штампеля відділення зв'язку. У цьому разі передплатнику видається абонемент з квитанцією про оплату вартості передплати (переадресування).

Передплатник із сплачених ним коштів за передплату доручає Розповсюджувачу сплатити Видавцю суму в розмірі видавничої вартості передплаченого видання на умовах і в строки, визначені Розповсюджувачем.

/підпис передплатника (фізичної особи або керівника юридичної установи, завірений печаткою)/

Всеукраїнський науковий журнал
ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Ukrainian Scientific Journal
PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

Том 17, № 2
Volume 17, № 2

Відповідальні за випуск:

фізико-математичні науки:
доктор фізико-математичних наук, професор **Рувінський М.А.**
хімічні науки:
доктор хімічних наук, професор **Томашик В.М.**
технічні науки:
доктор технічних наук, професор **Ащеулов А.А.**

Комп'ютерна верстка

Юрчишин Л.Д., Соколов О.Л.

Підписано до друку 15.06.2016 р. Формат 60×84/8.
Гарн. Times New Roman. Умовн. друк. аркушів 8,75
Тираж 100 екземплярів.

Друк: підприємство Голіней О.М.
вул. Галицька, 128, м. Івано-Франківськ, 76008
Тел. +38(0342) 58-04-32