

ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ

- процессы структурообразования;
- структурно-фазовые превращения;
- электронные процессы;
- стимулированные процессы;
- нанотехнологии;
- наноматериалы.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель: Кожамкулов Т.А. (академик НАН РК)

Зам. председателя:

Давлетов А.Е. – декан физико-технического факультета

Лаврищев О.А. – директор НИИЭТФ

Габдуллин М.Т. – директор ННЛОТ

Члены Оргкомитета:

Яр-Мухамедова Г.Ш. – зав. КФТТиНФ,

Архипов Ю.В., зав. КФПиКФ,

Болегенова С.А., зав. КТФиТФ,

Абишев М.Е., зав. КТФиЯФ,

Аскарова А.С., (д.ф.-м.н., проф, КТФиТФ)

Дробышев А.С., (д.ф.-м.н., проф, КТФиТФ)

Приходько О.Ю., (д.ф.-м.н., проф, КФТТиНФ)

Алиев Б.А., (д.ф.-м.н., проф. КФТТиНФ),

Жанабаев З.Ж., (д.ф.-м.н., проф. КФТТиНФ),

Ильин А.М., (д.ф.-м.н., проф. КФТТиНФ),

Максимова С.Я., (к.ф.-м.н., и.о. проф. КФТТиНФ),

Буранбаев М.Ж., (доц. КФТТиНФ),

Таурбаев Т.И., (к.ф.-м.н., проф. КФТТиНФ),

Мухаметкаримов Е.С., (PhD, КФТТиНФ),

Партизан Г., (PhD, КФТТиНФ),

Дюсембаев С.А. (PhD, КФТТиНФ)

Суюндыкова Г.С. (магистр, КФТТиНФ)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель: Рамазанов Т.С. – проректор по научно-инновационной деятельности КазНУ

Зам. председателя: Алиев Б.А., Приходько О.Ю.

Члены комитета:

Гари Билл (Центр нанофазных исследований, США),
Ксин Джинг (Институт материаловедения, Зиген,
Германия),

Рамос М. (Мадрид, Испания),

Теруков Е.И. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Россия),

Цэндин К.Д. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Россия),

Сазонов А.Ю. (университет Торонто, Канада),

Тимошенко В.Ю. (МГУ, Россия),

Комаров Ф.Ф. (БГУ, Беларусь),

Стрежемечный М. (ФТИ, Харьков, Украина),

Зайкин Ю.А. (Petro Veam, Inc., USA),

Коробова Н.Е. (МИЭТ, Россия),

Мукашев Б.Н. (ФТИ),

Мансуров З.А. (ген. директор Института проблем
горения),

Кадыржанов К.К. (ЕНУ им. Гумилева),

Шункеев К.Ш. (АРГУ им. Жубанова),

Кумексов С.Е. (КазНТУ им. Сатпаева),

Купчишин А.И. (КазНПУ им. Абая),

Бактыбеков К.С. (НЦКИТ),

Тажибаева И.Л. (НЯЦ),

Кокетай Т.А. (КарГУ им. Букетова),

Мансуров Б.З. (Центр инновационных технологий,
ИПГ).

Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов: сборник трудов III Международной научной конференции. – Издательство «Қазақ университеті», 2016. – 181 с.

ISBN

Сборник включает доклады, представленные на IV Международной научной конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов» (Алматы, 10-12 октября 2016 года).

Материалы сборника могут быть полезны широкому кругу научных работников, преподавателей и специалистов, работающих в области физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов а также докторантам, магистрантам и студентам физических, химических и технических факультетов университетов и высших учебных заведений для ознакомления с современным состоянием исследований и разработок.

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА ПО СОЗДАНИЮ «ЗЕЛЁНОЙ», КРЕМНИЕВОЙ ФОТОЭНЕРГЕТИКИ В КАЗАХСТАНЕ

А. А. Бетекбаев^{1,2}, Д. А. Калыгулов¹, Д. М. Скаков³, Б. Н. Мукашев⁴

¹АО «НАК Казатомпром», ²МЭ РК, ³ТОО «МК Казсилкон»,

⁴Физико – технический институт КН МОН РК

Аннотация

Солнце является основным источником энергии на Земле, а солнечная энергетика - поколение возобновляемой энергетики, использующая полупроводниковые фотоэлектрические станции для прямого преобразования солнечной энергии в электрическую, являются одной из наиболее быстроразвивающихся отраслей мировой экономики. На основе Сарыкольского месторождения высокочистого кварца, расположенного в алматинской области, вблизи г Уштобе, АО НАК Казатомпром разработал и реализует совместно с научно-техническими центрами Франции, США и Голландии проект KAZPV. Целью проекта является организация промышленного производства фотоэлектрических станций, элементной базой которых являются кремниевые фотопреобразователи (фэп). Базовый материал - кремний должен производиться по карботермической технологии на предприятии «**Kazsilicon**» в г Уштобе, а выпуск солнечных элементов и сборка панелей на заводах «Astana Solar», в гг Усть – Каменогорске и Астане, соответственно. В соответствии с планом реализации проекта основные производственные мощности должны быть введены в эксплуатацию в 2015 – 2016гг.

1. Введение.

Солнечная энергетика или фотоэнергетика, ФЭ (PV, photovoltaic) - поколение возобновляемой энергетики, которая использует прямое преобразование солнечной энергии в электрическую, является одной из наиболее быстроразвивающихся отраслей мировой экономики. Потенциал роста ФЭ и альтернативной энергетики, в целом, обусловлен такими глобальными факторами, как ограниченность углеводородных, ископаемых источников энергии (торфа, угля нефти и газа) и экологическими последствиями их использования [1-3]. Эти факторы вызывают устойчивое увеличение стоимости углеводородной энергетики, с использованием которой производится около 80% электроэнергии. Следует отметить также, что ФЭ имеет ряд уникальных преимуществ: энергия солнца, практически неисчерпаема, а процесс ее преобразования в электрическую энергию оказывает относительно небольшое воздействие на окружающую среду, поэтому «солнечное электричество» может стать альтернативой органическим видам топлива, запасы которых стремительно уменьшаются. Существующих запасов угля хватит на ближайшие 50-100 лет, а солнечной энергии еще на 2-3 миллиарда лет. Солнце – это основной источник энергии и жизни на Земле, а образование запасов торфа, угля нефти, газа также происходило с использованием энергии Солнца. В настоящее время человечество потребляет лишь одну десятитысячную часть той энергии, которую Солнце направляет к Земле, поэтому будущее земной энергетики связано с увеличением доли использования экологически чистой и неиссякаемой энергии Солнца. Такое увеличение

может обеспечить широкомасштабное развитие ФЭ, обеспечившее освоение космического пространства. Основой ФЭ являются солнечные, фотоэлектрические, модульные установки, позволяющие создавать генерирующие мощности практически любого желаемого размера и мощности. Они могут быть подключенными к электросети общего пользования (on-grid или grid-connected) или быть автономными (off-grid). ФЭ создала «зеленый» сектор промышленности, дающий важный стимул для развития национальных экономик и создания новых рабочих мест.

Фотоэлектрический сектор солнечной энергетики является наиболее активно растущим из всех типов возобновляемой энергии, показывая ежегодные темпы прироста мощностей на уровне 40%. На начало 2010 года мощности фотоэлектрической солнечной энергетики в глобальном масштабе составили 23 ГВт, увеличившись более, чем на 7 ГВт по сравнению с началом 2009 года, 68% которых введено в государствах Европейского союза. По прогнозам ряда европейских экспертов, суммарные мощности ФЭ к 2020 году должны превысить 100 ГВт [1-3]. Более 80% фотоэлектрических станций производится на основе кремния, что является как следствием значительных запасов кварца для производства кремния, так и высокой степенью разработанности кремниевых технологий, успешно использующихся в микроэлектронике.

2. Металлургический кремний

Металлургический кремний (МК) является исходным материалом для получения полупроводникового кремния, как для ФЭ, так и для электроники в целом. Промышленное производство МК осуществляется путем восстановления кварца углеродом и достаточно хорошо отлажено. В Казахстане имеется ряд кварцевых месторождений, однако по содержанию трудно удаляемых примесей, наиболее подходящим для ФЭ является Сарыкольское месторождение кварца (рис. 1) [4]. Это месторождение по праву считается одним из лучших в мире, т.к., например, содержание бора в этом кварце почти на порядок меньше, чем в МК. Для получения МК на отечественном предприятии



Рисунок 1 - Сарыкольское месторождение кварца

Казсилекон («KazSilicon») используется высокочистый кварц Сарыкольского месторождения (рис. 1) и электродуговая печь производства КНР (рис. 2, 3).



Рисунок 2 - Metallургическая печь «KazSilicon»



Рисунок 3 - Процесс слива МК на «KazSilicon»

Данные по расходу исходных материалов (кварца и восстановителей) в производстве МК с использованием этой печи приведены в [4]. В целом, за исключением электроэнергии, эти показатели практически соответствуют данным, используемым в производстве МК, канадской компанией Bécancour Silicon Inc., расположенной в Квебеке и производящей около 48000 тонн МК в год [4]. Канадская компания для получения 1 т МК использует 2.5 т кварца, 1.1 т кокса и 1.5 т древесной стружки, а также расходует 10-11 МВт/час электроэнергии. При проведении процесса получения МК в печь загружают смесь, которая состоит из чистых сортов кварца и восстановителя, в виде древесного угля или кокса. К химическому составу исходного сырья для получения МК предъявляются высокие требования, поскольку увеличение содержания примесей в МК существенно увеличивает стоимость полученного очищенного МК или ОМК (UMG) материала, используемого для получения полупроводникового кремния [2,4]. В соответствии с распределением температуры, объём печи разделяется на следующие горячие зоны: нижнюю, с температурой от 1900 до 2100°C и верхнюю зону, температура в которой ~ 1900°C. Жидкий кремний образуется в нижней зоне, а реакция: $2\text{SiO}_2(\text{т}) + 3\text{C}(\text{т}) \rightarrow \text{Si}(\text{ж}) + \text{SiO}(\text{г}) + 3\text{CO}(\text{г})$ является основной реакцией карботермического процесса. Поступившие в верхнюю зону из нижней зоны $\text{SiO}(\text{г})$ и $\text{CO}(\text{г})$ взаимодействуют с углеродом и, следовательно, $\text{SiC}(\text{т})$ совместно с $\text{Si}(\text{ж})$ образуют в матрице $\text{SiO}_2(\text{т,ж})$ благоприятные условия для увеличения эффективности процесса образования кремния. Получаемый таким образом металлургический кремний содержит 98-99% Si и 1-2 % Fe, Al, B, P, Ca, Cu, Cr, Mg, Mn, Ni, Ti, V, Zr и др. Кварц, используемый для плавки металлургического кремния, поступает в виде кусков размером 20—80 мм, которые должны обладать определенной механической прочностью. Механическая прочность зависит от содержания примесей в сырье, которое должно иметь определенный гранулометрический состав и содержать минимальное количество примесей. В нем должно содержаться не менее 98 % кремнезема (SiO_2) и не более 0,4 % - Fe_2O_3 , 0,6 % - Al_2O_3 , 0,25 % - CaO. Это означает, что кварцевые месторождения должны соответствовать этим требованиям. Углеродистые материалы, применяемые в качестве восстановителя при выплавке кремния, должны обладать высокой реакционной способностью, достаточной механической прочностью, высоким электросопротивлением и содержать минимальное количество примесей. Опыт промышленного производства металлургического кремния показывает, что этими качествами обладают древесный уголь, нефтяной кокс, некоторые сорта малозольного каменного угля и древесная щепа. Как правило используется оптимальный состав, удовлетворяющий требованиям используемой технологии.

3. Проект KazPV: вертикально – интегрированное производство панелей солнечных элементов.

На рис. 4 приведена иллюстрация этапов реализации проекта KazPV по производству МК и очистки МК до «солнечного» качества (**Уштобе**), а также получения солнечных элементов, панелей солнечных элементов (**Усть - каменогорск, Астана**) и создания солнечных электростанций (рис. 5). На основе фотоэлектрических модулей, изготовленных по проекту KazPV, построено несколько солнечных электростанций (СЭС) общей мощностью более 1 МВт: в г. Астана СЭС мощностью 250 кВт на предприятии ТОО «Astana Solar», в Кызылординской области три СЭС на предприятии ТОО «СКЗ-У» мощностью 418,5 кВт, на руднике «Ирколь» мощностью 90 кВт и на ремонтно-производственной базе ТОО «Уранэнерго» мощностью 250 кВт. В Восточно-Казахстанской области две СЭС мощностью по 8 кВт на базе отдыха Сибины и в детском оздоровительном лагере им. А. Матросова, а также СЭС мощностью 30 кВт на руднике «Семизбай» в Акмолинской области. Некоторые из выше перечисленных станций показаны на рис. 5

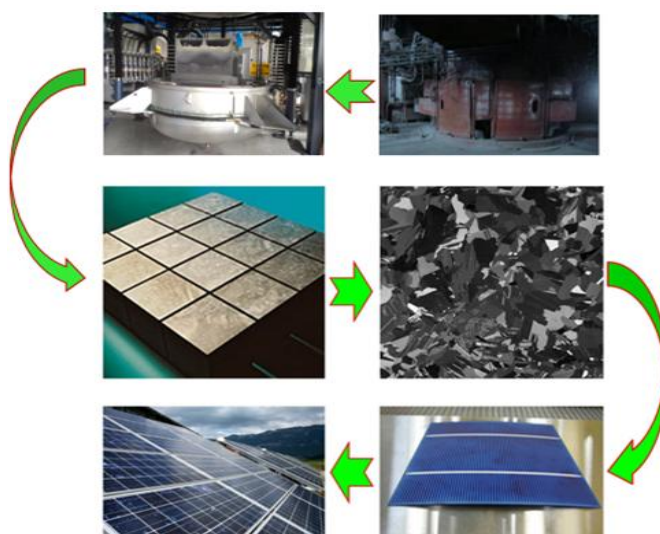


Рисунок 4 - Этапы реализации производств от получения МК до создания панелей солнечных элементов



Рисунок 5 - Фотоэлектрические станции в Казахстане (пояснения в тексте)

В дальнейшем, целесообразно планировать, как создание автономных фотоэлектрических станций в местах, не имеющих доступа к централизованному обеспечению электроэнергией, так и с целью увеличения надёжности и безопасности гидро – и атомных энергетических станций создание комплексных станций, включающих гидро – и солнечные, атомные и солнечные станции. Для этого необходимо снижать стоимость фотоэлектричества, т.е. в первую очередь материалов и технологий получения солнечных элементов.

1. Global Market Outlook, 2013-2017, EPIA, 2012. Implementation Plan for the Strategic Research Agenda of the European Photovoltaic Technology Platform, European Communities.
2. M. Johnston, M.Barati, Distribution of impurity elements in slag–silicon equilibria for oxidative refining of metallurgical silicon for solar cell applications, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010), pp. 2085–2090.
3. E. Weber, 20 Years of Progress in Understanding the Role of Defects in PV Silicon, Including Recent Applications to UMG Silicon, in: *Proceedings of 20th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes*, 2010, August 1-4, Breckenridge, Colorado, USA;
4. Б.Н. Мукашев, А.А. Бетекбаев, Д.А. Калыгулов, И. Пеллегрин, Д.М. Скаков, Т.С. Турмагамбетов, Проект KazPV: вертикально-интегрированное производство фотоэнергетических систем в Казахстане, Доклады НАН РК, № 6, 2013г, стр. 5-19.
5. А.А. Бетекбаев, Б.Н. Мукашев, Л.Пеллисер, Ф. Лай, Г. Фортин, Л. Бунас, Д.М. Скаков, А.А. Павлов, Оптимизация уровня легирования кремния «солнечного» качества для повышения пригодного объёма слитков и КПД солнечных элементов, Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники, 2015, т.18, №2, стр.103-109.
6. Kentaro Kutsukake, Motoko Deura, Yutaka Ohno, and Ichiro Yonenaga, Defect engineering of multicrystalline and mono – like silicon for solar cells: characterization and control of grain boundaries and dislocations Technology, in: *Proceedings of 25th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes*, 2015, pp. 71-76, Breckenridge, Colorado, USA.

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК МАТЕРИАЛА ФАЗОВОЙ ПАМЯТИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

А.А. Шерченков¹, С.А. Козюхин², А.В. Бабич¹, А.О. Якубов¹, П.И. Лазаренко¹,
С.П. Тимошенко¹, Н.Е. Коробова¹

¹ *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Москва, Россия*

² *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии, Москва, Россия*

В последнее время рынок энергонезависимых запоминающих устройств динамично развивается. Наибольшую его долю занимает флэш-память, которая находит широкое применение в устройствах массового потребления: цифровых фото- и видеокамерах, мобильных телефонах, плеерах и т. д.

Однако, такая память обладает рядом недостатков. Относительно небольшое количество циклов записи и стирания (от 10^4 до 10^5) привело к тому, что потребители, интенсивно использующие данный тип запоминающих устройств, столкнулись с проблемой потери информации. Низкая скорость обработки данных существенно ограничивает возможности ее использования, например, в качестве оперативной памяти, а невысокая радиационная стойкость - в космической и военной отраслях. Наконец, к настоящему времени флэш-технология практически подошла к физическому пределу уменьшения размера ячеек памяти, что препятствует дальнейшему увеличению плотности записываемой информации.

В связи с вышесказанным необходима разработка устройств энергонезависимой памяти нового поколения. Одним из наиболее перспективных видов запоминающих устройств в настоящее время считается фазовая память, которая по ряду показателей либо уже превосходит, либо в перспективе может превзойти существующие и разрабатываемые виды памяти. Более того, она претендует на то, чтобы стать универсальной памятью, сочетающей в себе достоинства энергонезависимой и быстродействующей динамической памяти, обладающей к тому же повышенной радиационной стойкостью.

Однако, несмотря на все достоинства, электрическая фазовая память не стала широко распространенной. Связано это с тем, что совершенствование технологии затруднено наличием специфических требований к материалам фазовой памяти. Например, с одной стороны, материал должен обладать низкой температурой кристаллизации аморфной фазы для обеспечения быстрого (порядка наносекунд) переключения во время операция стирания. А с другой стороны, высокой температурой кристаллизации для обеспечения высокой стабильности аморфной фазы при комнатной температуре и, следовательно, большой длительности хранения информации (в течение не менее 10 лет).

Поэтому лишь ограниченный круг материалов пригоден для устройств фазовой памяти, в частности, это халькогенидные полупроводники и наиболее перспективный среди них состав $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225).

Одна из задач технологии фазовой памяти связана с необходимостью повышения скорости обработки данных, до уровня, сравнимого с оперативной памятью. Время записи в устройствах фазовой памяти в настоящее время оценивается в 100 нс [1], в то время как в оперативной памяти (Random Access Memory (RAM)) оно составляет ~10-50 нс [2].

Три операции могут определять скорость обработки данных в устройствах фазовой памяти: операция считывания (READ), операция записи (RESET) – это переход материала из низкоомного кристаллического в высокоомное аморфное состояние, и операция стирания (SET) – это переход из высокоомного аморфного в низкоомное кристаллическое состояние.

Время операции считывания определяется схематическими возможностями и составляет ~1-10 нс. Кинетика кристаллизации значительно, как минимум на порядок медленнее, чем формирование аморфного состояния [2]. Таким образом, именно процесс кристаллизации, т.е. операция SET, определяет достижимую скорость обработки данных в устройствах фазовой памяти. Поэтому исследование термических свойств материалов фазовой памяти, процесса, механизма и кинетики их кристаллизации имеет важное практическое значение для отработки технологии фазовой памяти.

В связи с вышесказанным, целью данной работы являлось изучение кинетики кристаллизации в тонких пленках на основе соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Тонкие пленки GST225 формировались с помощью вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного материала. Давление в рабочей камере во время осаждения составляло 10^{-4} Па, а температура подложки не превышала 50°C.

Структура синтезированного материала и осажденных тонких пленок исследовалась с помощью рентгенофазового анализа (РФА, D8 Advance и Rigaku). Состав тонких пленок определялся с помощью Резерфордского обратного рассеяния (РОР) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием энергодисперсионного спектрометра (растровый электронный микроскоп JOELJSM 7001F с энергодисперсионной приставкой для элементного анализа InkaOxford).

Атомно-силовая микроскопия (NT-MDTSolverPro) применялась для исследования особенностей морфологии поверхности тонких пленок.

Для изучения кинетики кристаллизации использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC-50, Shimadzu). Измерения проводились в неизотермических условиях при 8 различных скоростях нагрева (от 5 до 90°C/мин). Кроме того, были проведены измерения температурных зависимостей удельного сопротивления

тонких пленок GST225 с различными скоростями нагрева (1, 3, 5, 10, 20 °C/ мин) на разработанном программно-аппаратном комплексе, состоящем из термостоллика HFS600E-PB4 фирмы Linkam и пикоамперметра Keithley 6485. Для проведения исследований электрофизических характеристик тонких пленок были изготовлены планарные образцы, которые представляли собой окисленную кремниевую подложку со сформированными на ее поверхности вольфрамовыми электродами. Поверх межэлектродного зазора наносилась тонкая пленка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ методом вакуумно-термического испарения. Контроль геометрических параметров электродов проводился на оптическом микроскопе (Carl Zeiss Axiovert 40 MAC), растровом электронном микроскопе (Carl Zeiss NVision 40) и атомно-силовом микроскопе (ACM NT-MDT SolverPro). Толщины исследуемых пленок находилась в диапазоне от 60 до 90 нм.

Исследование химического состава показало, что составы осажденных слоев близки к составам испаряемых синтезированных материалов.

Согласно рентгенофазовому анализу исходный синтезированный материал представлял собой тригональную модификацию GST225. Осажденные пленки являлись аморфными. Отжиг пленок при температуре выше 150°C сопровождается кристаллизацией с образованием кубической и тригональной модификаций GST225.

На ДСК сканах исходных тонких пленок наблюдается целый ряд тепловых эффектов (рисунок 1). Экзотермический пик в диапазоне 130-190°C обусловлен кристаллизацией аморфной фазы, что согласуется с данными РФА.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости удельного сопротивления, измеренные при различных скоростях нагрева. В диапазоне от комнатной температуры до 130 °C для всех кривых наблюдаются экспоненциальные температурные зависимости, что свидетельствует об активационном характере проводимости в аморфном состоянии. Энергии активации проводимости тонких пленок были оценены по тангенсу угла наклона в аррениусовских координатах $\ln\sigma$ от $1/kT$ с использованием метода наименьших квадратов. ($E_a = 0.29$ эВ для всех пленок).

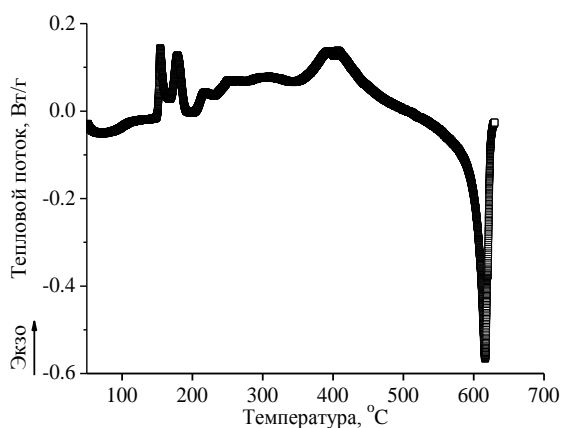


Рисунок 1 - ДСК исходных тонких пленок GST225

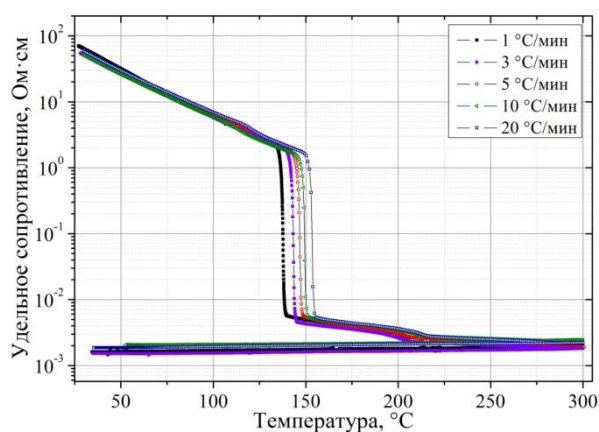


Рисунок 2 - Температурные зависимости удельного сопротивления для разных скоростей нагрева

Как видно из графика в диапазоне температур от 130 до 160 °C и от 180 до 220 °C наблюдалось резкое падение удельного сопротивления. С учетом данных РФА и ДСК можно сделать вывод, что первый и второй перепады удельного сопротивления обусловлены фазовыми переходами из аморфного состояния в метастабильную кубическую структуру типа NaCl, а затем в стабильную гексагональную фазу соответственно.

Сдвиг резких перепадов сопротивления и, следовательно, сдвиг фазового перехода в сторону высоких температур с увеличением скорости нагрева коррелирует с данными ДСК.

Для исследования кинетики кристаллизации тонких пленок была использована разработанная нами методика, которая включает одновременное применение изоконверсионных безмодельных и модельных методов [3]. В данном случае применялся безмодельный метод Озавы-Флинна-Уолла [4,5] и модельный метод Коатса – Редферна [6]. Такое совместное использование безмодельного и модельного методов позволило оценить энергию активации и предэкспоненциальный множитель в зависимости от степени преобразования и найти модель реакции. Согласно полученным результатам наиболее адекватно описывают процесс кристаллизации тонких пленок GST225 модели реакций второго и третьего порядка.

Впервые данная методика была применена не только для анализа ДСК данных, но и результатов измерения удельного сопротивления тонких пленок при различных скоростях нагрева.

По результатам ДСК измерений и измерений удельного сопротивления тонких пленок при различных скоростях нагрева были найдены температурные зависимости степени преобразования (рисунок 3). Все полученные кривые имеют S-образный вид, что связано с характером процесса кристаллизации. Вид кривых указывает на то, что кристаллизация GST – комплексный процесс и описывается не одной стадией [7]. Наиболее вероятно двумя стадиями – зародышеобразование и роста кристаллитов.

Начальный участок соответствует индукционному периоду. Это время, необходимое, чтобы зародыш превысил критический размер, после чего вероятность его роста становится больше вероятности диссоциации. Далее следует период ускорения, когда происходит рост зародышей. Понижение скорости начинается, когда растущие кристаллиты соприкасаются. Это обусловлено уменьшением поверхности фронта кристаллизации из-за слияния кристаллитов и поглощением потенциальных центров зародышеобразования.

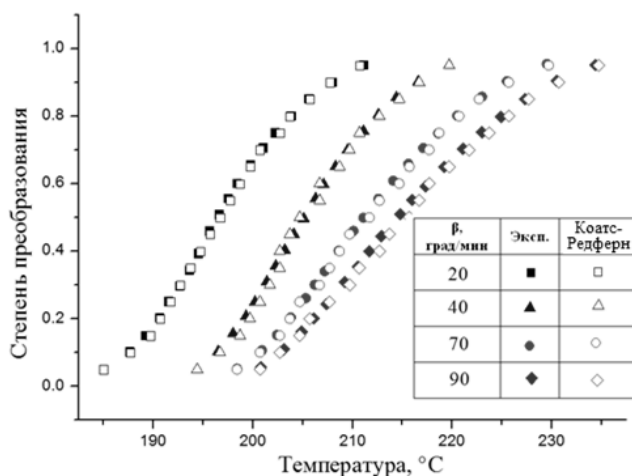


Рисунок 3 - Зависимости степени преобразования от температуры для тонких пленок GST225, полученные с помощью ДСК

Однако значения эффективной энергии активации, оцененные по результатам измерения удельного сопротивления, оказались несколько выше, чем в случае использования метода ДСК. Это может быть связано со сложностью выбора температуры окончания первого фазового перехода из-за его перекрытия со вторым фазовым переходом и требует дальнейшей отработки методики. В связи с этим далее в работе при расчетах использовались только данные, полученные с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.

На рисунке 4 представлена рассчитанная по результатам ДСК измерений зависимость энергии активации кристаллизации от степени преобразования.

Как видно, энергия активации постепенно уменьшается с увеличением степени преобразования. Это согласуется с предположением о том, что общий ход процесса кристаллизации определяется двумя параллельно протекающими процессами – зародышеобразованием и роста кристаллитов. При этом вклад первого процесса постепенно уменьшается, а второго увеличивается. Тогда энергия активации в начальный момент соответствует энергии активации зародышеобразования, а в конечный – роста кристаллитов.

В классической теории зародышеобразования и роста кристаллов разница между энергией активации скорости зародышеобразования и скорости роста кристаллитов соответствует энергетическому барьеру формирования зародыша критического размера [8]. Для исследованных пленок GST225 этот барьер меньше 1 эВ. Такая малая величина указывает на заметную роль гетерогенного зародышеобразования на границах разделов. Такими границами в нашем случае могут быть граница с подложкой и поверхность пленки.

Полученные значения энергии активации кристаллизации, предэкспоненциального множителя и найденная модель процесса кристаллизации далее использовались для оценки возможных времен хранения и обработки данных в ячейке фазовой памяти. Было сделано предположение, что логические «0» и «1» различаются по величине проводимости не менее чем на 1-2 порядка. Это позволило нам оценить степень преобразования α , при которой происходит переход от «0» к «1» и обратно [9]

$$\alpha = (\ln\sigma - \ln\sigma_a) / (\ln\sigma_c - \ln\sigma_a),$$

где σ , σ_a , σ_c – проводимости материала при степени преобразования α , аморфной и кристаллической фаз соответственно

Степень преобразования, при которой происходит переход между логическими «0» и «1» оказалась равной 0,45. После этого были оценены возможные времена обработки и хранения информации в РСМ ячейке как времена кристаллизации при различных температурах (рисунок 5). При этом время кристаллизации рассчитывалось по формуле [10]

$$t = g(\alpha) / [A \exp(-E_a/kT)],$$

где $g(\alpha)$ – найденная модель процесса кристаллизации, A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации кристаллизации.

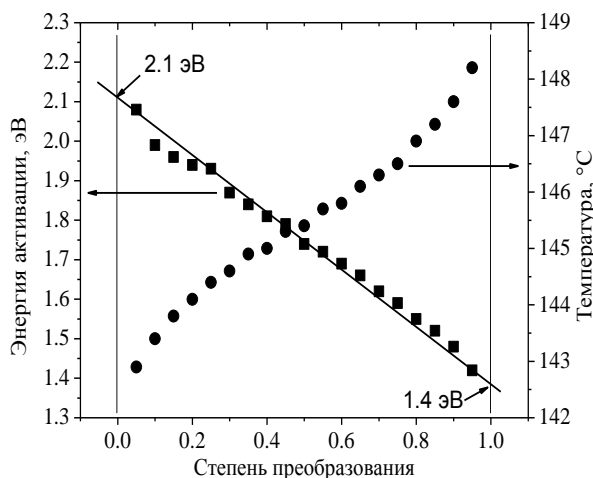


Рисунок 4 - Зависимость энергии активации кристаллизации от степени преобразования для тонких пленок GST225

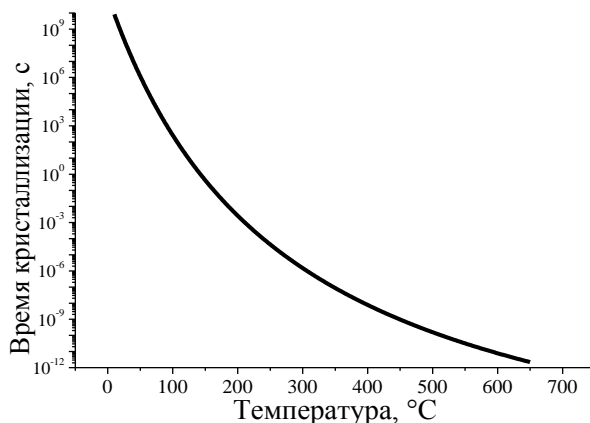


Рисунок 5 - Зависимость времени кристаллизации от температуры для тонких пленок GST225

Из рисунка видно, что время кристаллизации существенно уменьшается с ростом температуры кристаллизации. При температурах кристаллизации более 300 °С время операции SET становится менее 50 нс, что сопоставимо со временем обработки данных в оперативной памяти. С другой стороны, расчет времени кристаллизации при комнатной температуре, т.е. времени хранения информации, показал, что оно превышает 10 лет.

Таким образом, в данной работе была исследована кинетика кристаллизации в тонких пленках на основе соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Полученные данные (эффективная энергия активации, предэкспоненциальный множитель, модель реакции) позволили спрогнозировать время хранения и обработки данных в ячейках фазовой памяти, что дает возможность оптимизировать температурный режим работы фазовой памяти. Показано, что на основе соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ можно добиться времени записи информации, сравнимого со временем записи в оперативной памяти, в то время, как длительность хранения информации превышает 10 лет.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ФЦП, проект № 14.575.21.0096, уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57514X0096).

1. M.H. Kryder After hard drives – what comes next?/ M.H. Kryder, C.S. Kim. // IEEE Transactions on Magnetics.– 2009. – Vol. 45(10). – P.3406-3413.
2. G.W. Burr Phase change memory technology. / G.W. Burr, M.J. Breitwisch, M. Franceschini, D.Garetto, et al. // Journal of Vacuum Science and Technology B. – 2010. – Vol.28(2). – P. 223-262.
3. A.Sherchenkov Estimation of kinetic parameters for the phasechange memory materials by DSC measurements. / A. Sherchenkov, S. Kozyukhin, A. Babich. // J. Therm. Anal.Calorim.– 2014. – Vol.117(3).– P. 1509-1516.
4. J.H. Flynn A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. / J.H. Flynn, L.A. Wall. // Polym. Lett.– 1966. – Vol. 4. – P. 323–328.
5. T. Ozawa A new method of analyzing thermogravimetric data. / T. Ozawa.//Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1965. – Vol. 38(11). – P. 1881–1886.
6. A.W. Coats Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. / A.W. Coats, J.P. Redfern. // Nature.– 1964. –Vol. 201. – P.68-69.
7. Ю.Д. Третьяков Твердофазные реакции.- М.: Химия, 1978. 360 с.
8. S. Privitera Crystal nucleation and growth processes in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. / S. Privitera, C. Bongiorno, E. Rimini, R. Zonca.// Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 84. - N 22. – P. 4448-4450.
9. N. Mehta Studies of crystallization kinetics in a- $\text{Se}_{80-x}\text{Te}_{20}\text{Cd}_x$ and a- $\text{Se}_{80-x}\text{Te}_{20}\text{Ge}_x$ alloys using D.C. conductivity measurements. / N. Mehta, A. Kumar // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2006. – Vol. 83. – P. 669-673.
10. M. Abu El-Oyoun An investigation of the kinetic transformation mechanism of $\text{Ge}_{12.5}\text{Te}_{87.5}$ chalcogenide glass under non-isothermal regime. / M. Abu El-Oyoun. // Journal of Non-Crystalline solids. - 2011. – Vol. 357. – P. 1729-1735.

СПЕКТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОБЪЕКТОВ

С.Е.Кумеков¹, Н.К.Сайтова¹, Е.О.Сыргалиев²

¹Казахский Национальный Исследовательский Технический Университет им. К.И.Сатпаева,
Алматы, Казахстан

²Алматинский Университет Энергетики и Связи, Алматы, Казахстан

В последнее время в связи с достижением новых технологических возможностей получения углеродных, в том числе и графеновых, квантовых точек интенсивно проводятся исследования их различных физических свойств. Исследования этих объектов связаны с перспективами применения из-за уникальной комбинации ряда ключевых

свойств, включающих перестраиваемую фотолюминесценцию, фотостабильность, биологическую совместимость, молекулярные размеры, позволяющие создавать химическое соединение с любой биомолекулой, не ставя под угрозу ее функции. Однако широкому использованию графеновых квантовых точек в настоящее время препятствуют отсутствие управляемых методов синтеза и неоднозначное понимание механизма их фотолюминесцентных свойств.

Недавно [1-4] были обнаружены интересные особенности фотолюминесценции углеродных квантовых точек: широкая бесструктурная полоса в видимой области спектра, полуширина которой, энергия фотона в максимуме полосы и коротковолновый край, зависят от энергии кванта возбуждения. Длинноволновый край полосы не зависит от размеров квантовой точки и от энергии кванта возбуждения. Кинетика затухания люминесценции флуоресцентная.

Ранее аналогичное поведение спектров фотолюминесценции наблюдалось в пленках аморфного гидрогенизированного углерода и природном биополимере – нативном коллагене [5-6]. Температурная зависимость фотолюминесценции в этих объектах обнаружила возникновение антистоксова излучения при высоких температурах.

Обнаруженные особенности фотолюминесценции коллагена в видимой области спектра : бесструктурность полосы фотолюминесценции при высоких и низких температурах, большие значения полуширины спектра, малые времена затухания характерны для эксимерной флуоресценции [6]. В настоящей работе обсуждается единый общий механизм фотолюминесценции объектов, особенности которой были обнаружены в [1-6].

-
1. Libin Tang, Rongbin Ji, Xiangke Cao, Jingyu Lin, Hongxing Jiang, Xueming Li, Kar Seng Teng, Chi Man Luk, Songjun Zeng, Jianhua Hao, and Shu Ping Lau. ACS Nano 2012 6 (6), 5102-5110
 2. Juan Peng, Wei Gao, Bipin Kumar Gupta, Zheng Liu, Rebeca Romero-Aburto, Liehui Ge, Li Song, Lawrence B. Alemany, Xiaobo Zhan, Guanhui Gao, Sajna Antony Vithayathil, Benny Abraham Kaiparettu, Angel A. Marti, Takuya Hayashi, Jun-Jie Zhu, and Pulickel M. Ajayan. Nano Lett., 2012, 12 (2), pp 844–849
 1. 3. Mahasin Alam Sk, Arundithi Ananthanarayanan, Lin Huang, a Kok Hwa Lim and Peng Chen. J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 6954-6960
 3. Yonghun Shin, Jintaek Park, Daesun Hyun, a Junghee Yang, Jae-Hyeok Lee, Jae-Ho Kim and Hyoyoung Lee, Electronic Supplementary Material (ESI) for Nanoscale. March, 2015.
 4. V.A. Vasil'yev, A.S.Volkov, E.Musabekov, E.I.Terukov, S.V.Chernyshov. Fiz.Tverd .Tela, 32, 3, 1990, 784-788.
 5. A.S. Volkov , S.E. Kumekov, E.O.Syrgaliev , S.V.Chernyshov. Biofizika (Biophysics) 1991, V. 36, N. 5, p.770-773.

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБЛУЧЕННЫХ РЕАКТОРНЫХ СТАЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ

О.П.Максимкин

Институт ядерной физики Республики Казахстан, г.Алматы

В работе приведены и анализируются результаты многолетних исследований механизмов пластической деформации, а также экспериментальные данные, демонстрирующие закономерности и особенности изменений микроструктуры, фазового состава и физико-механических свойств облученных нержавеющей сталей, полученные с применением методов оптико-электронной экстензометрии, деформационной

калориметрии, механических испытаний, магнитометрии, оптической и электронной микроскопии.

Исследованы конструкционные реакторные стали (12X18H10T, 08X16H11M3), а также чистые металлы (Cu,Fe), облученные нейтронами (реакторы ВВР-К, БН-350) и заряженными частицами (ускорители У-150, DC-60) до различных повреждающих доз (max 58 сна).

На основании собственных и литературных экспериментальных данных развиты представления о пластической деформации поликристаллов как коллективного процесса образования и эволюции самоорганизующихся диссипативных структур, протекающего на различных взаимосвязанных структурных уровнях. Выявлены стадии пластической деформации и изучено изменение параметров диссипативных процессов при переходе от стадии к стадии. Введен и количественно определен термодинамический критерий, характеризующий способность облученных материалов аккумулировать энергию деформации.

Показано, что в процессе холодной деформации метастабильной аустенитной стали равномерное пластическое течение завершается бездиффузионным мартенситным превращением с образованием ферромагнитной α -фазы. Изучено влияние флюенсов нейтронов, скорости и температуры деформации на параметры образования и развития α -фазы в аустенитной матрице, содержащей радиационные дефекты. Обнаружено и исследовано новое явление – образование «волн деформации» в высокооблученных стальных образцах. Выявлена важная роль $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в формировании волн и аномально высокой пластичности образцов, вырезанных из стенок чехлов отработавших тепловыделяющих сборок атомного реактора на быстрых нейтронах.

Сделан вывод, что в общем случае направленность и интенсивность процессов эволюции структурно-фазовых изменений, протекающих в деформируемых облученных нейтронами и заряженными частицами стальных образцах зависит от способностей деформируемого материала диссипатировать и аккумулировать подводимую извне механическую энергию и определяется кинетическими параметрами плотности латентной энергии.

О РЕШЕНИИ УРАВНЕНИЙ КАСКАДНО-ВЕРОЯТНОСТНОГО ПРОЦЕССА (БОЛЬЦМАНА) КАСКАДНО-ВЕРОЯТНОСТНЫМ МЕТОДОМ

А.И. Купчишин^{1,2}

¹ *Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

² *Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан*

Введение. Как известно, при прохождении частиц через вещество происходят довольно сложные и многообразные явления, которые имеют важное как теоретическое, так и практическое значение для ядерной физики, физики твердого тела и других областей науки и техники. С одной стороны, необходимо знать, что происходит с частицами (как первичными, так и вторичными, генерированными в различного рода соударениях). При этом одной из основных задач в этом случае является установление пространственно-энергетических и временных распределений падающих и вторичных частиц в среде. При описании этих процессов возникает проблема выбора теоретического метода исследования. Наиболее известные и широко применяемые теоретические методы расчета – это метод Монте-Карло, кинетические уравнения Больцмана, уравнение Фокера-Планка и различные специализированные методы и модели. Несомненным преимуществом по сравнению с широко известными численными методами и моделями обладают

аналитические методы, даже если с их помощью удастся лишь приближенно описать какое-то явление. [1 – 6].

КВ-метод успешно применяется в задачах расчета среднего времени термализации позитронов, угловых распределений аннигиляционных фотонов и моделировании распределений дефектов по глубине с использованием экспериментальных данных по позитронной аннигиляции [1]. На основе общих принципов каскадно-вероятностного (КВ) метода и анализа наших пятидесятилетних исследований записано общее решение системы нестационарных уравнений каскадного процесса (типа Больцмана) для *m*-й компоненты любых частиц (с учетом генерации и их выбывания из фазового объема и их прохождения через вещество до заданной глубины).

Как известно, уравнение Больцмана – это уравнение кинетической теории газов, предложенное Л. Больцманом для определения одночастичной функции распределения идеального одноатомного газа [1,2]. Запишем уравнение в безразмерных переменных для *m*-й компоненты частиц:

$$\frac{\partial f_m}{\partial t} + (\mathbf{v}, \nabla_{\mathbf{v}} f_m) + (\mathbf{F}, \nabla_{\mathbf{v}} f_m) = \frac{1}{\varepsilon} L(f_m, f_m) \quad (1)$$

Здесь $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ – плотность функции распределения числа частиц в фазовом пространстве $\mathbf{x} \in \mathcal{O}$, \mathbf{x} – трехмерная пространственная координата, \mathbf{v} – скорость, t – время, \mathbf{F} – плотность внешних массовых сил, ε – безразмерный параметр (пропорциональный отношению среднего расстояния, которое частицы пролетают без столкновений, к характерному масштабу рассматриваемых явлений). Оператор столкновений L в простейшем случае имеет следующий вид:

$$L(f_m, f_m) = \int [f_m(\mathbf{v}') f_m(\mathbf{v}_1') - f_m(\mathbf{v}) f_m(\mathbf{v}_1)] \mathbf{v} - \mathbf{v}_1 d\omega d\mathbf{v}_1,$$

где \mathbf{v}_1 и \mathbf{v} – скорости молекул до столкновения, \mathbf{v}_1' и \mathbf{v}' – скорости молекул после столкновения, $d\omega$ – элемент площади в плоскости, перпендикулярной вектору $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}$.

При выводе уравнения Больцмана предполагается, что эволюция функции $f_m(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ определяется ее значением в данный момент времени t и парными столкновениями между молекулами газа, причем время взаимодействия двух молекул газа при столкновении много меньше того времени, в течение которого они двигаются как свободные частицы. С математической точки зрения вывод уравнения Больцмана заключается в определенном алгоритме построения оператора L на основе известного закона движения двух сталкивающихся друг с другом молекул газа. В уравнении (1) область изменения переменной t – полупрямая $t \geq 0$, область изменения \mathbf{v} – все пространство \mathbf{R}^3 , область изменения \mathbf{x} – подобласть Ω в \mathbf{R}^3 (Ω может и совпадать с \mathbf{R}^3). По физическому смыслу функция $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ должна быть неотрицательной и такой, что

$$\int f_m(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) v^2 d\mathbf{v} < \infty,$$

Простейшее граничное условие на $d\Omega$ имеет следующий вид:

$$f_m(\mathbf{v} - 2\mathbf{n}(\mathbf{n}, \mathbf{v}); \mathbf{x}; t) = f_m(\mathbf{v}, \mathbf{x}, t), \quad \mathbf{x} \in \partial\Omega, \mathbf{v} \in \mathbf{R}^3,$$

где \mathbf{n} – нормаль к $d\Omega$. Имеется несколько различных точных постановок задачи Коши для уравнения (1), однако ни для одной из них не доказано существование в целом решения уравнения (1) при естественных с физической точки зрения предположениях об операторе L .

Переходя в (1) от функции распределения к потоку частиц в сферической системе координат на основе анализа [1], предложим общее решение нестационарного уравнения системы уравнений типа Больцмана для *m-й компоненты частиц (с учетом генерации и выбывания частиц из фазового объема) в рамках каскадно-вероятностного метода в виде:*

$$\begin{aligned}
 N_m(x, y, z, \theta, \varphi, E, t) = & \sum_{ink} \dots \int_{V_n, \Omega_n, E_n} N_{0e}(t=0, x', y', z', \theta', \varphi', E') \frac{1}{\lambda_0 \cos \theta_0} \cdot \\
 & \cdot \chi_0(x', y', z', \theta', \varphi', E', t') \frac{d\sigma}{\sigma_0 d\Omega dE_0} dV_0 J_n \dots \cdot \\
 & \cdot \frac{1}{\lambda_n \cos \theta_n} \chi_{0in}(x^n, y^n, z^n, \theta^n, \varphi^n, E^n, t^n) \frac{d\sigma}{\sigma_n d\Omega dE_n} dV_n J_n,
 \end{aligned} \tag{2}$$

где $N_m(x, y, z, \theta, \varphi, E, t)$ – интенсивность *m-х частиц на глубине* x, y, z , под зенитным θ и азимутальным φ углом, с энергией E , в момент времени t ; χ_i – вероятность пройти путь Γ_i под углами θ_i, φ_i с энергией E_i после n взаимодействий; $\frac{d\sigma}{d\Omega_i dE_i}$ – дифференциальное сечение взаимодействия; $dV_n(x_n, y_n, z_n)$ – элемент объема; J_n – якобиан перехода; i, n, k – число поколений взаимодействий и каналов реакций.

При этом интеграл от $\chi_0 \rightarrow \chi_n$ в пределе переходит в КВФ и далее в распределение Пуассона. В настоящее время нами вычислены оптимальные коэффициенты и простейшие шестидесятикратные интегралы, что позволяет с ошибкой $\sim 15\%$ решать огромное количество задач. Планируется расчет параметров для стократных и более интегралов. **Из полученного решения найдены все ранее выведенные формулы для вероятностей и потоков различных первичных и вторичных частиц (стабильных и нестабильных), концентраций дефектов при облучении материалов заряженными, нейтральными, частицами и др. Далее выполнен математический анализ выражения для потока *m-й компоненты и показано, что из него могут быть найдены асимптотические значения интенсивности частиц в фазовом объеме $v(x, y, z, t)$, имеющие реальный физический смысл* [1].** Причем рассматриваемые процессы могут происходить как с прохождением микро(нано) частиц (порций), так и с рождением новых стабильных и нестабильных частиц. Показано, что в общем случае решение может быть представлено в виде сумм многократных интегралов.

Проведен математический анализ найденного выражения для потоков частиц.

1. Из (2) следует, что при $x = x', y = y', z = z'$ и $t = 0$

$$N_m(x, y, z, \theta, \varphi, E, t) = N_{0e}(t=0, x', y', z', \theta', \varphi', E')$$

где N – поток частиц, x, x', y, y', z, z' и t – координаты и время, θ и φ – зенитный, азимутальный углы. В этом случае поток равен потоку первичных частиц.

2. Из полученной формулы (2) при $x \rightarrow \infty$, или $y \rightarrow \infty$, или $z \rightarrow \infty$, или $t \rightarrow \infty$ следует, что

$$N_m(x, y, z, \theta, \varphi, E, t) \rightarrow 0.$$

Подобное нетрудно показать, поскольку в каждой каскадно-вероятностной функции имеется экспонента (с отрицательным показателем степени), которая при бесконечных значениях параметров в каждом члене суммы стремится к нулю.

3. Если в (2) положить $i = 0$, $n = 0$ и $k = 0$, $z = h$, то для случая вертикального падения частиц одного сорта на вещество (типа пластины) получим:

$$N_m = N_0 \exp\left(-\frac{h}{\lambda_0}\right).$$

4. Для случая одномерного и трехмерного (по координате и углам θ и φ) уравнений Больцмана решение (2) переходит в ранее найденные выражения для N_m (формулы 1.36 и 1.40 из [1]).

5. Кроме этого из (2) после упрощения получаются все ранее выведенные аналитические выражения для потоков различных частиц: **протонов, нейтронов, электронов, концентрации дефектов и т.д.** При этом расчеты дают **удовлетворительное согласие с экспериментом** [1].

Выводы

1. Предложено общее решение системы нестационарного уравнений типа Больцмана для ***m*-й компоненты частиц (с учетом генерации и выбывания частиц из фазового объема) в рамках каскадно-вероятностного метода.**

2. На основе математического анализа выражения для потока частиц показано, что при $x = x'$, $y = y'$, $z = z'$ и $t = 0$ $N_m(x, y, z, \theta, \varphi, E, t) = N_{0e}(t = 0, x', y', z', \theta', \varphi', E')$, а при $x \rightarrow \infty$, или $y \rightarrow \infty$, или $z \rightarrow \infty$, или $t \rightarrow \infty$ $N_m(x, y, z, \theta, \varphi, E, t) \rightarrow 0$.

3. После упрощения (2) можно получить все ранее выведенные аналитические выражения для потоков частиц, **дающие удовлетворительное согласие с экспериментом.**

1. Боос Э.Г., Купчишин А.И., Купчишин А.А., Шмыгалев Е.В., Шмыгалева Т.А. Каскадно-вероятностный метод. Решение радиационно-физических задач, уравнений Больцмана. Связь с цепями Маркова. – Алматы, КазНПУ им. Абая, НИИ НХТ и М КазНУ им. аль-Фараби, ТОО «КАМА», 2015. – 388 с.
2. Математическая энциклопедия/ ред. И.М. Виноградов. Т.1. – М.: «Советская энциклопедия», 1977. – 1152 с.
3. Б о л ь ц м а н Л. Лекции по теории газов / пер. с нем. – М., 1956.
4. Боос Э.Г., Купчишин А.И. Решение физических задач каскадно-вероятностным методом. – Алма-Ата: Наука, 1988. – Ч.1. – 112 с., Ч.2. – 144 с.
5. Купчишин А.А., Купчишин А.И., Шмыгалева Т.А. Компьютерное моделирование радиационно-физических задач/ Монография. – Алматы: Қазақ университеті, 2007. – 432 с.
6. Купчишин А.И., Лисицын А. А Купчишин А.А. Взаимодействие высокоэнергетического излучения с веществом/ Монография. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 153 с.

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ГАЗ-ТВЕРДОЕ ТЕЛО ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. Дробышев¹, Ю. Стржемечный², А. Алдияров¹, Е. Коршиков¹, Д. Соколов¹

¹*НИИ экспериментальной и теоретической физики КазНУ имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

²*Техасский христианский университет, Форт-Уэрт, Техас, США*

Более детальные исследования процессов взаимодействия газов с твердыми поверхностями при низких температурах обнаружили, что классический фазовый переход первого рода газ-твердое тело зачастую сопровождается явлениями, не имеющими прямого отношения к процессу криоосаждения, но непосредственно связанными с его

осуществлением. Одним из первых о такого рода необычном сопровождении процессов криоконденсации ряда газов, как нам известно, сообщил К. Kutzner еще в 1972 году [1]. Им было обнаружено и исследовано явление спонтанной поляризации дипольных молекул (CO , NO , N_2O , SO_2 , NH_3 и H_2O), возникающее при криоосаждении на медной подложке при температуре ниже 100 K и давлении газовой фазы менее 10^{-4} Тор. Удивительно, что эти исследования не были продолжены, и только в 2009 году была опубликована статья [2], которую можно считать новым стартом в изучении процессов спонтанного дипольного упорядочения молекул в растущих пленках криоконденсатов, в частности, закиси азота. Дальнейшие исследования группы D. Field [3-6] привели по сути к открытию нового класса веществ- спонтэлектриков.

Еще одним важным для рассматриваемой проблемы направлением исследований последних лет явилось теоретическое и экспериментальное доказательство наличия изоморфных состояний молекулы N_2O [7-9]. Эти формы молекулы закиси азота обладают различными характерами валентных связей, электронной конфигурацией внешних оболочек и, как следствие, различными по величине дипольными моментами. Этот факт является не только следствием взаимодействия молекулы закиси азота с поверхностью [7, 8], но и носит более общий характер [9, 10]. Проведенные в [10] расчеты показали, что кроме основного линейного N-N-O состояния молекулы существуют также еще два локальных энергетических минимума – относительно стабильный циклический изомер с энергией относительно основного состояния 2,81 eV, и неустойчивый линейный N-O-N изомер с энергией 4,80 eV.

Нами также в ходе изучения влияния тонких пленок криовакуумных конденсатов газов на оптические свойства охлаждаемых поверхностей был обнаружен интересный эффект [11]. Выяснилось, что конденсация закиси азота при температурах ниже 120 K сопровождается излучением света в видимом диапазоне спектра. Было определено, что наблюдаемое излучение представляет собой отдельные вспышки света длительностью порядка 10^{-5} секунды [12-14]. Именно этот факт стал причиной того, что на тот период удалось провести только качественные измерения энергетического спектра излучения [13]. Появившиеся в последние годы новые экспериментальные и информационные возможности позволили приступить к изучению этого явления на более высоком уровне. Кроме закиси азота нами был исследован процесс криоконденсации этанола, который также сопровождается криоконденсационным излучением.

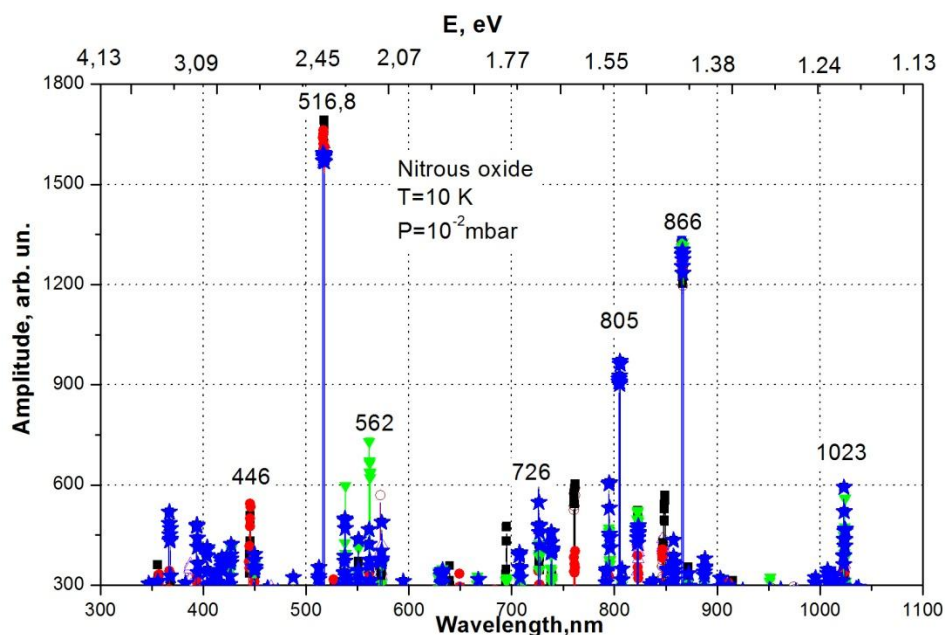


Рисунок 1-Характерный энергетический спектр излучения закиси азота, полученный при криоосаждении при T=10 K и давлении газовой фазы P=10⁻² мм. рт. ст.

На рисунке 1 приведен характерный энергетический спектр излучения закиси азота, полученный при криоосаждении при температуре подложки $T=10$ К и давлении газовой фазы $P=10^{-2}$ мм. рт. ст.

Как видно, спектр состоит из узких полос в интервале длин волн от 300 нм до 1100 нм. Выделяются три резких пика с максимумами на 516,8 нм, 805 нм и 866 нм. Кроме того, имеется ряд пиков с существенно меньшими амплитудами излучения.

На рисунке 2 представлен фрагмент спектра криоизлучения этанола, полученный при криоосаждении при температуре подложки $T=10$ К и давлении газовой фазы $P=10^{-2}$ мм. рт. ст. Как видно из рисунка, в данном интервале длин волн имеется два узких пика излучения, максимумы которых расположены на расстоянии 5 нанометров.

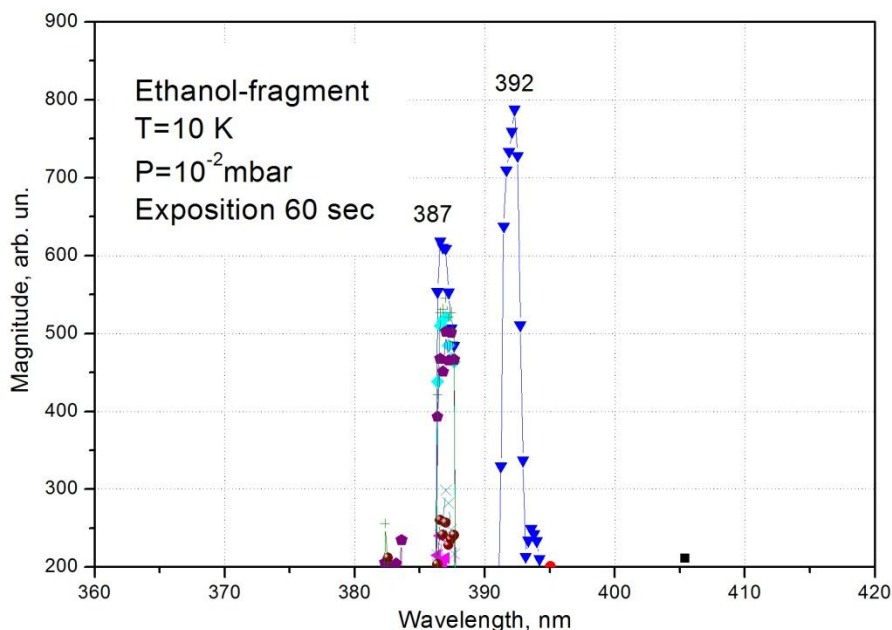


Рисунок 2- Фрагмент энергетического спектра криоконденсационного излучения этанола

1. Kutzner K., Thin Solid Films **14**, 49 (1972)
2. R. Balog, P. Cicman, N. C. Jones, D. Field, Phys. Rev. Lett. **102**, 073003 (2009).
3. D. Field, O. Plekan, A. Cassidy et al, Intern. Rev. Phys. Chem. **32**, 345 (2013).
4. Cassidy, O. Plekan, R. Balog et al, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 108 (2013).
5. Cassidy, O. Plekan, R. Balog et al, J. Phys. Chem. A, **118(33)**, 6615 (2014).
6. Cassidy, O. Plekan, J. Dunger et al, Phys. Chem. Chem. Phys. **16(43)**, 23843 (2014).
7. G. Geballos, H. Wende, K. Baberschke, D. Arvanitis, Surface Science **482-485**, 15 (2001).
8. K. J. Franke, I. Fernandez-Torrente, Lorente, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 1640 (2008).
9. W.C. Trogler, Coord. Chem. Rev. **187**, 303 (1999)
10. Wang, R. D. Harcourt, J. Phys. Chem. **104**, 1304 (2000).
11. D. Garypogly, A. Drobyshev, Fiz. Nizk. Temp. **16**, 936 (1990).
12. A.S. Drobyshev, E.A. Samyshkin, Instrum. Exp. Techn. **40**, 437 (1997).
13. Drobyshev, A. Aldiyarov et al, Low.Temp. Phys. **38**, 1058 (2012).
14. Drobyshev, A. Aldiyarov, E. Korshikov, Yu. Strzhemechny, Low.Temp. Phys. **41**, 703 (2015).

SURFACE MORPHOLOGY OF FE-CO-MO ELECTROLYTIC COATINGS

N.D. Sakhnenko, M.V. Ved', I.Yu. Yermolenko, S.I. Zubanova

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",
Frunze 21, Kharkov, 61002, Ukraine, sakhnenko@kpi.kharkov.ua*

Coatings Fe-Co-Mo with an Iron content of 47 at.%, Cobalt 28 at.% and Molybdenum 25 at.% were obtained by pulse electrolysis mode. Atomic force microscope analysis of the coatings morphology and surface topography indicates the parts with a globular structure with an average size of 0.2-0.5 μm and singly located sharp grains. Within the same scan area sites with a developed surface were detected the topography of which is identical to the crystal structure of cobalt with the crystallite size in the range 0.2–1.75 μm . The parameters R_a and R_q for parts with different morphology as well as average characteristics of coatings demonstrated the low roughness of the surface. Deposits Fe-Co-Mo can be attributed to 8-9-th class of roughness. The magnetic behavior of Fe-Co-Mo coatings was studied and it was established the coercive force of 7-10 Oe which characterizes such systems as the magnetically soft materials.

Keywords: AFM, pulse electrolysis, magnetic properties, morphology, ternary alloys, topography

Introduction

Surface of machine and mechanism parts in the operation primarily exposed for external factors influence that cause wear of friction parts, the emergence of fatigue cracking, crushing and at the end – corrosion destruction. One of the common surface protection methods is electroplating wherein coatings by binary and ternary alloys of iron subgroup metals with refractory components are of great practical interest [1, 2]. Such coatings are distinguished due to combination therein functional properties that exceed the corresponding parameters for alloying metals [3]. The complex implementation in thin layers of wear and corrosion resistance, catalytic and magnetic properties combined with high microhardness makes such coatings universal and allows to significantly expanding their application area [4].

The functional properties of the coatings are structurally dependent so both their composition and surface morphology will determine the performance characteristics of materials. The roughness and surface friction are the main characteristics of the surface quality of the coatings.

Previously, it was shown [5] that binary and ternary coatings obtained in a pulsed mode are characterized by higher microhardness and wear resistance due to their smooth surface. The roughness of electrolytic deposits can be significantly decreased using pulse mode [6]. Since both the structure of the electrolytic alloys determine the properties and application of coatings, study of their morphology and topography remains relevant. In spite of a sufficient number of works devoted to the binary alloy Fe (Co, Ni)-W (Mo) [7-9] matters concerning the topography and morphology of ternary alloys as well as their influence on the properties of the coatings requires detailed study.

The aim of this work is to study the morphology and topography of the ternary alloy coatings Fe-Co-Mo using atomic force microscopy.

Experiment

The Fe-Co-Mo coatings were formed on a steel substrate of 08kp from electrolytic bath of composition, g/dm^3 : $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 95–100; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 30–45; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 15–25; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 30–45; Na_2SO_4 – 15–45; H_3BO_3 – 6 [10]. Electrolysis was performed by unipolar pulse current with an amplitude of 3–4 A/dm^2 in the working range of the pulse t_1 $1 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ s and pause duration t_p $1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ s. The ratio of the cathode to the anode area was 1 : 5, volume current density was kept at the level 2 A/dm^3 . Pretreatment of samples surface

includes mechanical polishing, polishing, degreasing, chemical etching in a mixture of the 50 % nitric and 50 % sulfuric acids, thorough washing with distilled water and drying.

The chemical composition of the coatings was determined by X-ray fluorescence method using a portable spectrometer "SPRUT" with a relative standard deviation of 10^{-3} – 10^{-2} . The error at determining the content of the components is ± 1 wt.%. To verify the results the energy-dispersive X-ray spectroscopy was performed using an electron probe micro analyzer Oxford INCA Energy 350 integrated into the SAM system.

The surface morphology of Fe-Co-Mo thin films was studied by an atomic force microscopy AFM using NT-206 microscope. The tapping mode was conducted to measure samples surface morphologies. Scanning was performed by using the contact probe CSC-37 with a cantilever lateral resolution of 3 nm (Fig. 1) [11]. And the scan sizes were fixed at $39.9 \times 39.9 \mu\text{m}$ and $10.0 \times 10.0 \mu\text{m}$ and the height of the surface relief was recorded at a resolution of 256×256 pixels. For each sample, a variety of scans were obtained at random locations on the surface of Fe-Co-Mo thin films. In order to analysis the AFM images, all image data were converted into Surface Explorer software. Including the root mean square (R_q), mean particle height and its distribution, surface skewness and particle diameter were obtained.

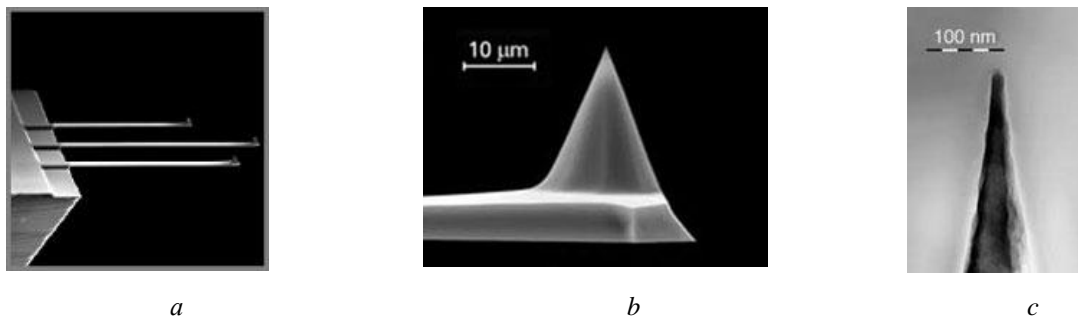


Figure 1 - Images probe in an atomic force microscopy: a general view of cantilever (a), close-up probe (b), close-up of the tip of the probe (c).

Results and discussion

The AFM analysis topography of the coatings Fe-Co-Mo with an Iron content of 47 at.%, Cobalt 28 at.% and Molibdenum 25 at.% show that their surface includes the parts of different morphology for example A and B as one can see from Fig. 2. The torsion of measuring console in one scan area substantial change in skin friction at these parts, indicating that the surface of the material is non homogeneity 12, 13. In this regard, the more detail study of the morphology of parts A and B is of great importance.

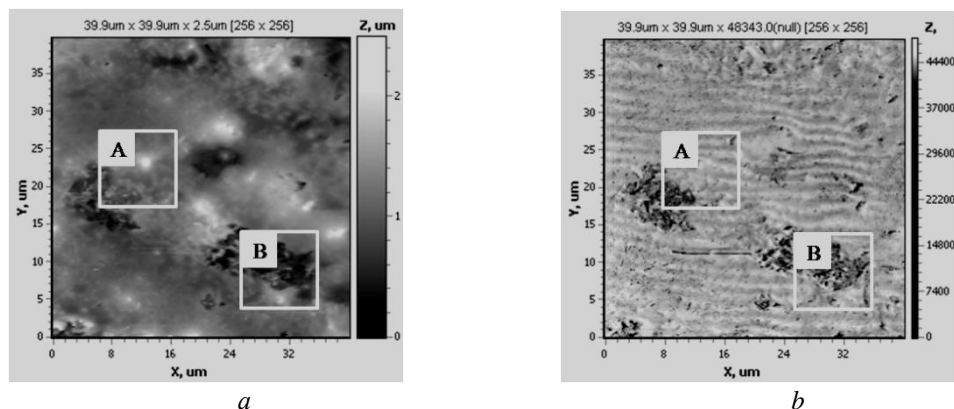


Figure 2 - 2D-topography (a) and 2D-torsion (b) maps of the surface for Fe-Co-Mo coating deposited in pulse mode. Scan area AFM $39.9 \times 39.9 \mu\text{m}$.

The part A is characterized by globular structure with an average size of grain 0.2 – $0.5 \mu\text{m}$ and singly located cone-shaped hill with a base diameter of $\sim 3 \mu\text{m}$ and a height of $2.5 \mu\text{m}$ (Fig.

3 c). As appears from 2D- and 3D- maps topography of surface (Fig. 3 a, b) the cone-shaped hills form of the smaller spheroids. The study of histogram of distribution the inclination angle to the surface normal of $17,5^\circ$ indicates a predominance of spheroids (Fig. 4 a). It was established [14] that the globular structure of the surface is caused by the refractory components presence in the alloy which increases microhardness, corrosion resistance and catalytic activity of the material.

The part B is characterized by more developed surface compared with a part A. The hexagonal crystal lattice of Cobalt with sufficiently sharp hills and valleys is visualized on the 2D- and 3D- maps of the coatings surface (Fig. 3 d, f). The cross section of profile between markers 1 and 2 indicates the crystallite size in the range $0.2\text{--}1.75\ \mu\text{m}$, wherein the surface of larger crystalline size of $0.5\text{--}1.75\ \mu\text{m}$ is formed with a smaller grain size of $0.1\text{--}0.2\ \mu\text{m}$ (Fig. 3 g). Histogram of distribution the inclination angle to the surface normal in this part demonstrates the uniform distribution of the sharp hills of different height (Fig. 4 b).

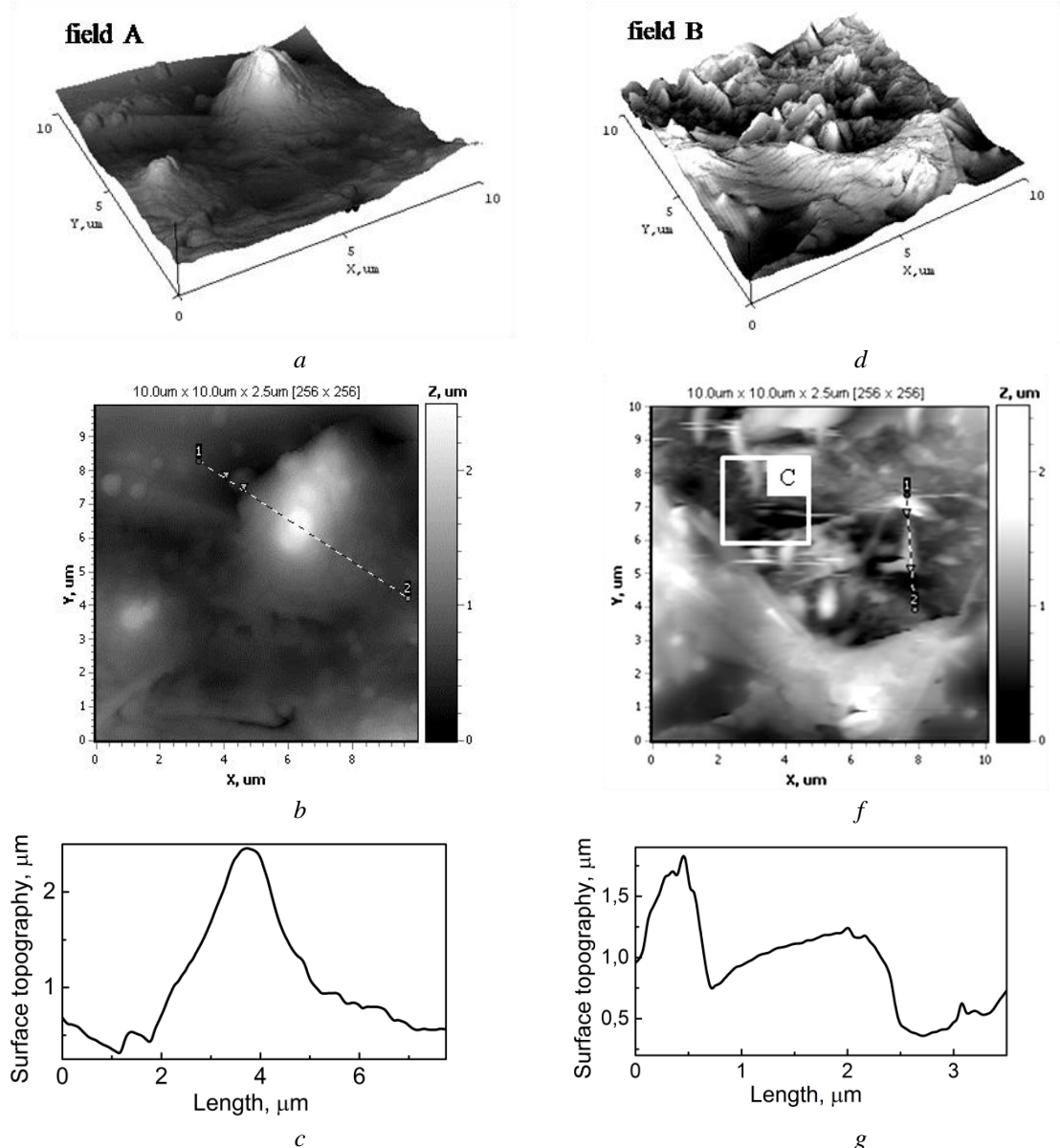


Figure 3 - 3D- and 2D maps of the surface and cross sections between markers 1 and 2 for part A (a, b, c) and part B (d, e, f, g) of deposit Fe-Co-Mo deposited in pulse mode. Scan area AFM $10.0 \times 10.0\ \mu\text{m}$.

Micropores (site C on Fig. 3 f) are visualized on the photomicrographs of the coating surface in the area adjacent to the site B. The observed anisotropy of the coating caused by both surface and volume heterogeneity is a prerequisite for the formation of magnetic properties. The parameter R_q for part A and part B was defined as 0.35 and 0.30 respectively, reflecting the

greater roughness of the part A caused by availability of the high hills. However values R_q for parts with different morphology no significant effect on the average roughness of the coatings $R_a=0.25$. Accordingly to the R_a and R_q the Fe-Co-Mo coating has a roughness class surface of 8–9.

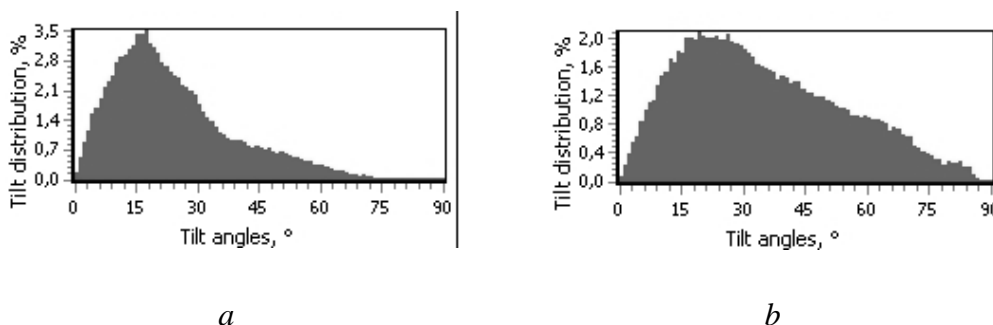


Figure 4- Histogram of the angles to the surface normal distribution for the respective topography part A (a), part B (b),

Conclusion

1. Coatings Fe-Co-Mo with an Iron content of 47 at.%, Cobalt 28 at.% and Molybdenum 25 at.% obtained by pulse electrolysis mode with an amplitude of 3–4 A/dm² are characterized by the surface containing parts with globular structure and hexagonal crystal lattice of Cobalt.

2. Synthesized Fe-Co-Mo coatings with average roughness of 0.25 can be attributed to 8–9-th roughness class.

3. The observed anisotropy of the coating caused by both surface and volume heterogeneity is a prerequisite for the formation of magnetic properties.

4. The coercive force of 7–10 Oe confirms the soft magnetic properties of materials which in combination with high microhardness opens prospects for usage of Fe-Co-Mo systems in the production of magnetic head elements for recording and reproducing information.

1. Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova Zh., Sidel'nikova S., Belevskii S., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovskii V. Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2009. **48**(7-8): 419.
2. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Yermolenko I.Yu., Sakhnenko N.D. Electrochemical Deposition of Fe–Mo–W Alloy Coatings from Citrate Electrolyte. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2016. **52**(1): 43. DOI: 10.3103/S1068375516010087
3. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E. J. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012. **48**(6): 491.
4. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Yu. Electrodeposition of Iron–Molybdenum–Tungsten Coatings from Citrate Electrolytes. *Russian J of Applied Chemistry*. 2015. **88**(11): 1860. doi:10.1134/S1070427215011018X
5. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Yu., Zyubanova S.I., Kolupayeva Z.I. Functional properties of multicomponent galvanic alloys of iron with molybdenum and tungsten. *Funct. Mater.* 2015. **22**(2): 181 <http://dx.doi.org/10.15407/fm22.02.181>.
6. Kostyn N.A., Kublanovskii V.S. Pulse electrolysis of alloys. (Kiev: Scientific thought, 1996). [in Russian].
7. Tsyntsaru N.I., Belevskii S.S., Volodyna G.F., Bersirova O.L., Yapontseva Yu.S., Kublanovskii V.S., Dikusar A.I. The composition, structure and corrosive properties of coatings Co-W alloys electrodeposited DC. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007. **5**: 9. [in Russian].
8. Bobanova Zh.I., Petrenko V.I., Volodyna G.F., Grabko D.Z., Dikusar A.I. Properties of coatings Co-W alloy electroplated from electrolytes citrate in the presence of surfactants. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011. **47**(6): 17. [in Russian].
9. Dragos O., Chiriac H., Lupu N., Grigoras M., Tabakovic I. Anomalous Codeposition of NiFe Nanowires with 5–55% Fe and Their Morphology, Crystal Structure and Magnetic Properties. *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**(3): 83.
10. Patent UA 108610. Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Sachanova Yu.I., Karakurkchi A.V., Zubanova S.I. The electrolyte for coating alloy, iron-cobalt-molybdenum. 2016.

11. Burnham N.A., Colton R.J. Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope. *J. Vac. Sci. Technol.* 1989. **4**(7): 2906.
12. Labardi M., Allegrini M., Salerno M., Fredriani C., Ascoli C. Dynamical friction coefficient map using a scanning force and friction force microscope. *Appl. Phys.* 1994. **59**: 3.
13. Overney R., Meyer E. Tribological investigations using friction force microscopy. *MRS Bulletin.* 1993. May: 26.
14. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Karakurkchi A., Yermolenko I. Iron binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten. *Applied Surface Science.* 2016. **383**: 346. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.04.046

ЭФФЕКТИВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОРИСТОГО СЛОЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

З.Ж. Жанабаев, К.К. Диханбаев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

Теоретически и экспериментально показано существование оптимальной толщины пористого слоя солнечного элемента, имеющего антиотражающее назначение. Теория учитывает совместные механизмы генерации и рекомбинации электронов и дырок, образуемых воздействием фотонов.

Пористая поверхность кремния получена электрохимическим травлением. Сканирующая электронная микроскопия, измерения тока короткого замыкания, напряжения холостого хода, времени травления показали, что при толщине пористого слоя около $2/3$ диффузионной длины электрона эффективность солнечного элемента возрастает на 30% по сравнению с ее значением при отсутствии текстурирования.

Преобразование солнечной энергии в электрическую является важной научно-технической проблемой, связанной с перспективным направлением энергетики будущего. Начиная с середины прошлого века методы разделения электронов и дырок, возникающих под действием фотонов в легированном полупроводнике, в гетероструктурах различных химических соединений интенсивно изучаются и в настоящее время [1-5].

Среди многообразия повышения эффективности солнечных элементов (СЭ) мы выделим текстурирование их поверхности с целью уменьшения отражения света [6-13]. В исследованиях такого типа электрохимическим травлением получают СЭ в виде пленок с пористой поверхностью, например, с пористым кремнием (por-Si). Размеры пор составляют порядка $10-10^3$ нм. Изменения морфологии пленок текстурированием дает антиотражающий эффект порядка 10%, такого же порядка наблюдается повышение коэффициента полезного действия СЭ. Очевидно, что эти показатели среднестатистические. Результирующая фотоэлектродвижущая сила пленок зависит от взаимовлияния многих физических и геометрических факторов: механизмы генерации и рекомбинации электронов и дырок, длина волны эффективной части спектра солнечного излучения, топологические и метрические характеристики пористого слоя. Естественно ожидать, что возможно существование оптимальных наборов параметров, характеризующих указанные факторы. Нам неизвестны целенаправленные исследования такого плана, хотя известно множество экспериментальных фактов о роли отдельных параметров. Универсальные рекомендации по выбору оптимального набора параметров могут быть получены в результате сочетания теории с экспериментом.

Целью настоящей работы является теоретическая оценка толщины пористого слоя кремния над плоскостью $p-n$ -перехода, обеспечивающей максимум генерации электронов под действием падающих фотонов с учетом их рекомбинации с дырками и сопоставление результата с экспериментом.

В легированном слое полупроводника n -типа имеются наноразмерные поры, которые уменьшают отражение фотонов, подающих с энергией $\hbar\omega$, длиной волны λ . Диаметр (d), высота пор(x), отсчитываемая от лицевой поверхности, и расстояния между ними (l) одного порядка с λ , поэтому реализуется эффект антиотражения. Толщина пористого слоя L должна быть подобрана примерно равной диффузионной длине носителей зарядов L_d т.е. расстоянию, на котором их концентрация заметно (в e раз) уменьшается. Если $L \ll L_d$, то мало число выбитых фотонами избыточных электронов, если $L \gg L_d$, то много рекомбинированных электронов с дырками. Задача заключается в поиске относительного расстояния x/L_d , на котором эти два эффекта сбалансированы. Диффузионная длина L_d является физическим параметром, обычно его оценивают в виде

$$L_d = \sqrt{Dt}, \quad (1)$$

где D - коэффициент диффузии носителя заряда в конкретном полупроводнике, t - его время жизни. Более удобной является стандартная оценка L_d в виде радиуса Дебая:

$$L_d = V_T / \omega_0 = \sqrt{\frac{kT\varepsilon}{Ne^2}} = 4,9 \sqrt{\frac{\varepsilon T(^{\circ}\text{K})}{N(\text{см}^{-3})}} \text{см}, \quad (2)$$

где V_T - тепловая скорость носителей заряда, ω_0 - частота собственных колебаний электрона, N - концентрация носителя избыточного заряда, e - заряд электрона, ε - относительная диэлектрическая проницаемость среды, $T(^{\circ}\text{K})$ - абсолютная температура.

Значение $\varepsilon = 1$ для воздуха внутри пор, для кремния $\varepsilon = 11,8$. Число избыточных электронов и дырок генерируемых каждую секунду в единице объема полупроводника фотоном с энергией $\hbar\omega$, определяется как

$$N = \beta W / \hbar\omega, \quad \hbar\omega \geq E_g, \quad (3)$$

где W - мощность солнечного излучения в объемном слое достаточной толщиной $1/4$ длины волны фотона $\lambda = \omega c / 2\pi\sqrt{\varepsilon}$ для максимального поглощения излучения, E_g - ширина энергетически запрещенной зоны полупроводника, β - квантовый выход.

Для местоположения и суточного времени эксплуатации СЭ измеряется интенсивность солнечного излучения $I(\text{Вт}/\text{м}^2)$. Значение $W(\text{Вт}/\text{см}^3)$ выражается через I :

$$W\left(\frac{\text{Вт}}{\text{см}^3}\right) = 10^6 I\left(\frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}\right) \frac{\lambda(\text{м})}{4} \quad (4)$$

Для обычных условий для фотовольтаики: $T = 3 \cdot 10^2 K$, $\varepsilon = 11,8$, $\beta = 1$,
 $\frac{\lambda}{4} = 10^{-7} м$, $I = 0,7 \frac{кВм}{м^2}$, $\hbar\omega \geq E_g = 2 \cdot 10^{-19} Дж$, $W = 0,7 \cdot 10^2 \frac{Вм}{см^3}$.

Из формул (2), (3) следует оценка $L_D \approx 10^3 нм$. Диффузионная длина составляет величину порядка микрона, является измеримым физическим параметром и дальнейшая задача стоит в определении $\frac{x_*}{L_D}$, где x_* – оптимальная толщина пористого слоя.

Формула (3) определяет число электронов N в поверхностном слое толщиной $\frac{\lambda}{4}$.

Рассмотрим его изменение $N(x)$ в направлении $p-n$ -перехода. Число сгенерированных электронов под действием фотонов пропорционально высоте пор x :

$$N_g = gpx\hbar\omega, \quad 0 \leq p \leq 1, \quad (5)$$

где g – коэффициент генерации электронов по x , p – коэффициент пористости пленки. Число рекомбинированных пар электрон-дырка пропорционально как росту, так и убыванию величин p , x :

$$N_z = zp(1-p)x(L_D - x), \quad (6)$$

где z – коэффициент рекомбинации.

Совместная вероятность реализации двух независимых статистических процессов генерации и рекомбинации

$$P(N_g, N_z) = \frac{gzp^2(1-p)}{N^2} \hbar\omega x^2 (L_D - x) \quad (7)$$

Условие максимумов $P(N_g, N_z)$ по p , x :

$$\frac{\partial P(N_g, N_z)}{\partial x} \Big|_{x=x_*} = 2x_*(L_D - x_*) - x_*^2 = 0, \quad x_* = \frac{2}{3} L_D \quad (8)$$

$$\frac{\partial P(N_g, N_z)}{\partial p} \Big|_{p=p_*} = 2p_*(1-p_*) - p_*^2 = 0, \quad p_* = \frac{2}{3} \quad (9)$$

Оптимальная толщина пористого слоя составляет $\frac{2}{3}$ часть диффузионной длины электронов при коэффициенте пористости $p = p_* = \frac{2}{3}$.

Мы ниже рассмотрим возможность наблюдения в эксперименте закономерности, описываемой формулой (8). Измерение пористости наноструктурированных пленок и проверка формулы (9) представляет отдельную экспериментальную задачу.

В качестве исходного кремния был использован монокристаллический кремний p -типа проводимости, толщиной 350 мкм, с удельным сопротивлением 12 Ом·см, $p-n$ -переход сформирован с помощью термодиффузии фосфора. Толщина n^+ -слоя порядка

диффузионной длины электрона от 700-1500 нм, это позволяет выбрать высоту пор, образуемых после травления поверхности, меньше, чем расстояние до $p-n$ -перехода. На рис. 1 показана конструкция солнечного элемента с пористым кремнием.

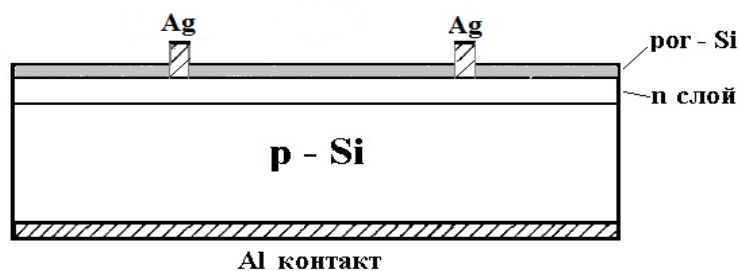


Рисунок 1 - Конструкция солнечного элемента с пористым кремнием

Контакт серебро-алюминий был получен путем напыления металлического Ag . Пористый кремний получен с помощью электрохимического анодирования поверхности n^+ -слоя при различных плотности тока и времени травления. Электрохимическое анодирование проводилось в электролите HF :этанол в соотношении 1:1 и при плотности тока анодизации $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

С увеличением плотности тока анодизации и времени травления глубина проникновения пористого покрытия увеличивается в направлении к плоскости $p-n$ -перехода. Для поиска эффективной толщины пористого слоя кремния x_* , при котором ток короткого замыкания солнечного элемента имеет максимальное значение, было проведено травление диффузионного n -слоя СЭ различной длительностью по времени.

Были получены изображения микроструктуры поперечного сечения пористого кремния, охватывающего $p-n$ -переход с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). С целью лучшей визуализации слоев $p-n$ -перехода и пористой структуры использовались раствор высокой концентрации HF и сильное освещение вольфрамовой лампой торца образца.

На рис. 2 а) показано СЭМ-изображение поперечного сечения образца с пористым кремнием при коротком времени травления n -слоя, на рис. 2 б)- при длительном травлении.

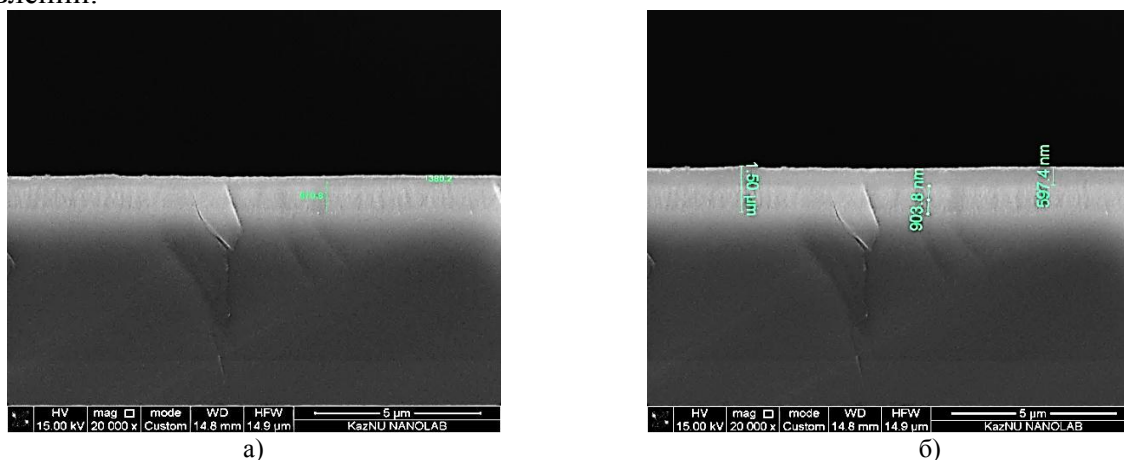


Рисунок 2 - а), б) - СЭМ изображения поперечного сечения СЭ с пористым кремнием

Из СЭМ-изображений видны области $p-n$ -перехода, толщины n -слоя (1,5 мкм) и пористого слоя (903,8 нм) СЭ.

Были измерены токи короткого замыкания $I_{кз}$ образца СЭ с пористым слоем, при освещении вольфрамовой лампой накаливания мощностью $87 \text{ мВт}/\text{см}^2$. Также измерены напряжения холостого хода и коэффициент заполнения по кривой вольтамперной характеристики солнечного элемента.

Вначале были измерены выходные параметры полированного СЭ без пористого слоя, затем с различной толщины пористого кремния.

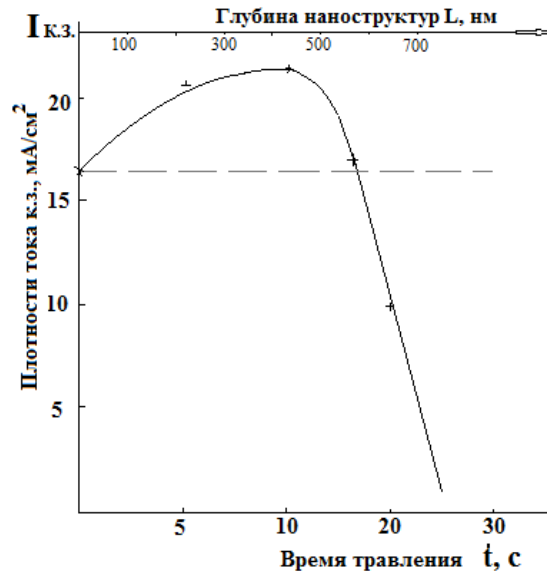


Рисунок 3 - Изменение плотности тока короткого замыкания СЭ с ростом глубины пор (вернее шкала по оси абсцисс), пропорциональной времени травления

Рис. 3 показывает существование эффективной глубины пор, при которой плотность тока короткого замыкания СЭ имеет максимальное значение. Глубина нанопор определялась из СЭМ изображении (рис. 2 а), б)).

Максимум тока короткого замыкания $22,1 \text{ мА}/\text{см}^2$ соответствует времени травления 10 с и 420 нм глубины залегания пористого кремния в n -слое СЭ. Ток короткого замыкания увеличивается на 30% от первоначального значения без пористого кремния.

На рис. 4 показано изменение эффективности СЭ с ростом толщины пористого n -слоя по направлению к $p-n$ -переходу. Эффективность СЭ при глубине залегания пористого слоя 420 нм от поверхности составляет около 35 % по сравнению с первоначальным значением эффективности без пористого слоя.

Из рис. 3, 4 видно, что оптимальная высота пористого слоя СЭ, обеспечивающая максимум тока короткого замыкания ($x_{*,I}$) и коэффициента полезного действия СЭ ($x_{*,W}$) равна, соответственно $x_{*,I} = 0,55$, $x_{*,W} = 0,70$, что ближе к теоретическому значению,

$$x_{*,W} \approx \frac{2}{3} L_d \text{ (если принять } L_d \approx 600 \text{ нм, согласно рис. 4).}$$

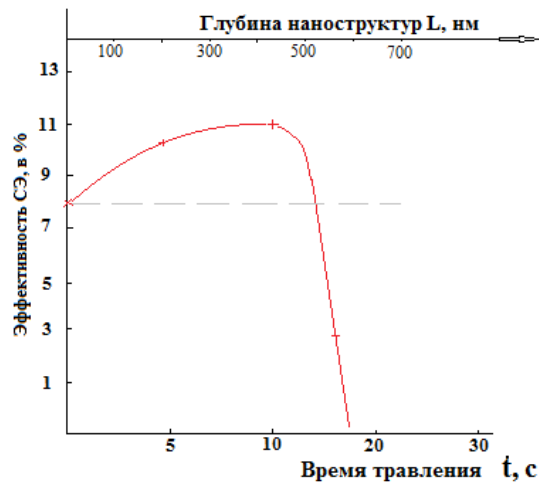


Рисунок 4 - Изменение эффективности СЭ с ростом глубины пор в n -слое в направлении к плоскости $p-n$ -перехода(верхняя шкала по оси абсцисс)

Широко используемая в фотовольтаике технология текстурирования поверхности солнечных элементов с целью обеспечения антиотражения, пассивации рекомбинации носителей заряда нуждается в теоретическом обосновании. В работе теоретически и экспериментально показано существование оптимальной глубины текстурирования в виде пористого слоя кремния. Из теории также следует существование оптимального значения пористости рабочей части солнечного элемента.

Результаты настоящей работы могут быть использованы для существенного (до 35%) повышения эффективности солнечных элементов. Особенно важно то, что доказанный в настоящей работе факт существования оптимального набора параметров солнечных элементов может иметь универсальное приложение к совершенствованию различных технологий (электрохимическая порошковая технология, технологии лазерной обработки поверхности, технология использования органических элементов и т.д).

1. Алферов Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур //Физика и техника полупроводников. -1998. том 32, № 1. С. 3-18.
2. Шилиев П.А., Павлов Д.А. Полупроводниковые гетероструктуры: гетеропереход //Учебно-методическое пособие. Н. Новгород. -2009. С. 1-18.
3. Нечаев М.С., Паращук Д.Ю. Квантово-химическое исследование новых редокс-медиаторов на основе комплексов меди и кобальта для фото-электрохимических солнечных батарей // Вестник Московского университета. (Серия 3). – 2012. - № 6. - С. 67-70.
4. Loganathan R. et al. Studies on dislocation and surface morphology of Al_xGa_x-N/GaN heterostructures grown by MOCVD // Journal of Alloys and Compounds, 2014. 616. P. 363- 371, (IF 2.726).
5. Воробьев Л.Е., Голуб Л.Г., Данилов С.Н., Ивченко Е.Л., Фирсов Д.А., Шалыгин В.А. Оптические явления в полупроводниковых квантово-размерных структурах // Изд-во СПбГТУ. Санкт-Петербург. 2000.
6. Lindstrom H., Holmberg A., Magnusson E. et al. A New Method for Manufacturing Nanostructured Electrodes on Plastic Substrates // Nano Letters. – 2001. - 1 (2). - P. 97-100.
7. Унтила Г.Г., Павлова А.П., Поройкова А.Ю., Рахимова Т.В., Манкелевич Ю.А., Кост Т.Н., Чеботарева А.Б., Дворкин В.В. Моделирование оптических свойств кремниевых солнечных элементов, текстурированных V-образными проникающими канавками // Физика и техника полупроводников. -2011. Том 45, Вып. 10. С1410-1416.
8. Panek P., Lipinski M., Dutkiewicz J. Texturization of multicrystalline silicon by wet chemical etching for silicon solar cells // J. Mat. Sci. - 2005. - Vol. 40. - P. 1459-1463.
9. Dekkers H. F. W., Duerinckx F., Szlufcik J., Nijs J. Silicon surface texturing by reactive ion etching // Optoelectronics Rev. - 2000. - Vol. 8. - N 4. - P. 311-316.

10. Gangopadhyay U., Dhungel S. K., Kim K., Manna U., Basu P. K., Kim H. J., Karunakaran B., Lee K. S., Yoo J. S., Yi J. Novel low cost chemical texturing for very large area industrial multi-crystalline silicon solar cells // *Semicond. Sci. Technol.* - 2005. - Vol. 20. - P. 938- 946.
11. Xi Zh., Yang D., Dan W., Jun Ch., Li X., Que D. Texturization of cast multicrystalline silicon for solar cells // *Semicond. Sci. Technol.* - 2004. - Vol. 19. - P. 485- 489.
12. Hylton J. D., Burgers A. R., Sinke W. C. Alkaline etching for reflectance reduction in multicrystalline silicon solar cells // *J. Electrochem. Soc.* - 2004. - Vol. 151. - № 6. - P. 408-427.
13. Tsujino K., Matsumura M., Nishimoto Y. Texturization of multicrystalline silicon wafers solar cells by chemical treatment using metallic catalyst // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* - 2006. - Vol. 90. - №1. - P. 100-110.

TERAHERTZ RADIATION DETECTOR BASED ON NANOSTRUCTURE OF TUNNELING TRANSITION IN SEMICONDUCTOR SYSTEM GaAs + NiSb

A.B. Akanaev and B.A. Akanaev

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

1. Introduction and problem statement

There are a number of methods of generating electromagnetic radiation (ER) in the terahertz range [1,2]. Spectrum of electromagnetic waves of that range falls between microwave and infrared radiation $\sim 3 * 10^{11} - 2 * 10^{13} = (\sim 0.3-20) \text{ THz}$ or $(10 - 600 \text{ cm}^{-1})$ or $1\text{mm}- 15\mu\text{m}$. Such oscillation frequency provides high speed data transmission through optical fiber and wireless networks, and low energy of photons of this radiation with significant penetration ability makes it an indispensable tool for the diagnosis of living organisms. The prospects are significant for the use of radiation in the range of spectroscopy of long molecules, biopolymers and nanostructures such as fullerenes and nanotubes [3], terahertz tomography [4]. However, there were not securely managed sources and sensitive detectors for effective practical use of ER on this promising band. In work [5] the generation method is offered is parametric tunable radiation in an IR and terahertz areas. The coherent molecular oscillations of hydrogen excited by a powerful beam of the ruby laser with wave length 6943A served in this system (fig. 1) as a pump wave. It is shown that using one of from tunable waves in near IR area it is possible to receive the second wave of radiation rebuilt on frequency in an area IR (i.e. terahertz) a wave band according to a synchronism condition: $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_M, \Omega_1 + \Omega_2 = \Omega_M$. Possibility of generation of the coherent radiation this method is shown by a number of work [6].

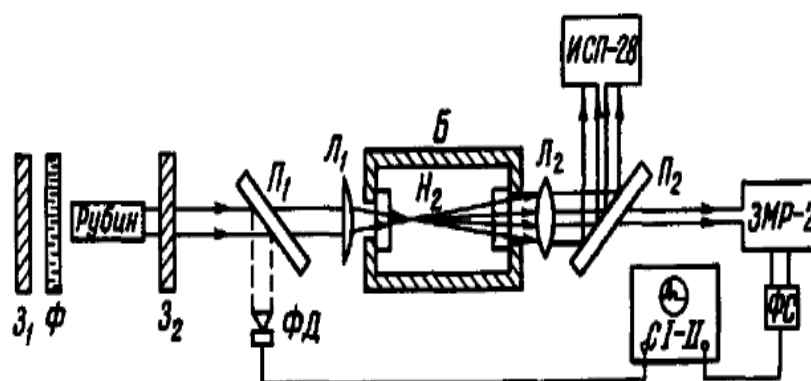


Figure 1

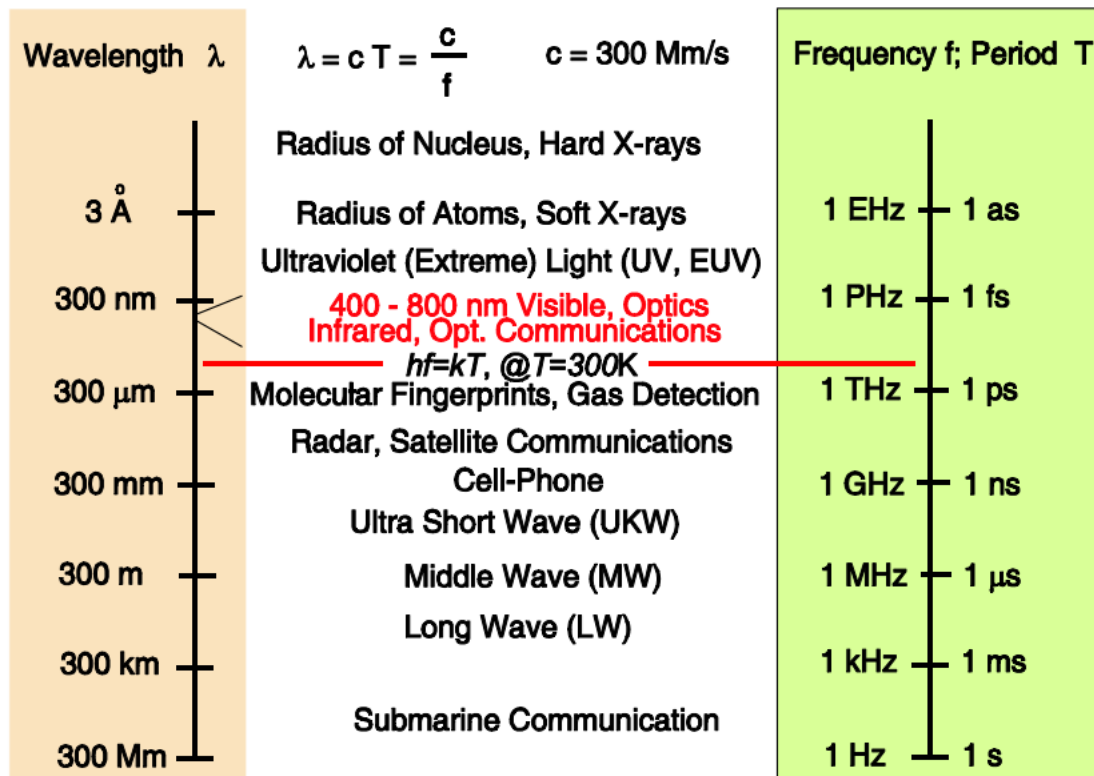


Figure 2 - Spectrum of electromagnetic radiation

In [7] a graphene detector of terahertz radiation was suggested, a feature of the proposed device is the use of the graphene membrane.

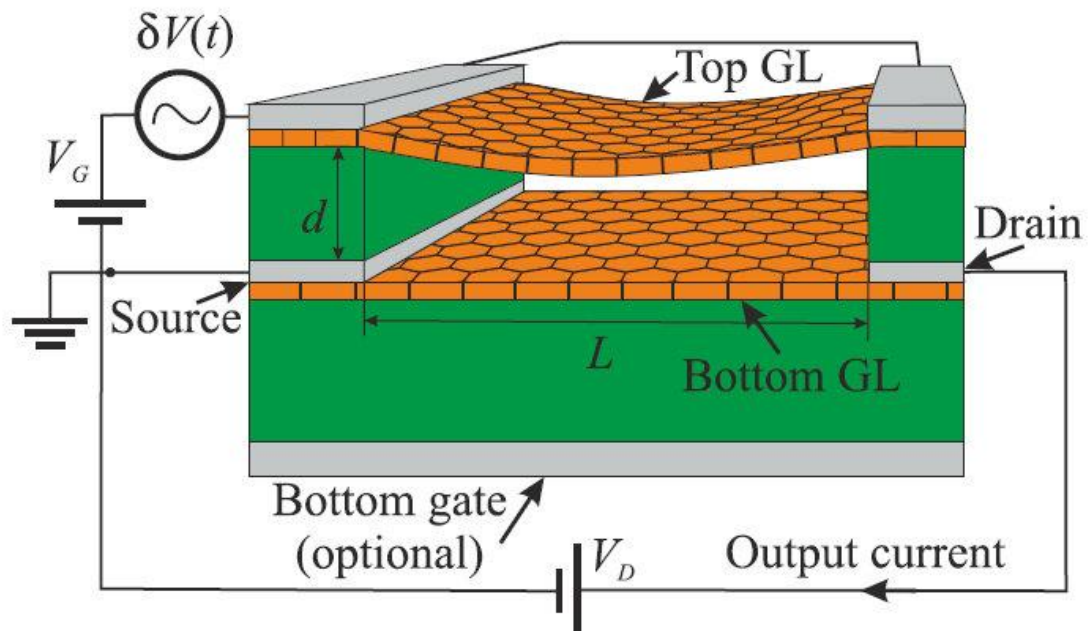


Figure 3 - Scheme of a graphene detector

The new device is a field effect transistor whose gate is designed as a flexible graphene lobe (Figure 3). Since graphene is a material with the smallest possible thickness (atom), it has unique mechanical properties such as high strength, stiffness and hence a high natural frequency of

mechanical vibrations. In addition, graphene is a good conductor of current and has a high mobility of charge carriers. The combination of mechanical and electrical characteristics of graphene should according to the authors provide the interaction of terahertz radiation with multiple effects. Initially, the incident radiation enters into resonance with the oscillations of the electrons in graphene - an effect known as a plasmon resonance (plasma waves: the collective oscillations of electrons in metals and semiconductors). Due to this, the amplitude of oscillation of electrons increases and as a result, the field strength in the space between the membrane and the separated graphene from which a small channel gap transistor increases as well. The electric field attracts the membrane, and the magnitude of attraction force varies over time in proportion to the square of the field strength. If the terahertz radiation incident on the membrane is modulated, then harmonic is in fluctuations of the field, corresponding to the frequency of the modulating signal. The additional modulation harmonics cause mechanical resonance, if the harmonic frequency matches the frequency of the vibrating membrane. Under the conditions of resonance, amplitude of oscillation of the membrane increases many times. Since graphene strength is high enough, the membrane withstands these variations without interruption, but its movement impacts inevitably on the electrical parameters of the transistor as a whole. The current flowing through the circuit changes due to varying the capacitance between the substrate and the graphene, and these changes can be easily detected. Of course, dual plasma-mechanical resonance of the instrument is possible only upon detecting the modulated radiation, but namely modulated terahertz radiation is very important from a practical point of view. Terahertz signal modulated at a frequency of hundreds of MHz or GHz units, it is thereby (possibly) that due to what information in Wi-Fi devices will be transmitted in the future. Now carrying frequencies, and modulation frequencies in wireless communication systems are growing, which allows us to transmit data faster. The first graphene detector (Figure 4) was created in the center of advanced materials at University of Maryland [8], which is recording a wide range of EMR including terahertz range operating at a temperature of $300^0 K$. It registers terahertz radiation in eight or nine orders of magnitude faster than traditional systems, often requiring cooling to 3 - 4 K. So researchers see its main field of application in the creation of a new generation of terahertz scanners. Such systems are used for medical diagnosis, as well as the inspection of people and luggage. The photoelectric effect that arises in graphene is used in detector. In graphene there is maximal carrier mobility among all known materials. Electrons reach the nodes of one of the two metal electrodes moving between the atomic lattice of graphene. Under the influence of external EMI, they reach one of them more often than the other. It is this asymmetry of distribution which produces an electrical signal corresponding to the level of registered terahertz radiation. Using graphene, detector can determine the amount of reflected radiation and digitize the result, turning it into the structure of the scanned image.

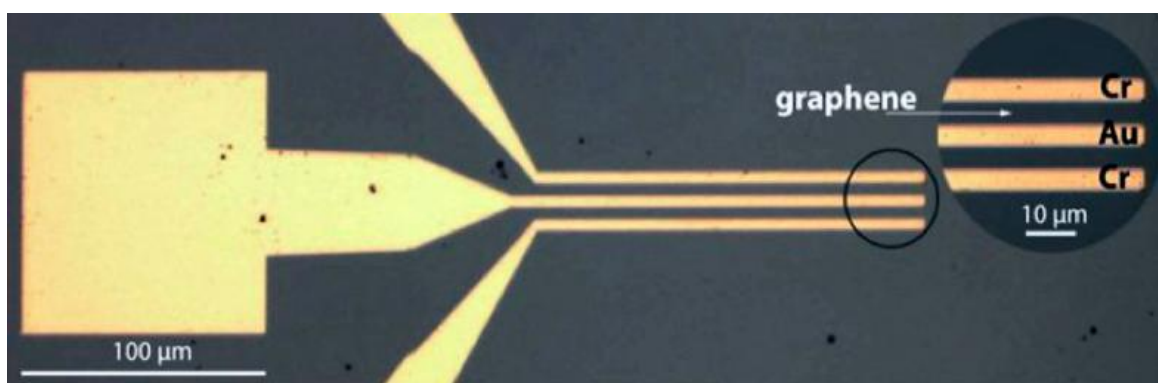


Figure 4 - The prototype of graphene detector (image: Thomas Murphy)

Unlike X-ray, terahertz radiation relates to non-ionizing. This makes it possible to apply it everywhere without the risk of adverse effect on the sensitive equipment, biological cell and human health. Terahertz radiation easily penetrates through clothes and skin of a person, but it is reflected

from solid objects (metal, bone) and is absorbed by the liquid. Due to this doctor can easily identify damage of the periosteum, assess the condition of blood vessels and muscles without unnecessary exposure of patients. Instead of X-ray apparatus it is often possible to use THz tomography which is used by modern medicine. T-rays are used in other areas: they help archaeologists to carry out non-destructive investigation of worn artifacts, art critics to determine the authenticity of the pictures and find hidden line under a layer of paint, engineer to analyze the samples and identify the smallest anomalous structures of material. With their help, security officials detect hidden weapons and alcoholic beverages under clothing of passengers and visitors.

2. Results and discussion

We propose to use the effect of nanostructured semiconductor heterojunction in GaAs + NiSb as a detector of terahertz radiation. The existence of nanostructured tunneling transition in the heterostructure has long been known [8] (Figure 5).

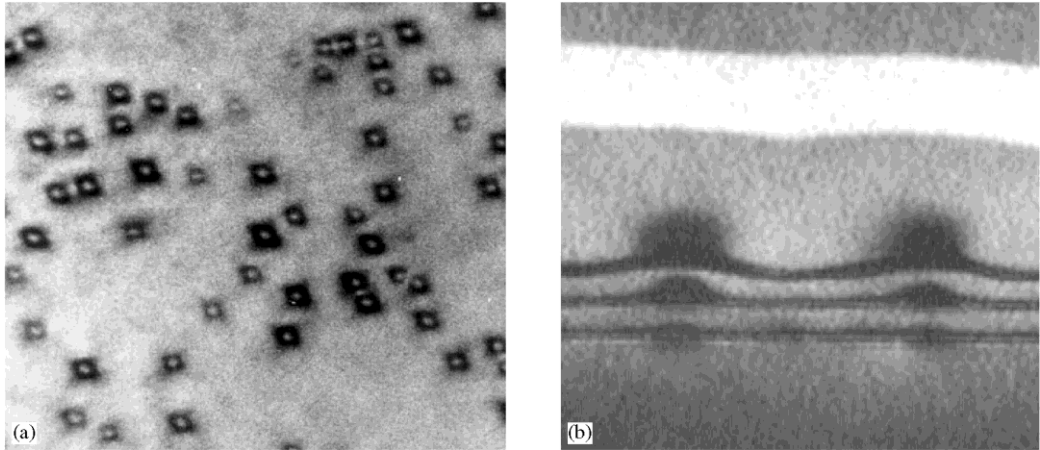


Figure 5 - Nanostructure of tunneling transition

However, the density of nanodots is significantly higher at the boundary of NiSbGaAs due to the fact that NiSb relates to semimetals (with a density of $\sim 10^{19}$). We have shown that in the field of tunneling transition (Figure 6)

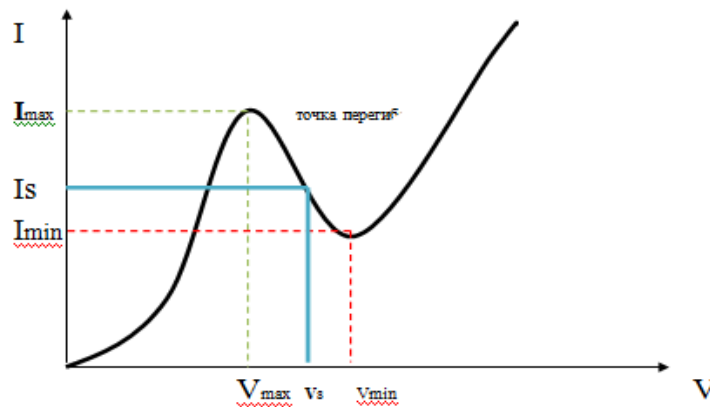


Figure 6

The behavior of the interaction of the detected radiation with quantum dots is described by Van-der-Pol:

$$\frac{d^2}{dt^2} X(\tau) - (1 - X(\tau)^2) \varepsilon \left(\frac{d}{dt} X(\tau) \right) + X(\tau) = F(X(\tau))$$

with parameters depending on the properties of the nanostructures. We investigate some of the radiation detection modes by tunneling diode in solar inverters system (Figure 7).

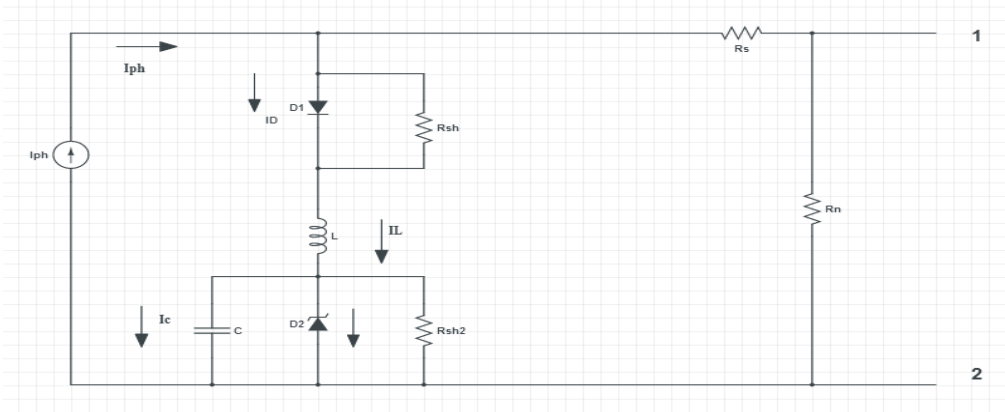


Figure 7

It is noted that solar converters in space objects can be used not only for generating electrical energy, but also as a receiving antenna of terahertz radiation from space. The optimal conditions of operation of such devices were found from the analysis of the Van-der-Pol equation to such a regime.

1. Yun- Shik Lee. Principles of Terahertz Science and Technology. Springer,2009.
2. R.Kohler et.al. Terahertz semiconductor- heterostructure laser. Nature . (2002), vol.417, p.. 156-159.
3. Grischkowsky, et.al. J. Opt. Soc. Am. B/Vol.7.No.10,1990. Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors.
4. S.Wang and X-C Zhang, J.Phys.D:Appl.Phys.37(2004), Pulsed terahertz tomography.
5. B.A. Akanaev and Y. Petselt, JETP Lett.3, 211(1966).
6. J. Ducuing, R. Frey and F. Pradere, *Tunable Lasers and Application*, A. Mooradian, T.Jaeger and P. Stokseth,eds.(Springer-Verlag,Berlin,1976),p.81.
1. R. Frey and F. Pradere, Optics Letters/Vol.5, No. 9/ sep.(1980),pp..374-376.
7. M.I. Dyakonov and M.S. Shur, Phys. Rev. Lett.71, 2465 (1993).
2. D.Svintsov,V.G. Leiman, V.Ryzhii, T. Otsuji and M.S. Shur, J. Phys.D: Appl. Phys.9Jun.(2014).
8. Denis Drew et.al. , Nature, Journ., pp., (2016).
9. J.H.Marsh,D.Bhattacharyya, A.SaherHelmy, E.A.Avrutin, A.C.Bryce. Engineering quantum-dot lasers. Physica E 8(2000),p.154-163.
10. S.A.Aitchojin, B.A.Akanaev, A.B. Akanayev,Proceedings of ISER N.-Y.,14 March (2016),pp.54-57. ISBN:978-93-85973-62-8.

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ: ДОСТИЖЕНИЯ, ТЕНДЕНЦИИ, ПРОБЛЕМЫ

С.А. Козюхин¹, А.Р. Тамеев², Г.Л. Русинов³, В.К. Иванов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им.А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

³Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург,
Россия

В современную эпоху растущие жизненные стандарты увеличивающегося населения Земли не могут быть удовлетворены с помощью традиционных подходов; в частности, истощающиеся источники углеводородного топлива и связанные с их использованием экологические проблемы, постоянный рост энергопотребления вынуждают человечество отвечать на поставленные вызовы и искать альтернативные источники энергии. По

оценкам экспертов, уже сейчас производство энергии в мире не соответствует потребностям человечества, причем к 2050 году эта разница может составить примерно 15 ТВт. На сегодняшний день значительная часть энергии производится с помощью ископаемого углеводородного топлива, что является одной из предпосылок глобального потепления.

Одним из наиболее доступных и перспективных альтернативных источников энергии является солнечная энергия. Солнечные батареи или солнечные элементы являются весьма привлекательным источником энергии, поскольку количество попадающей на поверхность Земли энергии чрезвычайно велико. Например, в течение всего одного(!) часа на Землю поступает больше энергии, чем в настоящее время обеспечивают все углеводородные источники в течение одного года.

Однако, несмотря на значительные темпы роста солнечной энергетики, объем вырабатываемой в настоящее время фотовольтаикой электроэнергии мал даже по сравнению с другими источниками возобновляемой энергии. Основным барьером, препятствующим широкому внедрению солнечных элементов, является высокая стоимость энергии. На сегодня фотовольтаика - это дорогой источник энергии, практически полностью дотируемый государствами.

Цена на электроэнергию, вырабатываемую фотовольтаическими установками, варьируется в диапазоне от 0,15 до 0,29 евро/кВт·час. Для сравнения, цена на электроэнергию, вырабатываемую традиционными источниками энергии, составляет в настоящее время 0,02 – 0,035 евро/кВт·час и по прогнозам к 2020 году возрастет до 0,05-0,06 евро/кВт·час. Таким образом, для того, чтобы фотовольтаика могла конкурировать с традиционными источниками энергии, цена на электроэнергию, производимую солнечными элементами, должна быть снижена примерно в 5-10 раз. Решение этой проблемы невозможно без разработки новых прорывных технологий.

Последние десятилетия на рынке солнечной энергетики доминировала кремниевая технология, ключевым элементом которой лежит плоский диод с одиночным *p-n* переходом; в настоящее время данная технология сталкивается с серьезной конкуренцией со стороны так называемых солнечных батарей 3 поколения – устройств, использующих некремниевые материалы и иные принципы разделения фотоиндуцированных зарядов. Следует отметить, что все многообразие солнечных элементов, появившихся с момента изобретения первого кремниевого фотоэлемента в 1954 г. Чапином, Фуллером и Пирсоном [1] до недавнего времени, было принято разделять на два поколения. Первое поколение включает солнечные элементы на основе объемных монокристаллических и поликристаллических материалов (поликремний, моно- и мультикристаллический кремний, GaAs). Подобные устройства характеризуются относительно высоким КПД, высокой стабильностью параметров, но при этом имеют и высокую стоимость. Ко второму поколению солнечных элементов принято относить тонкопленочные элементы на основе *a-Si:H*, *μc-Si:H*, поликристаллических CdTe/CdS, Cu-In(Ga)-Se(S) (т.н. CIGSS) и органических материалов, которые позволяют снизить расход дорогостоящих материалов, имеют относительно низкую стоимость, но обладают невысокими КПД и недостаточной стабильностью.

Необходимо отметить, что ни 1, ни 2 поколение солнечных элементов не могут обеспечить конкурентоспособность фотовольтаики не только с традиционными, но и с иными альтернативными возобновляемыми источниками энергии. Предполагается, что эту проблему позволят решить солнечные элементы третьего поколения. Решение проблемы связано с необходимостью преодоления ограничения Шокли-Квиссера [2], и оно невозможно без использования достижений нанотехнологий. Одним из перспективных направлений развития фотовольтаических устройств и солнечной энергетики в целом является создание солнечных элементов третьего поколения на базе широкозонных нанокристаллических полупроводников типа TiO₂, светочувствительность которых сенсibilизирована органическими или металлоорганическими красителями. Наибольший

прогресс за последние несколько лет в разработке фотовольтаических устройств данного типа достигнут на т.н. твердотельных сенсibilизированных красителем ячейках (ASDSC, от английского All-Solid Dye-sensitized Solar Cell). Это относится как к фундаментальным основам функциональных материалов, так и к практическим аспектам, поскольку для эффективности, изначально очень низкой, в 2016 году был достигнут показатель равный 22.1% [3]. В данной работе анализируются как материаловедческие аспекты отдельных функциональных материалов данных ячеек, позволившие достичь столь стремительного прорыва, так и тенденции в создании структур различного типа, включая tandemные конструкции с кремниевыми солнечными элементами, что дает основания для целенаправленного проведения исследовательских работ по созданию ASDSC.

Отправная точка, положившая начало исследовательскому буму в этой области, датируется 2009 годом, когда группа японских ученых обнаружила уникальные свойства свинец-галогенидных перовскитов общей формулы $APbX_3$ (X — I, как правило, либо Br или Cl), где в качестве А-катиона может служить производное органического вещества с молекулой небольшого размера, например метиламмоний [4]. В этих соединениях под действием света рождается экситон — связанная пара электрона и дырки, которые движутся в направлении противоположных электродов ячейки. Электроны попадают в мезопористый полупроводник — тот же диоксид титана, что и в обычных устройствах типа ячейки Гретцеля, — а для переноса дырок к противоположному электроду используют органический полупроводник с подходящими уровнями молекулярных орбиталей и подвижностью дырок. Важным моментом является то, что такие ячейки, в отличие от традиционных ячеек Гретцеля, не содержат жидких компонентов, что резко повышает их эксплуатационные возможности.

В настоящее время исследования ASDSC-ячеек активно ведутся во всем мире, и прогнозы обещают скорое повышение их эффективности до 30%. Однако твердотельные ячейки не лишены недостатков, основные из которых также анализируются в данной работе. Во-первых, используемые для переноса дырок органические полупроводники *p*-типа пока очень дороги, их вклад в стоимость окончательного продукта может превышать 50%. Во-вторых, если создание лабораторных прототипов с рабочим элементом размером около 10×10 мм² не составляет проблем, то производство ячеек с большой площадью поверхности все еще затруднено. Наконец, сам перовскитный краситель содержит токсичный свинец, и поскольку свинец-галогенидные перовскиты растворимы в воде, неизбежна опасность рабочего материала ячеек для окружающей среды и человека, как в процессе эксплуатации, так и при утилизации отработавших устройств. Решение каждой из этих проблем находится на разных этапах, но общие тенденции в настоящее время уже вполне очевидны. Например, для изготовления ячеек большой площади возможно использование альтернативных технологий, основанных либо на напылении рабочего материала, либо на применении струйной печати и полива из растворов.

1. Chapin D.M., Fuller C.S., Pearson G.L./ J. Appl. Phys. 1954, V.25, N 5, P.676.
2. Shockley W., Queisser H. J./ J. Appl. Phys. 1961, V.32, P.510.
3. http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
4. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, J. Am. Chem.Soc. 131 (2009) 6050—6051.

СЕКЦИОННОЕ ЗАСЕДАНИЕ

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК SiC, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ

Д.И. Бакранова¹, С.А. Кукушкин², К.Х.Нусупов¹, А.В. Осипов², Н.Б. Бейсенханов¹

¹Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

²Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

В последние годы получил распространение новый метод синтеза тонких низкодефектных пленок SiC на Si [1]. Метод заключается в замене части атомов матрицы кремния на атомы углерода с образованием молекул карбида кремния: $2Si + CO = SiC + SiO$.

В этой работе, пленки SiC были синтезированы в специальной установке, описанной в [1]. Партия образцов была выращена в течение 15 мин при температуре 1250°C и давлении газа CO 264 Па. Фазовый состав и структура пленок исследовались методом фотографической рентгеновской дифракции с использованием узкоколлимированного ($0.05 \times 1.5 \text{ mm}^2$) монокроматического (CuK_{α}) пучка рентгеновских лучей, направленного под углом 5° к поверхности образца. Структура пленок SiC также исследовалась на электронографе ЭМР-100 при энергии электронов 50 кэВ. Топография поверхности пленок исследовалась на атомно-силовом микроскопе JSPM5200 Jeol Japan с использованием полуконтактного (AFM AC) метода. Поверхность пленок также исследовалась с помощью конфокального рамановского микроскопа фирмы WITec Alpha 300R.

На рентгеновской дебаеграмме наглядно показано, что пленки SiC содержат почти все известные линии β -модификации карбида кремния (3C-SiC). На некоторых линиях нанокристаллической фазы β -SiC также наблюдается наложение единичного рефлекса, полученного отражением от крупного кристалла карбида кремния, сформированного в области попадания узкоколлимированного рентгеновского пучка на поверхность. С помощью метода Clark и Zimmer, основанного на измерении размеров пятен, были определены размеры крупных кристаллов β -SiC. Размеры составили величины 85×110 мкм в плоскости (220), 85×120 мкм в плоскости (331). При этом толщины пленок SiC, синтезированных методом замещения атомов, обычно не превосходят 100-150 нм [3]. С помощью метода Джонса были определены средние размеры нанокристаллов β -SiC в переходной области «пленка-подложка», составившие величины 3.1 нм в плоскости (111), 4.7 нм в плоскости (220) и 7.3 нм в плоскости (311). Установлено, что окруженный вакансионными кластерами зародыш SiC в переходной области «пленка-подложка» имеет размеры в пределах 3 – 7 нм.

Методом АСМ показано, что синтезированные пленки SiC имеют пирамидальную структуру поверхности с колебаниями высоты до 19 нм, с отчетливой фрагментацией зерен размером от 100 до 200 нм и это обусловлено оптимальной температурой процесса синтеза, способствующей формированию совершенной кристаллической структуры пленок карбида кремния. Методом электронной дифракции показано, что пленки 3C-SiC

являются эпитаксиальными и не содержат двойников на поверхности [2]. Анализ фотографий поверхности пленок SiC с 1000-кратным увеличением показывает отсутствие царапин.

1. S. A. Kukushkin and A. V. Osipov, Phys. Solid State 50 (7), 1238 (2008).
2. Bakranova D.I., Kukushkin S.A., Nussupov K. Kh., Osipov A.V., Beisenkhanov N.B. // 4th International Conference on Nano and Materials Science (ICNMS 2016). New York, 2016. MATEC Web of Conferences. 43. 01003.
3. S.A. Kukushkin and A.V. Osipov. // J. of Phys. D: Appl. Phys. 2014. 47. 313001-313041.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ГАЗА НА РАЗМЕРЫ И СТРУКТУРЫ ПЫЛЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ

С.А. Оразбаев^{1,2}, Т.С. Рамазанов, М.Т. Габдуллин², М.К. Досболаев^{1,2},
Д.Б. Омирбеков²

¹ Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики,
КазНУ им. аль-Фараби, Казахстан, 050040 Алматы, пр. аль-Фараби, 71

² Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, КазНУ им. аль-Фараби, Казахстан, 050040 Алматы, пр. аль-Фараби, 71

Влияние температуры газа на формирование и рост частиц было исследовано во многих работах в плазме смеси газов аргона и силана [1-3]. Как показано экспериментально, небольшие отклонения параметров плазмы и газа (температура газа, давление и концентрация электронов) могут полностью изменять закон роста кластеров, формирование частиц и их поведение [4]. Когда температура газа увеличивается, формирование частиц задерживается по времени. В данной работе было изучено влияние температуры газа в пределах от 100°C до -30°C. Все эксперименты проводились при постоянных параметрах плазмы: давлении газа и мощности разряда.

Плазма высокочастотного емкостного разряда зажигается в цилиндрической трубке, (размером 130x30 мм) расположенной в вакуумной камере. Для охлаждения и нагревания газа, составляющего плазму, вдоль цилиндрической трубки была расположена система охлаждения и нагрева. Нагрев газа происходит за счет печки, а охлаждение – за счет жидкого азота. Для контроля и управления температурой газовой среды используются специальные датчики. Схема установки для нагрева и охлаждения плазмообразующего газа показана на рисунке 1.

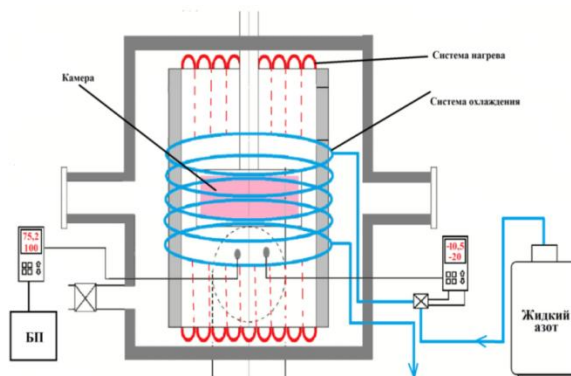


Рисунок 1 – Схема установки для нагрева и охлаждения плазмообразующего газа

В данной работе рассматривалось увеличение напряжения самосмещения и падение концентрации электронов при увеличении температуры плазмообразующего газа. Данный

процесс требует больше времени, которое характеризуется параметрами формирования и роста частиц. Также были получены зависимости зарождения частиц от температуры газовой среды при различных параметрах: давления газа и мощности разряда.

С помощью напряжений самосмещения и концентрации электронов были построены зависимости диаметра частиц и их концентрации от времени синтеза в Ar/CH₄ плазме (рисунки 2,3) при разных температурах.

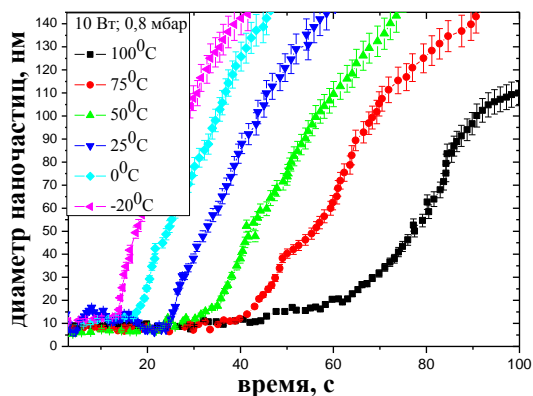


Рисунок 2 – Время зарождения наночастиц при различных значениях температуры плазменной среды Ar/CH₄

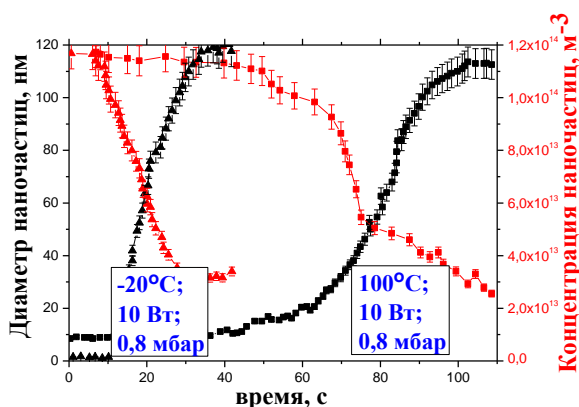


Рисунок 3 – Разница времени зарождения наночастиц при температурах плазменной среды -20°C и 100°C

Экспериментальные результаты показали, что время синтеза, формирование и рост наночастиц зависят от параметров плазмы, то есть от мощности разряда, давления газа, времени синтеза и температуры плазмообразующего газа. Было определено, что при нагревании плазмообразующего газа от 25°C (комнатной температуры) до 100°C время формирования частиц увеличивается, а при снижении температуры от комнатной 25°C до -30°C, оно уменьшается (рисунок 3).

1. L. Boufendi and A. Bouchoule Particle nucleation and growth in a low – pressure argon-silane discharge // Plasma Sources Sci. Technol. – 1994. – Vol. 3. – P. 262.
2. G. Wattieaux, A. Mezeghrane, L. Boufendi Electrical time resolved metrology of dust particles growing in low pressure cold plasmas// Physics of Plasmas.-2011.-Vol. 18.-P.093701.
3. U. Bhandarkar, U. Kortshagen and S. L. Girshick Numerical Study of the Effect of Gas Temperature on the Time for Onset of Particle Nucleation in Argon-Silane Low Pressure Plasmas // Journal of Physics D.-2003.-Vol.36.-P.1399.
4. М.Т. Габдуллин, С.А. Оразбаев, М.Сламия, Д.Г. Батрышев, М.К. Досболаев, Рамазанов Т.С. Исследование процесса синтеза углеродных нано-и микрочастиц в плазме ВЧ разряда// Сборник тезисов III Международной научной конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов». – Алматы, Казахстан, 2014. – С. 121.

MIXED COBALT CONTAINING PEO-COATINGS ON ALUMINUM ALLOY

M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, A.V. Karakurkchi

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
21, Frunze Str., Kharkiv, 61002, Ukraine, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua*

Principles of plasma electrolytic oxidation of the AL25 aluminum alloy in diphosphate alkali solutions containing cobalt(2+) ions are discussed. It has been established that a variation in the concentration of the electrolyte components provides the formation of mixed-oxide coatings consisting of the basic matrix materials and the cobalt oxides of different content. An increase in the cobalt oxide content in the coating is achieved by the variation in electrolysis current density as well as the treatment time due to both the electrochemical and thermo-chemical reactions at substrate surface and in spark region. Current density intervals that provide micro-globular surface formation and uniform cobalt distribution in the coating are determined. The composition and morphology of the surface causes high catalytic properties of synthesized materials, which confirmed the results of testing in model reaction CO and benzene oxidation as well as fuel combustion for various modes of engine operation.

Keywords: AL25 alloy, cobalt oxides, plasma electrolytic oxidation, mixed oxide system, catalytic activity

Environmental and technical problems accompanying the operation of internal combustion engines (ICE) are associated with the incomplete combustion of fuel and, accordingly, the inevitable formation of toxic components (CO, NO_x, and soot). One of the perspective ways to improve the performance of ICE can be the use of catalysis in situ in the combustion chamber [1]. Catalytic processes are characterized by lower activation energies and consequently temperatures of the fuel burning start as well as its higher completeness [2]. These lead to a decrease in the maximum pressure in the combustion chamber and, hence, in the severity of engine operation and to the minimization of emissions of hazardous substances with exhaust gases.

The currently available hydrocarbon fuel combustion catalysts are divided into two groups: catalysts based on noble metals (most commonly Pd and Pt) and transition-metal oxides (Mn, Co, Fe, etc.), particularly those with a complex composition [3]. At high temperatures, significant advantages are shown by a family of catalysts based on d-metals in particular cobalt oxides, which exhibit thermal lability and high oxygen affinity [4]. Non stoichiometry cobalt oxides not only provide the thermal stability of the catalysts but also lead to a significant improvement of its reactivity.

In terms of rational designing and effective technology, it seems appropriate to deposit a catalytic layer directly on the surface of ICE pistons manufactured using AL25 alloys with an optimal combination of physic-mechanical and performance properties [5]. The most promising method for the formation of thin layers on aluminum alloys, in particular, silumins, is plasma electrolytic oxidation (PEO). This method provides the incorporation of catalytically active components into an alumina matrix owing to the implementation of both electrochemical and thermo-chemical reactions in high-energy modes [6, 7]. However, it should be taken into account that the PEO of silumins is complicated because these materials contain a large number of alloying components and inter-metallic compounds with different chemical properties of oxides. Previously, we have shown PEO expediency of the AL25 alloys in a diphosphate solution with the addition of manganese salts to produce mixed manganese and aluminum oxides of different compositions. On this basis, the aim set in this paper is a study of the electrolyte composition and the PEO modes for the formation of a mixed oxide layer with high cobalt content on the surface of the AL25 alloy.

Experimental

The studies were conducted using A99 aluminum and AL25 alloy samples with a working surface of 2.0 cm². The concentration alloying elements in a substrate, wt.%: Si – 11.0–13.0, Cu – 1.5–3.0, Ni – 0.8–1.3, Mg – 0.8–1.3, Mn – 0.3–0.6, Fe<0.8, Zn<0.5, Ti<0.2, Cr<0.2, Pb<0.1. The surface preparation included sequential procedures of mechanical grinding, etching in an alkaline solution, thorough washing with distilled water, and drying. Electrolyte solutions for the pretreatment and PEO were prepared from certified reagent-grade reactants and distilled water.

The PEO of samples with a working surface of 2 cm² was conducted using a B5-50 stabilized power supply that maintained voltage up to 300 V. PEO was implemented in an electrolytic cell under conditions of forced cooling of the electrolyte to a temperature of 20–30°C at a current density varied in a range of $i=2-10$ A/dm² up to final formation voltage 180–235 V; duration of oxidation process was to 40–60 minutes. PEO was implemented from working electrolytes composition, g/l: K₄P₂O₇ – 65.0–300.0; CoSO₄ – 7.5–46.5.

The chemical composition of the coatings was determined by X-ray photoelectron spectroscopy on an INCA Energy 350 energy dispersive spectrometer; X-ray radiation was excited via exposing the samples to a 15-keV electron beam. In addition, X-ray fluorescence analysis was conducted using a SPRUT portable spectrometer with a relative standard deviation of 10⁻³–10⁻²; the error in determining the component content was ±1 wt %. The surface morphology of the coatings was studied using a Zeiss EVO 40XVP scanning electron microscope (SEM). Images were recorded by the registration of secondary electrons (BSEs) via scanning with an electron beam; this mode made it possible to study the topography with a high resolution and contrast ratio. The surface roughness was evaluated by the contact method on 10 x 10 x 2 mm samples with an NT-206 scanning probe AFM microscope (lateral and vertical resolutions 2 and 0.2 nm, respectively; 1024 x 1024 scanning matrix, CSC cantilever B as probe, probe tip radius 10 nm).

The catalytic properties of the resulting oxide systems were studied in the oxidation of carbon(II) oxide to carbon(IV) oxide [8]. In addition, the catalytic properties of the materials were studied in the flameless oxidation of benzene with air [9].

Results and discussion

The results of experimental studies found that PEO process of alloy AL25 in diphosphate electrolytes containing cobalt (II) is a classic case [10]. Simultaneous progress of electrochemical oxidation and thermal decomposition of electrolyte components implemented in the mode of PEO contributes high adhesion of an oxide coating to the substrate and incorporation of catalytic component – cobalt oxides. Composition of multicomponent oxides depends both on the concentration ratio of the electrolyte components and the oxidation current density. Thus, the oxide system is logically enriched with cobalt by increasing its content in the solution, but the electrolyte stability as well as service time is reduced. At the same time, increasing the diphosphate concentration in the bath is not desirable because it leads to a decrease of PEO efficiency.

It was also established that the cobalt content in mixed oxide coatings increases when PEO is performed in the incident power mode. Starting current density i_1 is higher for forming barrier aluminum oxide film on the AL25 substrate, which is accompanied by oxidation of the alloying components and particularly silicon with soluble substances forming and promotes homogenization of the alloy surface [11]. After the process enters a mode of stable arcing current density for the second stage i_2 is reduced to ensure a formation of the mixed oxide layer. The current density for the first PEO stage in cobalt-diphosphate solution does not exceed the interval 8–10 A/dm², while the second stage is advisable to hold at current density of 2.5–3.0 A/dm². Characteristic parameters of voltage PEO process also depends on the composition of the electrolyte: arcing voltage U_i is 115–120 V, and the resulting formation voltage U_k 140–160 V. It should be noted that all voltage parameters grow with the electrolyte dilution and with increasing current density as well as the cobalt content in the mixed oxides increases with the current density and uniformity of its distribution on the surface is improved [12].

Surface morphology and composition of PEO coatings doped with cobalt oxides both depends both on the concentration of electrolyte and oxidation conditions – current density, voltage and time of formation (Fig. 1). The incorporation of the cobalt in oxide systems affects the formation of separate spheroid islets of characteristic blue-purple color. During the treatment the number of islet structures significantly increases, some the islets grow together, agglomerated and form a ceramic like mosaic patterns. The higher content of cobalt the more developed but at the same time the less uniform is the surface of coating (Fig. 1 *a, b*). Formed oxide systems have high developed micro globular surface [13] with cobalt content 8–30 at.% and low concentration of impurities, which is essential for the high catalytic properties of the material [3]. Analysis of the composition of oxide systems indicates non stoichiometric ratio of cobalt and oxygen which is favorable for the implementation of catalytic processes involving oxygen.

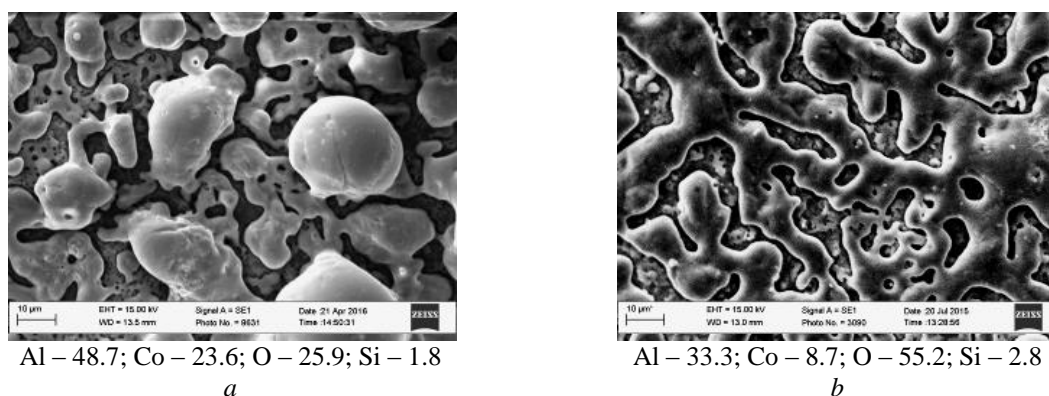


Fig.1 – Surface morphology and composition (at.%) of mixed oxide systems $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ obtained in PEO two stage mode ($i_1=8 \text{ A/dm}^2$, $i_2=2.5 \text{ A/dm}^2$) in diphosphate electrolytes (200 g/l $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$) with CoSO_4 concentration, g/l: *a* – 30; *b* – 10. Magnification 2000

It was established by AFM analysis that the surface topography of $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ system with cobalt content of 8–12 at.% (Fig. 2) is characterized by the high roughness and large grain size. Mixed oxide coatings are composed from the set of spheroid grains with an average size of 1–2 μm which gather and form the parts of smooth surface with the spherical grain agglomerates of 6–8 μm (Fig 2 *a*). The surface roughness may be characterized with the spread of grain size on the cross section between markers 1–2 (Fig. 2 *b*). In addition, the surface topography of oxides is characterized by rather large difference between hills and valleys (Fig. 2 *c*) of 0.3 μm up to 1.2 μm and alternating the spheroid and torus-shaped structures (Fig. 2 *c*).

Testing of the synthesized oxide systems in the model reaction of carbon(II) oxide oxidation to CO_2 showed that the ignition temperature is 230 $^\circ\text{C}$ and the complete conversion is achieved at 305 $^\circ\text{C}$ which is comparable with the indicators of platinum catalysts 217 $^\circ\text{C}$ and 297 $^\circ\text{C}$ respectively [8]. Completeness of model reaction of flameless oxidation of benzene at $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ catalyst is also higher than at palladium-containing catalysts. For instance the degree of benzene oxidation, which is determined by the amount of resulting CO_2 , for example, at a temperature of 300 $^\circ\text{C}$, is 5.0 times higher [8]. Tests of developed materials based on mixed oxide systems in model reactions of CO and benzene oxidation have shown that their catalytic activity is not inferior to the contacts that contain noble metals. This can be attributed to several factors: firstly due to a high affinity of non-stoichiometric cobalt oxides to oxygen and the corresponding decrease in the activation energy of destruction double bonds $\text{O}=\text{O}$ [14]. Secondly, the developed microglobular surface of oxide systems is characterized by a large number of catalytic centers and provides an increase in the number of elementary collisions and interactions in multicomponent systems.

Pilot tests of mixed oxides deposited on the surface of combustion chambers piston of the ICE, showed a reduction in fuel consumption at 1–3 % and NO_x emissions reduction at forced diesel engine operating modes. This is due to lower the ignition temperature of the air-fuel

mixture on the surface of Al | Al₂O₃·CoO_x catalyst composed of non-stoichiometric oxides with developed surface.

Thus we can conclude that the varying conditions of the PEO process allows formation of oxide coatings of different composition and morphology that are expected to affect their functional properties including catalytic activity in the process of burning fuel in internal combustion engines and reduce the toxicity of emissions improving fuel efficiency and environmental performance of engines [15].

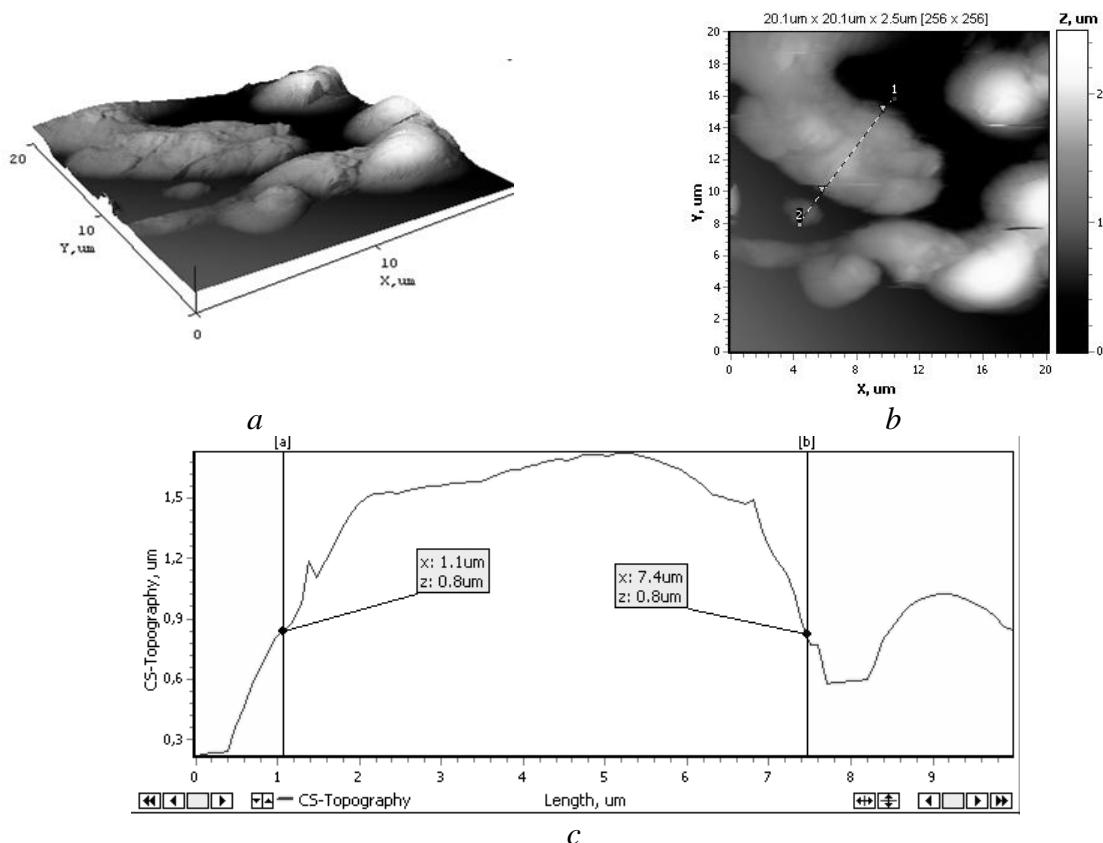


Fig.2 – 3D- (a) and 2D (b) maps of the surface and cross sections profile (c) between markers 1 and 2 for mixed oxide system Al | Al₂O₃·CoO_x with cobalt content 8.7 at.%. Scanning area 20 x 20 μm

Conclusions

(i) Mixed oxide systems Al | Al₂O₃·CoO_x were obtained on Aluminum alloy AL25 by plasma-electrolytic oxidation in a diphosphate electrolyte added with cobalt(II) sulfate. It was shown the composition and surface morphology of oxides strongly depends on the bath concentration and PEO regimes. It was established non stoichiometric ratio of cobalt and oxygen in deposits as well as that the cobalt content in mixed oxide increases when PEO is performed in the incident power mode.

(ii) Obtained mixed oxide systems have developed micro globular surface containing torus-shaped structures which roughness is caused by cobalt content. Such morphology is characterized by a large number of catalytic centers.

(iii) Synthesized oxides exhibit catalytic properties not inferior to the contacts that contain noble metals and can be recommended for use in the neutralization of gas emissions systems, as coatings for COI combustion chamber for the removal of toxins of various nature.

1. Parmon V.N., Ismagilov Z.R., Favorskii O.N. et al. The use of catalytic combustors in gas turbine devices of decentralized power supply. *Vestn. Ross. Akad. Nauk.* 2007. **77**(9): 819. [in Russian]
2. Stiles A.B. *Catalyst Supports and Supported Catalysts: Theoretical and Applied Concepts.* (Stoneham, MA: Butterworth, 1987).

3. Tyrina L.M., Rudnev V.S., Ustinov A.Yu. et al. Oxide coatings modified with transition and rare-earth metals on aluminum and their activity in CO oxidation. *Prot. Met. and Phys. Chem. Surf.* 2014. **50**(4): 508. DOI: 10.1134/S2070205114040170
4. Ved' M.V., Sakhnenko N.D. *The Manganese and Cobalt oxides formation on Aluminum alloys.* *Korroz.: Mater., Zashch.* 2007. (10): 36. [in Russian].
5. Loza K.N., Mityaev A.A., Volchok I.P. High-quality alloy for pistols. *Vestn. Dvigatelsestr.* 2012.(1): 135. [in Russian].
6. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Bogoyavlenskaya E.V. Simulation process of forming coatings on aluminum mixed oxides. *Korroz.: Mater., Zashch.* 2011. (8): 42. [in Russian].
7. Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Androshchuk D.S., Korniy S.A. Formation of Coatings of Mixed Aluminum and Manganese Oxides on the AL25 Alloy. *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.* 2016. **52**(2): 145. DOI: 10.3103/S1068375516020113
8. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Glushkova M.A. et al. The catalytic activity of coatings based on transition metals. *Energotekhnol. Resursosberezhenie.* 2012. (3): 38. [in Russian]
9. Androshchuk D.S., Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Yaroshok T.P. *Formation of Manganese oxides coatings on high alloying Aluminum alloys.* *Issue of Chemistry and Chemical Technology.* 2015. (1): 38. [in Ukrainian].
10. Sakhnenko N., Ved' M., Karakurkchi A., Galak A. A study of synthesis and properties of manganese-containing oxide coatings on alloy VT1-0. *East European journal of enterprises technologies.* 2016. **81**(3/5): 37. DOI: 10.15587/1729-4061.2016.69390
11. Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Zin' I.N., Kornii S.A. The principles of aluminum alloys corrosion resistance increasing: surface homogenization. *Ukr. Chem. J.* 2010. **76.** (9): 50. [in Russian]
12. Mchardy J. and Ludwig F. *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices.* (New Jersey: Noyes, 1992).
13. Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Kuryavyi V.G. Micrograins on the surface of anodic films. *Prot. of Metals and Phys. Chem. of Surf.* 2009. **45** (1): 71. DOI: 10.1134/S2070205109010110
14. Ved' M.V., Sakhnenko N.D. *Catalytic and protective coatings of alloys and complex oxides: electrochemical synthesis, prediction of properties.* (Kharkiv : Nove slovo, 2010). [in Ukrainian].
15. Parsadanov I.V., Sakhnenko M.D., Ved' M.V. et al. The research of the diesel engine with a catalytic coating on the surface of the combustion chamber. *Internal combustion engines.* 2015. (2): 69. [in Ukrainian].

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ ФАЗ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-ОЛОВО

А.К.Жубаев¹, Е.А.Кантарбай²

¹*Русско-Казахский международный университет, г.Актобе, Казахстан*

²*Международный университет информационных технологий, г.Алматы, Казахстан*

Введение

Изучению диаграммы состояния Fe-Sn посвящено большое число работ [1-4]. В результате многократных исследований, выполненных различными методами физико-химического анализа, было предложено много вариантов диаграммы состояния системы Fe-Sn. В сплавах системы существует пять интерметаллических соединений: Fe₃Sn, Fe₅Sn₃, Fe₃Sn₂, FeSn, FeSn₂ [5]. Первое из указанных соединений образуется по перитектоидной реакции при 838°C, остальные по перитектическим реакциям при температурах 910, 806, 770 и 513°C соответственно. β''-фаза (Fe₃Sn), стабильная в интервале температур 750-900°C. Имеет гексагональную структуру типа Mg₃Cd с постоянными решетками: a=5,448 Å, c=4,361 Å [4]. β'-фаза (Fe₃Sn₂) стабильная в интервале температур 600-815°C имеет моноклинную структуру с 8 атомами в элементарной ячейке. Постоянные кристаллической решетки в этой фазе a=13,53 Å, b=5,34 Å c=9,20 Å и β=103°. β-фаза (FeSn), стабильная ниже 745°C, имеет гексагональную структуру типа CoSn с постоянными кристаллической решетки: a=5,298 Å, c=4,446 Å. Соединение FeSn₂,

стабильное ниже 496°C, имеет тетрагональную структуру типа CuAl_2 с постоянными решетками $a=6,533 \text{ \AA}$, $c=5,323 \text{ \AA}$.

Интерметаллические соединения бинарной системы Fe-Sn исследованы с помощью эффекта Мессбауэра [6-13].

При комнатной температуре мессбауэровский спектр на ядрах ^{57}Fe интерметаллида FeSn_2 представляет собой секстет с эффективным магнитным полем $121 \pm 4 \text{ кЭ}$ и сдвигом относительно линии излучения покоящегося источника (Co^{57} в матрице нержавеющей стали) $0.6 \pm 0.1 \text{ мм/с}$ [6].

Была исследована [7] температурная (77-372 К) зависимость локального магнитного поля на ядрах Fe^{57} в соединении FeSn_2 . При комнатной температуре величина магнитного поля H_n , действующего на ядра Fe в кристаллической решетке, равна $115 \pm 6 \text{ кЭ}$, изомерный сдвиг равен $0.615 \pm 0.057 \text{ мм/с}$, а квадрупольное смещение – $0.00 \pm 0.17 \text{ мм/с}$.

Сверхтонкие поля на ядре железа в интерметаллических соединениях Fe_5Sn_3 и FeSn были исследованы методом [8] мессбауэровской спектроскопии в интервале температур 79–297 К. Атомам железа в положениях 2(a), 2(d)-1 и 2(d)-2 соединения Fe_5Sn_3 при комнатной температуре соответствуют сверхтонкие поля $H_1=171 \pm 3 \text{ кЭ}$, $H_2=231 \pm 3 \text{ кЭ}$ и $H_3=185 \pm 3 \text{ кЭ}$ и изомерные сдвиги (относительно Cu) $\delta_1=0.10 \pm 0.01 \text{ мм/с}$, $\delta_2=0.20 \pm 0.01 \text{ мм/с}$ и $\delta_3=0.23 \pm 0.01 \text{ мм/с}$. Также определены мессбауэровские параметры интерметаллида FeSn : $\delta=-0.06 \text{ мм/с}$, $H_n=110 \text{ кЭ}$, $\Delta E=-0.63 \text{ мм/с}$.

Были получены [9] спектры эффекта Мессбауэра при температурах от -196°C до 300°C для ядер железа в FeSn и Fe_3Sn . При комнатной температуре интерметаллид FeSn имеет следующие параметры: $\delta=0.47 \pm 0.05 \text{ мм/с}$, $2\varepsilon=-0.23 \pm 0.05 \text{ мм/с}$, $H_n=112 \pm 3 \text{ кЭ}$. Для интерметаллида Fe_3Sn мессбауэровские параметры следующие: $\delta=0.35 \pm 0.04 \text{ мм/с}$, $2\varepsilon=0.29 \pm 0.06 \text{ мм/с}$, $H_n=254 \pm 5 \text{ кЭ}$ (на ядрах ^{57}Fe) и $\delta=1.45 \pm 0.20 \text{ мм/с}$, $H_n=82.8 \pm 2.0 \text{ мм/с}$. Изомерные сдвиги приведены относительно нержавеющей стали 310.

В работе [10] методами мессбауэровской спектроскопии было исследовано соединение Fe_3Sn_2 . Для метода на ядрах ^{57}Fe определены параметры: $\delta=0.37 \pm 0.01 \text{ мм/с}$ (относительно Fe), $2\varepsilon=0.21 \pm 0.02 \text{ мм/с}$, $H_n=196 \pm 3 \text{ кЭ}$.

Методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и измерения намагниченности при температурах 4–923 К исследовано интерметаллическое соединение Fe_3Sn_2 [11]. При комнатной температуре сверхтонкие параметры интерметаллида: $H_n=200 \pm 1 \text{ кЭ}$, $\delta=0.330 \pm 0.005 \text{ мм/с}$ (относительно металлического Fe), $\varepsilon=0.095 \pm 0.004 \text{ мм/с}$.

В работе [12] приведены результаты мессбауэровских исследований на ядрах ^{57}Fe антиферромагнитного соединения FeSn при температурах от 77 К до температуры магнитного перехода. Атомы Fe занимают кристаллографически эквивалентные 3 (f) позиции, тогда как заселенность атомами Sn 1(a) и 2(d) позиций соотносятся как 1:2. Мессбауэровские параметры при комнатной температуре интерметаллида: для ядер ^{57}Fe – $\delta=0,68 \pm 0.02 \text{ мм/с}$, $2\varepsilon=-0.45 \pm 0.02 \text{ мм/с}$, $H_1=120.9 \pm 1.5 \text{ кЭ}$, $H_2=113.6 \pm 1.5 \text{ кЭ}$, $H_3=101.4 \pm 1.5 \text{ кЭ}$.

Получены мессбауэровские спектры [13] интерметаллида FeSn_2 на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn в интервале температур 4.2–391 К. При комнатной температуре параметры следующие: $\delta=0.51 \pm 0.01 \text{ мм/с}$, $H_n=113 \pm 1 \text{ кЭ}$; $\delta=2.21 \pm 0.02 \text{ мм/с}$, $2\varepsilon=0.86 \pm 0.02 \text{ мм/с}$, $H_n=23.4 \pm 1.0 \text{ кЭ}$.

Таблица 1 – Параметры мессбауэровских спектров фаз бинарной системы Fe-Sn при комнатной температуре

Химическая формула	Изомерный сдвиг δ (отн. α -Fe), мм/с	Квадрупольный сдвиг ε , мм/с	Сверхтонкое магнитное поле H_n , кГс	Отношение интенсивностей парциальных спектров
α -Fe	~0	~0	330.4	
Fe_3Sn	0.24 ± 0.04	0.15 ± 0.06	254 ± 5	

Fe ₅ Sn ₃	0.32±0.1		171±3	
	042±0.1		231±3	
	0.45±0.1		185±3	
Fe ₃ Sn ₂	0.37±0.01	0.11±0.02	196±3	
FeSn	-0.41±0.02	-0.45±0.02	120.9±1.5	1
			113.6±1.5	1
			101.4±1.5	1
FeSn ₂	0.51±0.01	~0	113±1	

В настоящей работе представлены результаты моделирования спектров фаз, представленных на фазовой диаграмме бинарной системы Fe–Sn.

Экспериментальные методы

В качестве объекта исследования взята фазовая диаграмма бинарной системы Fe–Sn. Комплекс методов обработки и анализа мессбауэровских данных, реализованных в виде программного комплекса MSTools [14], был использован в нашей работе. В настоящее время комплекс MSTools состоит из десяти программ, предназначенных для обработки и анализа как экспериментальных мессбауэровских спектров, так и их параметров. Для достижения цели работы была использована модельная расшифровка мессбауэровских спектров с использованием априорной информации об объекте исследования (SPECTR).

Результаты и обсуждение

Таким образом, для решения задачи моделирования бинарной системы необходимо создать модели интерметаллидных соединений (Fe₃Sn, Fe₅Sn₃, Fe₃Sn₂, FeSn, FeSn₂).

После запуска программы SPECTR появляется общее меню, состоящее из пяти команд (четыре из которых имеют всплывающие команды), Подменю # и строку Help (см. рис.1). Строка Help сопровождает Общее меню, подменю и пункты меню и содержит информацию о горячих клавишах и способах перемещения внутри меню. Все доступные команды помечены яркими цветами. Перемещения между ними производится посредством клавиш со стрелками.

Подменю # позволяет получить доступ к разделам справки, проводить манипуляцию с файлами и каталогами, установить порт принтера, получать информацию о текущем состоянии задач. При нажатии # на экране появятся команды (см. рис.1).

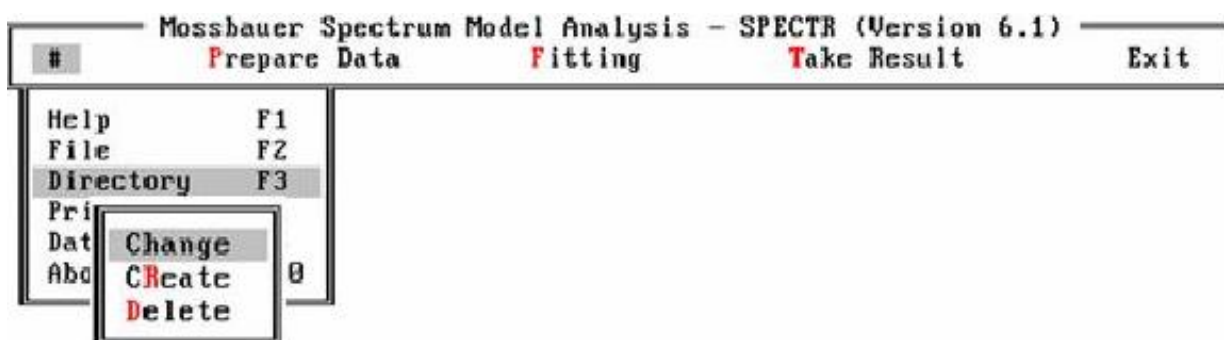


Рисунок 1 – Общее меню и Подменю #

Подменю подготовки данных Prepare Data позволяет подготовить текущие задания для обработки. При нажатии Experimental Data появляется подменю (рис.2), позволяющее осуществить ввод файла спектра вручную (Input from KBD) или путем вызова готового файла спектра с диска (Input from Disk). После выбора файла, например *taza.spc*, из предоставляемого списка существует возможность просмотра графика спектра или его содержимого при выборе Control Graph или Control Table, соответственно.

T_A

1	0	0	0	0	0
0	1	0	0	0	0
0	0	1	0	0	0
0	0	-1	1	0	0
0	-1	0	0	1	0
-1	0	0	0	0	1

T_V

0.25	0.25	0	0	0.25	0.25
0.25	-0.25	0	0	-0.25	0.25
-1	0	0	0	0	1
0	1	-1	1	1	0
-1	2	-1	1	-2	1
-1	0	k	$-k$	0	1

T_G

1	0	0	0	0	0
0	1	0	0	0	0
0	0	1	0	0	0
0	0	-1	1	0	0
0	-1	0	0	1	0
-1	0	0	0	0	1

На следующем этапе задаются варьируемые параметры. Для этого по опции Modelling (in mm/s, kOe) амплитуда 1-ой линии выбирается равной 120000 (рис.5). Программа автоматически присваивает амплитудам 2-ой и 3-ей линии значения 80000 и 40000, соответственно. Далее для изомерного сдвига, квадрупольного смещения и сверхтонкого магнитного поля придаются данные из табл.1.

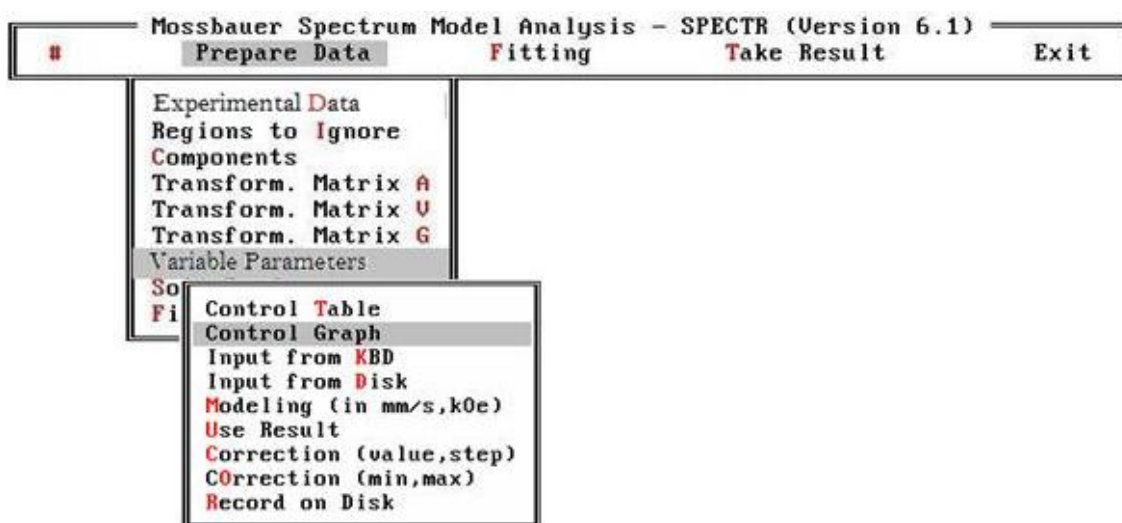


Рисунок 5 – Подменю варьируемых параметров

По завершению ввода параметров моделируемого спектра, пройдя по опции Control Graph, можно наблюдать искомый спектр (рис.6). Симметричный спектр, расположенный в нижней части экрана, представляет собой разность между исходным спектром (белые точки) и наложенной на него моделью (розовая кривая).

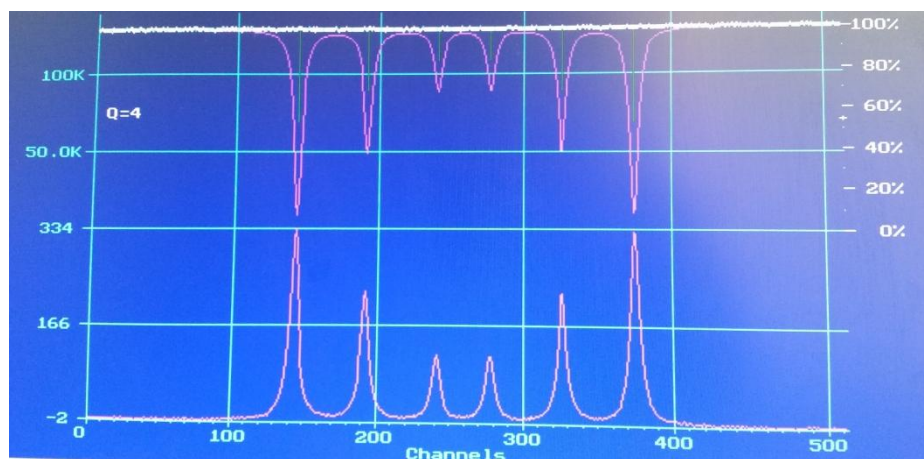


Рисунок 6 – Смоделированный спектр атомов ^{57}Fe в $\alpha\text{-Fe}$

Для дальнейшей работы будет использоваться разностный спектр. Для того, чтобы выделить его в подменю обработки (рис.7) запущенный при нажатии Go on Fitting и Esc процесс обсчета спектра останавливается на 1-ой итерации и осуществляется выход из операции обсчета (Interrupt Fitting). Перейдя в подменю экспериментальных данных меню подготовки Prepare Data (см. рис.2), разностный спектр опцией Use Difference вызывается в виртуальную память как основной и сохраняется на жестком диске под именем *a-Fe.spc*. (рис.8). Для использования полученного спектра в дальнейшем в подменю вывода результатов обработки выбирается Import Spectra for GRAPHER (рис.9) и файл сохраняется под тем же именем с другим расширением (*a-Fe.dat*).

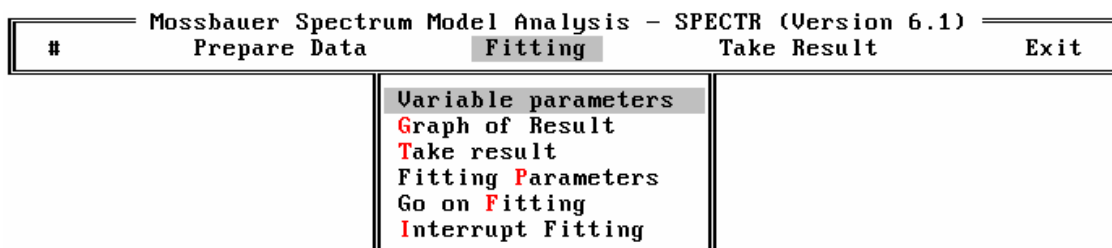


Рисунок 7 – Подменю обработки

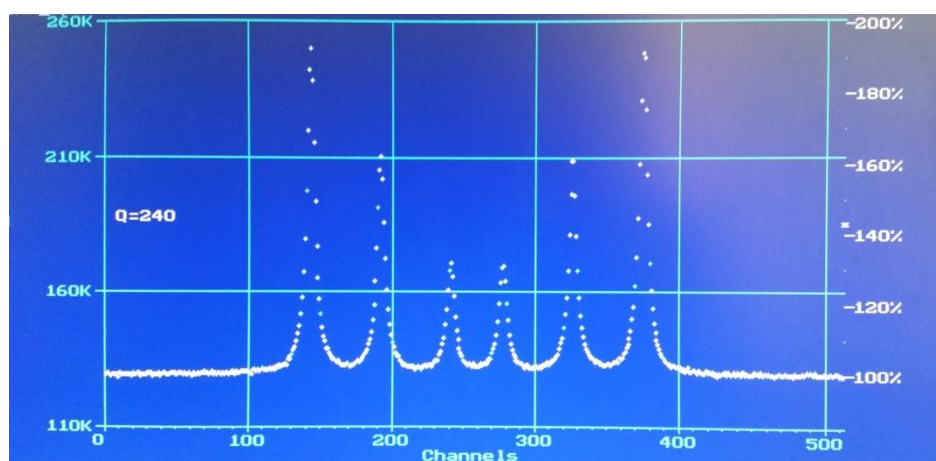


Рисунок 8 – Вновь созданный эталонный спектр α -Fe

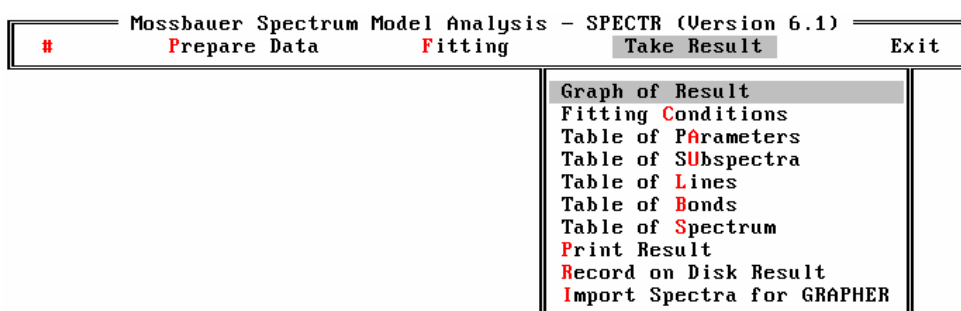


Рисунок 9 – Подменю Take Result

Аналогичным способом были созданы спектры всех фаз бинарной системы Fe-Sn (табл.1). На рис.10 представлены созданные по вышеуказанной методике спектры ядер железа в различных позициях кристаллической решетки фаз, присутствующих на диаграмме состояния системы Fe-Sn.

Так как атомы железа занимают несколько позиций в интерметаллических соединениях FeSn и Fe₅Sn₃ (табл.1), которым соответствуют 3 секстета в каждом из рассматриваемых случаев, то для получения окончательного варианта спектров этих фаз была применена программа PHASAN [13], которая предназначена для количественного фазового анализа с использованием спектров эталонных образцов.

Используя эталонные спектры ядер ^{57}Fe , находящихся в различных позициях фаз (рис.10с-10е и рис.10g-10i), были смоделированы спектры, которые представлены на рис.11.

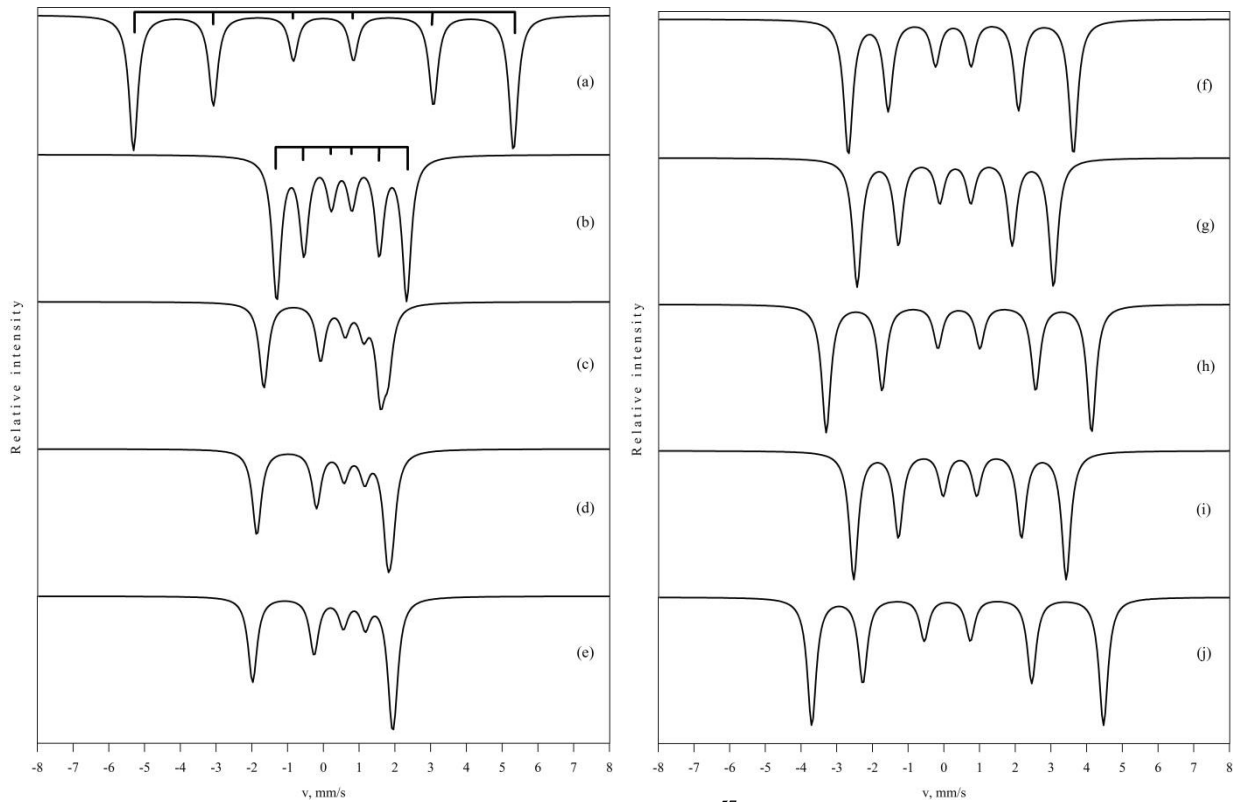


Рисунок 10 – Эталонные спектры ядер ^{57}Fe в различных фазах:
 (a) – $\alpha\text{-Fe}$, (b) – FeSn_2 , (c-e) – FeSn , (f) – Fe_3Sn_2 , (g-i) – Fe_5Sn_3 , (j) – Fe_3Sn

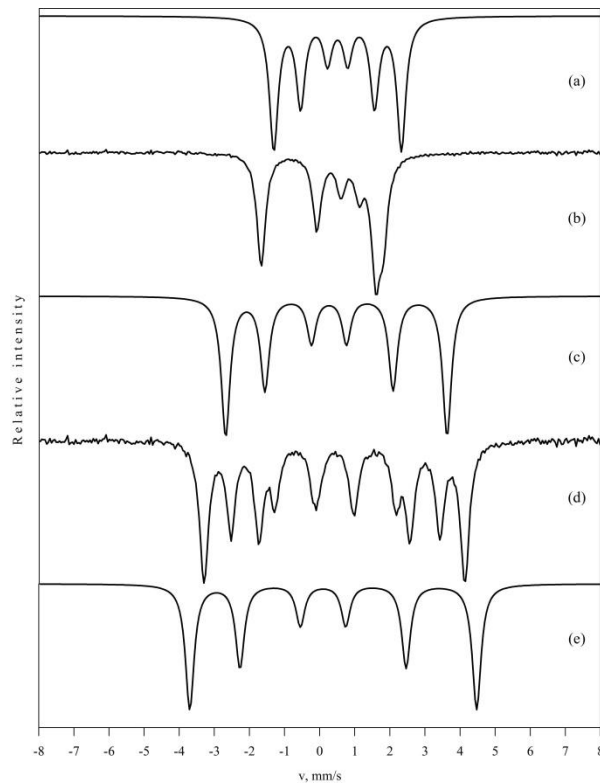


Рисунок 11 – Моделированные спектры ядер ^{57}Fe в различных фазах:
 (a) – FeSn_2 , (b) – FeSn , (c) – Fe_3Sn_2 , (d) – Fe_5Sn_3 , (e) – Fe_3Sn

Заключение

В результате проведенных исследований были получены спектры ядер ^{57}Fe в различных состояниях в интерметаллидных соединениях бинарной системы Fe-Sn.

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургиздат, 1962. Т.2. 1188 с.
2. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1970. Т.1. 456 с., Т.2. 472 с.
3. Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973. 760 с.
4. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа α_{Fe} с англ. / Под ред. Л.А. Петровой. – М.: Металлургия, 1985. 184 с.
5. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3т. – М.: Машиностроение, 1997. 1024с.
6. Алексеевский Н.Е. и др., ЖЭТФ, 1962, т.43, с.790.
7. Николаев В.И. и др., ЖЭТФ, 1963, т.44, вып.2, с.775.
8. Yamamoto H., J. Phys. Soc. Japan, 1966, vol.21, No 6, p.1058.
9. Djega-Mariadassou C. et al, Nuovo Cimento, 1966, vol.46, No 1, p.35.
10. Ichiba S. et al, Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, vol.41, No 11, p.2791.
11. Shimotomai M. and Hasiguti R.R., J. Nucl. Mater., 1978, vol.69-70, p.559.
12. Le Caer G. et al, J. Phys. F: Met. Phys., 1979, vol.9, No 9, p.1905
13. Kulshreshtha S.K. and Raj P., J. Phys. F: Met. Phys., 1982, vol.12, p.377.
13. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. – Алматы, 2000. 341с.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ КАК СПОСОБ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

Х.А. Абдуллин¹, М.Т. Габдуллин¹, Т.С. Рамазанов¹, Д.В. Щур³,
Д.Г. Батрышев^{1,2}, Д.В. Исмаилов¹, Е. Ерланулы¹

¹ *Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа при КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

² *Лаборатория инженерного профиля КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

³ *Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина*

Annotation

In this work we consider a method of catalytic hydrogenation of fullerenes as a way to store hydrogen. The technique based on the determination of hydrogen-sorption characteristics of samples at different pressures and temperatures was developed to carry out work on hydrogenation of fullerene samples. As a result, hydrogenated C_{60} fullerenes were obtained and the velocities of interaction of C_{60} with hydrogen were studied. To determine the optimum mode of the hydrogenation reaction of the fullerene molecule at hydrogen pressure of 12 MPa 75 hour experiment was performed in which optimum reaction temperature was determined and hydrofullerites with a hydrogen content of about 8.2 wt.% were obtained.

Ключевые слова: водородная энергетика, фуллерен, гидрогенизация, сорбция.

Введение

Одним из перспективных альтернативных источников энергии является водород. Водород H_2 – это идеальное топливо с высокой теплотой сгорания и безвредным продуктом горения – водяным паром. В мире ведутся многочисленные исследования в области «водородной энергетики» для получения и использования водорода в качестве энергоносителя.

Одной из проблем водородной энергетики является то, что газообразный водород имеет низкую плотность, поэтому при его транспортировке и хранении возникают некоторые трудности.

Для хранения водорода предлагаются различные виды водородных аккумуляторов – источников водорода, в которых при комнатной температуре атомы водорода находятся в

связанном состоянии с материалом сорбента либо химически, либо в инкапсулированном виде. С повышением температуры такие связи водорода с сорбентом разрушаются, тем самым высвобождая атомы водорода. На данный момент, для хранения водорода благодаря своей низкой удельной плотности и большой удельной поверхности используются углеродные наноматериалы: активированный уголь [1], графен [2-3], многостенные и одностенные углеродные нанотрубки [4-5], фуллерены [6-7] и т.д.

В настоящее время самый распространенный метод заполнения молекулярным водородом углеродных наноструктурированных материалов заключается в использовании высоких и сверхвысоких давлений, которые заставляют молекулы водорода проникать в мельчайшие поры и полости углеродных структур, размер которых соизмерим с поперечным размером молекулы водорода. В процессе эксплуатации гидрированного материала при нагреве он постепенно отдает накопленный водород.

Эксперимент

В представленной работе рассмотрен метод каталитического гидрирования фуллеренов [7]. Процесс гидрогенизации фуллеренов включает формирование С-Н связей в результате разрушения двойных С=С связей фуллеренов и Н-Н связей молекулярного водорода [7-10]. Несмотря на то, что реакция гидрогенизации является экзотермической, требуется дополнительная энергия для разрыва этих связей. Таким образом, необходимо преодолеть определенный энергетический барьер для осуществления реакции.

В целях получения гидрофуллеренов были проведены экспериментальные работы по каталитическому гидрированию фуллереновой молекулы. Гидрогенизация проходила при параметрах давления порядка 12,5 МПа и в интервале температур от комнатной до 600 °С. В ходе этого эксперимента определялась температура, при которой скорость взаимодействия водорода с фуллереновой молекулой будет максимальной. Для проведения эксперимента использовали навески фуллерита С60 массой 0,501 г., синтезированные в электродуговом разряде [11]. Реактор вакуумировали в течение одного часа для удаления примесей из фуллерита. После этого в реактор подавали водород до давления 12,5 МПа и выдерживали 4 часа. Затем температуру в реакторе поднимали до 200 °С (со скоростью 1° в минуту). При этом давление в реакторе увеличивалось на 0,3 МПа (достигнув 12,8 МПа). Это может быть объяснено разложением сольватов, образовавшихся при кристаллизации фуллерита. Для стабилизации баро-температурного режима образец выдерживали еще 4 часа (Т = 200 °С, Р = 12,8 МПа). На 480 минуте продолжили подъем температуры в реакторе от 200 до 600 °С со скоростью 0,125 градусов в минуту. С учетом данных параметров был построен график зависимости изменения давления в реакторе от времени гидрогенизации при изменении температуры (рисунок 1).

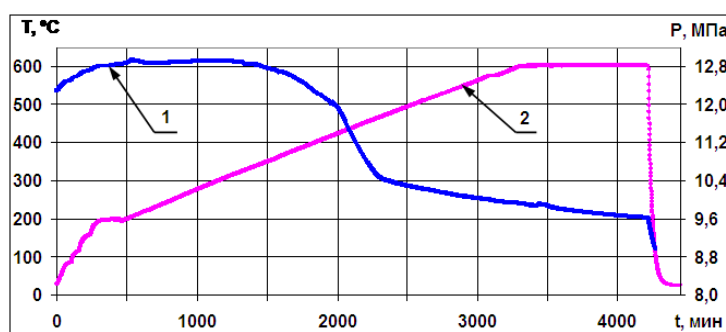


Рисунок 1 – Зависимость изменения давления в реакторе от времени при изменении температуры со скоростью 0,125 градусов в мин. (1 – кривая изменения давления в реакторе; 2 – кривая изменения температуры в реакторе)

Далее были получены графики скорости взаимодействия водорода с образцом в зависимости от времени и температуры – рисунки 2 и 3, соответственно.

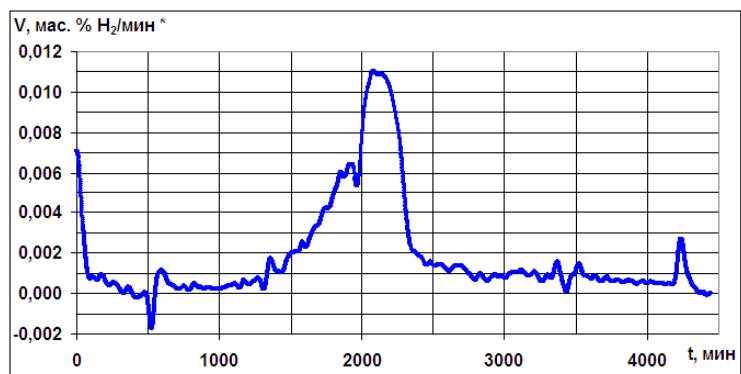


Рисунок 2 – Изменение скорости взаимодействия фуллерита C_{60} во времени

Обозначение оси « V , мас. % H_2 /мин» – скорость изменения (производная по времени) процентного отношения массы сорбированного водорода к массе образца за единицу времени (1 мин.).

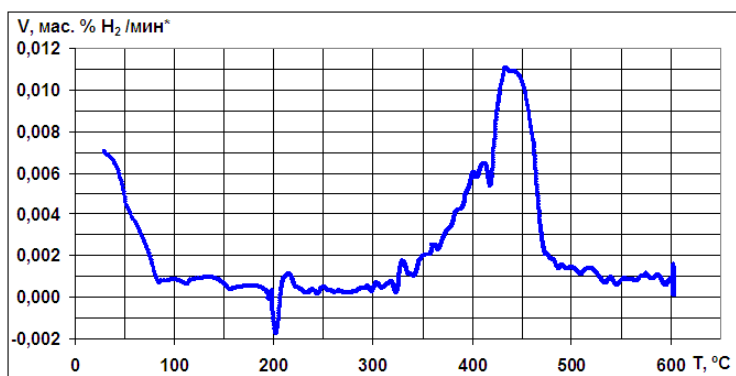


Рисунок 3 – Зависимость скорости взаимодействия фуллерита C_{60} с водородом от температуры

В ходе эксперимента было выяснено, что максимальной скорости взаимодействия система достигла на 2150 минуте (рисунок 2), что соответствовало температуре 433 °C (рисунок 3).

В эксперименте выдержка образца в течение 10 часов при $P = 13,0$ МПа и температуре 200 °C приводит к изменению массы образца на 0,6 мас.%. Общее количество водорода, поглощенное образцом в ходе эксперимента, зафиксировано на уровне 8,2 мас. % H_2 (рисунок 4).

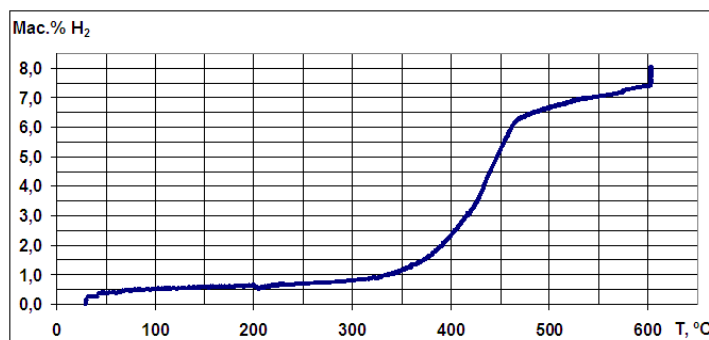


Рисунок 4 – Температурная зависимость изменения массы образца фуллерита C_{60} в ходе эксперимента

Вывод

Таким образом, в данной работе была разработана методика на основе определения водород-сорбционных характеристик образцов при различных значениях давления и температуры. А также были получены наводороженные фуллерены C_{60} и изучены скорости взаимодействия фуллеритов C_{60} с водородом, определены, оптимальны режимы проведения реакции гидрирования фуллереновой молекулы при давлении водорода 12 МПа, определена оптимальная температура реакции в диапазоне 425–455°С, и были получены гидрофуллериты с содержанием водорода около 8,2 мас. %.

Исследования проводились в рамках программы МОН РК: 0265/ПЦФ «Разработка новых углеродных наноматериалов широкого спектра применения», 2015-2017 гг.

1. Schlapbach L.; Züttel A., Hydrogen-storage materials for mobile applications. Nature 2001, 414, (6861), 353-358.
2. Novoselov K. S. et al. «Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene», Nature 438, 197 (2005) DOI:10.1038/nature04233
3. Srinivas G.; Zhu Y. W.; Piner R.; Skipper N.; Ellerby M.; Ruoff R., Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity. Carbon 2010, 48, (3), 630-635
4. Ye Y.; Ahn C. C.; Witham C.; Fultz B.; Liu J.; Rinzler A. G.; Colbert D.; Smith K. A.; Smalley R. E., Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. Applied Physics Letters 1999, 74, (16), 2307-2309.
5. Zhang X. R.; Cao D. P.; Chen J. F., Hydrogen adsorption storage on single-walled carbon nanotube arrays by a combination of classical potential and density functional theory. Journal of Physical Chemistry B 2003, 107, (21), 4942-4950.
6. Dresselhaus S., Williams K., Eklund P.C., Hydrogen absorption in carbon materials// MRS Bulletin. – 1999. – V.24, N11. – P.45-50.
7. Shigematsu K., Abe K., Mitani M., Tanaka K., Catalytic hydrogenation of fullerene C_{60} // Chem. Express. – 1992. – V.7, N12. – P.37-40.
8. Jin C., Hettich R., Compton R., Joyce D., Blencoe J., Burch T. Direct solid-phase hydrogenation of fullerenes// J. Phys. Chem. – 1994. – V.98. – P.4215.
9. Henderson, C. C.; Cahill, P. A., $C_{60}H_2$ - Synthesis of the Simplest C_{60} Hydrocarbon Derivative. Science – 1993. – V.259, N.5103 – P. 1885-1887.
10. Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Savenko A.F., Bogolepov V.A. Experimental evaluation of total hydrogen capacity for fullerite // Int J Hydrogen Energy. -2011. -Vol.36(1). -P. 1143-1151.
11. Абдуллин Х.А., Габдуллин М.Т., Рамазанов Т.С., Батрышев Д.Г., Исмаилов Д.В., Щур Д.В., Синтез фуллеренов в дуговом разряде // Вестник КазНУ, серия физическая, 2015, Том 52, №1, стр. 40-45.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОРОШКОВОМ СПЛАВЕ Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Ф.Р. Капсаламова, Б.К. Кенжалиев, В.Г. Миронов

Казахстанско-Британский технический университет, г. Алматы, Казахстан

В целях определения применимости метода механохимического легирования в получении порошкового материала для газопламенного покрытия в работе изучены физические свойства полученного сплава системы Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C.

Для проведения исследований исходную шихту, которая представляет смесь порошков, с нагрузкой 1 кг и дисперсностью не более 0,5 мм подвергали сухому помолу в планетарной мельнице МПП-2-1К в атмосфере воздуха с установленной мощностью 11 кВт.

Свойства порошка после механоактивации изучены методами рентгеноструктурного фазового анализа и сканирующей электронной микроскопии (рис. 1, 2).

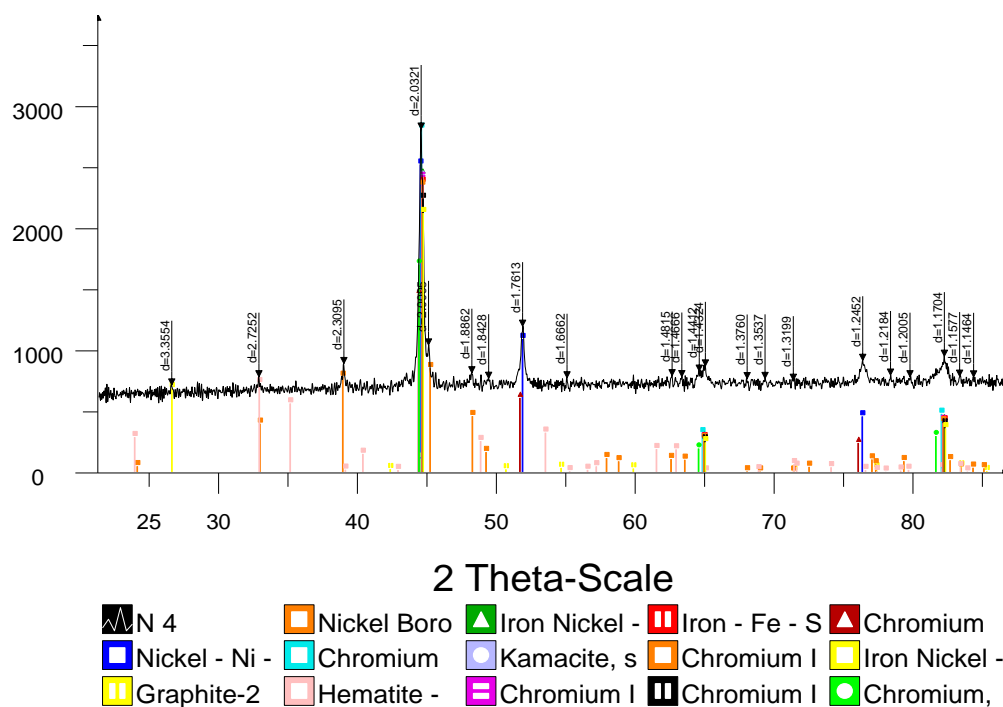


Рисунок 1 - Дифрактограмма композиции порошка Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C после 4 мин механоактивации

В ходе изучения порошков, полученных в течение 4 мин, установлено, что с началом процесса механоактивации за счет интенсивной пластической деформации происходит слипание частиц порошка исходных компонентов, а затем идет процесс «деформационного атомного перемешивания», который вызван необратимыми изменениями формы, размеров и химического состава частиц порошка [1].

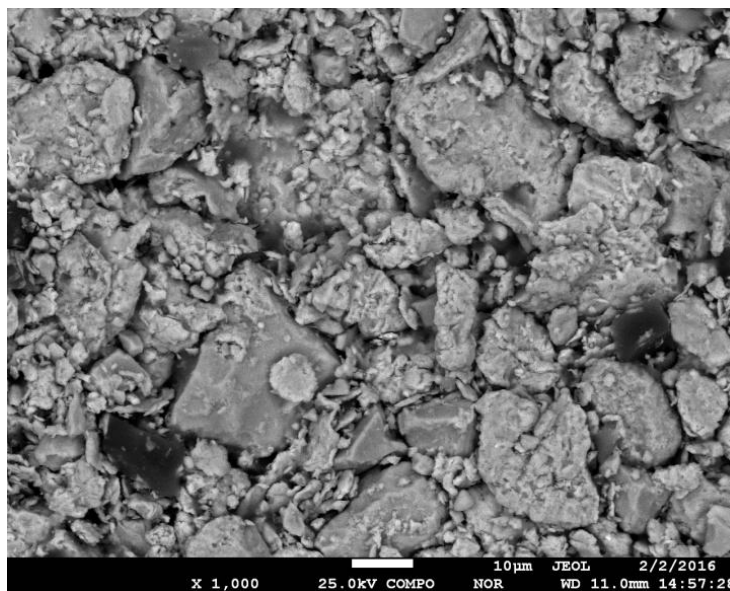


Рисунок 2 - Морфология порошка системы Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C после 4 мин механохимического легирования (x1000)

1. Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling. - New York: Marcel Dekker., 2004.

СОЗДАНИЕ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ TiO_2 СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО КРАСИТЕЛЕМ

Қ.Ж. Төлепберген., К.К. Диханбаев, Е. Шабдан, А.С Джунусбеков, С. Сайланбек,
Ш.Б. Байганатова, А.И. Бондарев

КазНУ им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Введение

В начале 90-91 годов было установлено, что процесс сенсбилизации представляет [1,2] собой внедрение возбуждённого в красителе электрона в структуру полупроводника как примеси, а не передачу энергии. Однако практическое использование этого эффекта для преобразования солнечной энергии в электричество было невозможным, ведь токи, получаемые сенсбилизацией электродов, состоящих из монокристаллических соединений, например, оксида цинка, были чрезвычайно малы.

Это связано с тем, что светочувствительный краситель был представлен лишь в виде единичного слоя на поверхности электрода, и, как следствие, контактная поверхность полупроводника и красителя была весьма и весьма узкая. Однако в 1976 году было показано [3,4], что более сильные токи могут быть получены, если заменить плоский слой монокристаллического оксида цинка пористым микрокристаллическим слоем, увеличивая тем самым площадь поверхности полупроводника, находящуюся в контакте с поглощающим свет красителем.

Интерес, такого рода ячейкам значительно возрос, с выходом в свет статьи Михаэля Гретцеля, опубликованной в журнале «Nature» [2], в котором он утверждает, что солнечные преобразователи эффективностью более 7% процентов могут быть получены с использованием мезопористого слоя оксида титана.

С физической точки зрения принцип работы тонкопленочного солнечного элемента с красителем состоит в том, что кванты света, попадая на молекулы красителя, поглощаются электронами, в результате чего, электроны переходят в возбуждённое состояние и инжектируются в молекулы оксида титана. Образовавшиеся в красителе дырки заполняются электронами вещества электролита, после чего он диффундирует к аноду и восстанавливается за счет электронов вещества анода (платина или графит).

В этой работе выполнены некоторые технологические дополнения при разработке солнечного элемента сенсбилизированного антоциановым красителем.

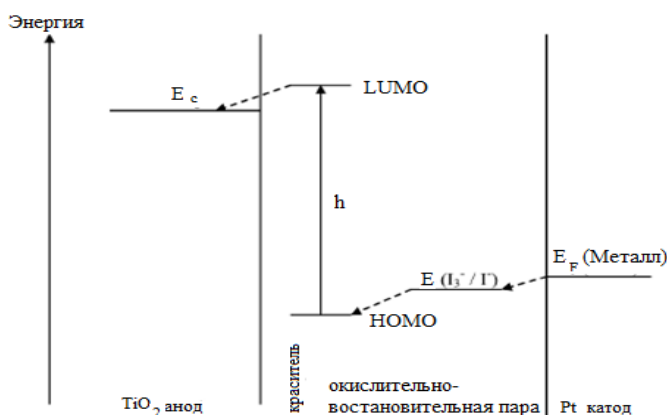


Рисунок 1 - Энергетическая схема СЭСК на основе диоксида титана с красителем, где LUMO- низшая вакантная молекулярная орбиталь, HOMO - высшая занятая молекулярная орбиталь

В качестве электролита обычно используют йод, растворенный в ацетонитриле или в других растворах, поэтому в ячейке образуется редокс-пара йодид-трийодид [4].

Методика эксперимента

Подготовка подложек. Все стадии приготовления образцов тонкоплёночного солнечного элемента проводились нами при комнатной температуре. В качестве основы образцов использовались стеклянные или кварцевые подложки с прозрачным проводящим слоем размером порядка 10x10 мм. Подложки очищались в моющем средстве в течение 30 минут при температуре 40°C с помощью ультразвуковой мойки. Далее подложки промывались в деионизованной воде и повторно помещались в ультразвуковую мойку на 30 минут, где очищались в изопропиловом спирте. Затем подложки высушивали в сушильном шкафу.

Нанесение слоя диоксида титана. Процесс нанесения слоя состоял из распределения заданного объёма пасты диоксида титана с помощью шпателя. Для получения необходимой толщины слоя на стеклянную подложку наклеивался скотч толщиной примерно 100 мкм. После распределения нужного объёма пасты происходило медленное выпаривание растворителя на плитке для того, чтобы полученный слой диоксида титана не отслаивался от подложки. В итоге толщина получаемого слоя была ~ 10 мкм.

Процесс отжига. Спекание поверхности пористой плёнки TiO_2 проводилось с помощью быстрого светотермического отжига, при этом скорость охлаждения выбиралась так, чтобы можно было избежать раскалывания стекла (охлаждение от 450°C до 60-80°C за 1 минуту). Спекание проводилось при температуре 450°C в течение 45 секунд. Полученный электрод охлаждался до температуры 70°C и оставлялся при этой температуре до его помещения в раствор красителя, чтобы избежать поглощения воды вследствие капиллярных эффектов.

Пропитка красителем. Краситель растворялся в смеси ацетонитрила (CH_3CN): 10 мг красителя на 100 мл раствора. Охлаждённый выше до 70°C электрод помещался в раствор красителя лицевой стороной электрода вверх (слой диоксида титана сверху). Процесс пропитки был выполнен при комнатной температуре за время 1-2 часов, в зависимости от толщины слоя диоксида титана.

Изготовление противоположенного электрода. Обратный электрод изготовлен также из стекла с прозрачным проводящим слоем из ИТО ($InSnO$). На верх этого слоя простым распылением были нанесены тонкие графитовые покрытия. После нанесения вещества, подложка нагревается для того, чтобы весь растворитель испарился. Далее производится процесс отжига при температуре 450°C в течение 10 минут.

Обсуждение результатов

Технология изготовления солнечного элемента на основе TiO_2 на поверхности которого, адсорбированы поглощающие солнечным излучением молекулы красителя, была проведена по следующей планарной структуре показанного на рисунке 2.

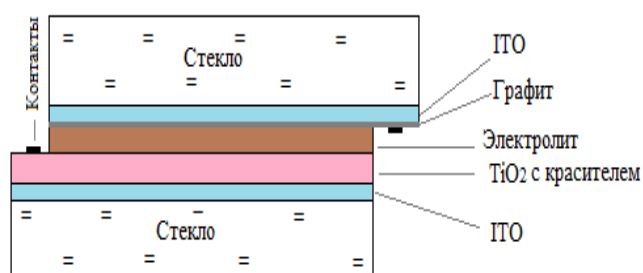
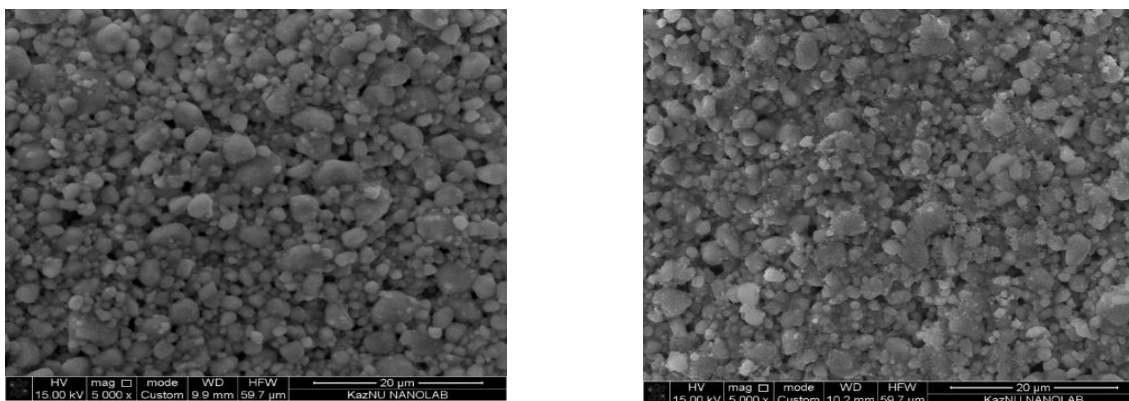


Рисунок 2– Конструкция планарной структуры СЭСК, где ИТО ($InSnO$)

Поскольку в результате отжига плёнки TiO_2 происходят изменения в толщине, в пористости и в размере частиц TiO_2 , то первоначально были измерены структуры в электронном сканирующем микроскопе диоксида титана до и после внедрения красителя. В рисунках 3 а) и 3 б) показаны микроструктуры TiO_2 .



а) б)
Рисунок 3 - а) СЭМ изображения TiO_2 , осаждённого на поверхности кварцевого стекла;
б) – СЭМ изображения после насыщения поверхности диоксида титана антоциановым красителем

Из сравнения морфологии видно, что после пропитки красителем микрокристаллы более смазанные с мелкими кристаллитами оксида титана и свободные места заполнены молекулами красителя. Обычно, чистый порошкообразный TiO_2 практически не поглощает падающий свет в видимой области спектра. Однако, при внедрении красителя в TiO_2 становится активным поглотителем света.

Было измерен спектр поглощения света после отжига диоксида титана с красителем на установке «Shimadzu» в диапазоне длин волн от 200 до 1000 нм.

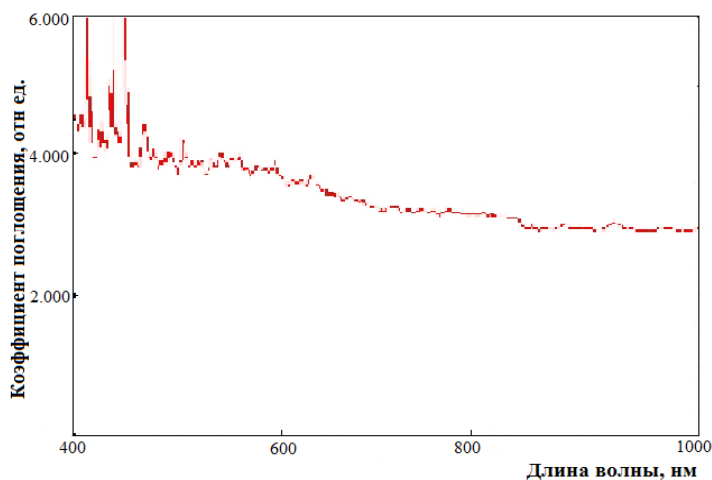


Рисунок 4- Спектр поглощения света в плёнке TiO_2 с красителем

Из рисунка 4 видно, что сильное поглощение света происходит в коротковолновой области длин волн в диапазоне 400-500 нм. В видимой области спектр незначительно падает. Таким образом, полученная пленка TiO_2 сенсibilизированного красителем в широкой области спектра является поглотителем видимого света.

Вольтамперные характеристики СЭ на основе TiO_2

Вольтамперная характеристика готового образца СЭ на основе TiO_2 с красителем измерялась на установке Л2-56, при освещении вольфрамовой нити накаливания и мощностью излучения света 87 мВт/см^2 (рисунок 5).

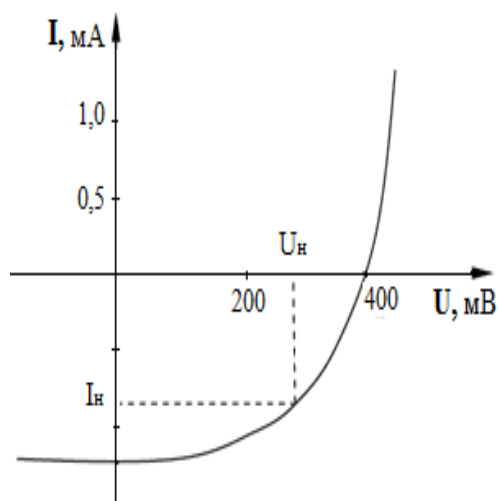


Рисунок 5 – ВАХ СЭ на основе TiO_2 сенсibilизированного красителем

Из ВАХ СЭ определили выходные параметры изготовленного образца СЭ. Напряжение холостого хода U_{xx} составило 400 мВ, ток короткого замыкания 2,5 мА. Коэффициент заполнения порядка 0,6.

Тем не менее, эффективность полученного образца получилась низкой, из-за уменьшения плотности тока короткого замыкания. В случае выбора эффективного красителя: бипиридин Ru (рутений комплекс) BF_4 [5], и ионно-обменного электролита, а также оптимизация толщины светопроводящего покрытия и толщины диоксида титана, можно будет резко поднять параметры плотности тока короткого замыкания и напряжения холостого хода.

Заключение

Разработана дешёвая технология изготовления тонкопленочного СЭ (солнечного элемента) на основе TiO_2 сенсibilизированного красителем с использованием новых материалов и элементов планарной технологии.

Отсняты микроструктуры СЭМ плёнки TiO_2 до и после внедрения красителя, а также спектр поглощения сенсibilизированного диоксида титана является поглощающим свет покрытием в широкой области длин волн от 400 до 1000 нм.

Измерены вольтамперные характеристики сенсibilизированного СЭ, где выходные параметры СЭ составили: $U_{xx} = 400$ мВ, $I_{кз} = 2,5$ мА и коэффициент заполнения 0,6.

1. M. Gratzel. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2004, 164, P. 3–14.
2. Brian O'regan, Michael Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. J. Nature 353. - 1991, P. 737 - 740 doi:10.1038/353737a0
3. Tulloch, G. E. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2004. Vol. 164, № 1–3. P. 209–219.
4. H. Tsubomura, M. Matsamura, Y. Noyamura, T. Amamiya, Dye-sensitized solar cell. Nature, 1976, 261, 402.
5. Малоков С.П., Саенко А.В. Моделирование поглощения солнечного излучения плёнкой TiO_2 в сенсibilизированном красителем солнечном элементе.//Известия ЮФУ. Технические науки. Тематический выпуск «Интеллектуальные САПР». – Таганрог, ТТИ ЮФУ, -2010, № 12. – С. 148-153.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВОЛЬФРАМАТА ЦИНКА

Мархабаева А.А.^{1,2}, Абдуллин Х.А.^{1,2}, Лисицын В.М.³, Немкаева Р.Р.², Байгаринова Г.А.²

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, г. Алматы, Казахстан

²Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа КазНУ им. аль-Фараби МОН РК, пр. аль-Фараби, 71, г. Алматы, Казахстан

³Национальный Томский политехнический университет, Ленина 30, Томск, Россия
aiko_marx@mail.ru

Аннотация

В настоящей работе представлены результаты по получению и исследованию порошков и волокон вольфрамата цинка $ZnWO_4$. Установлена взаимосвязь морфологии и свойств образцов с технологическими условиями синтеза и температурой последующего отжига. Исследованы фотокаталитические свойства и спектры фотолюминесценции образцов.

Введение

В последние годы фотокаталитические (ФК) процессы часто используются в различных областях нанотехнологии. Фотокатализ по сравнению с такими процессами, как нано- и ультрафильтрация, является потенциально дешевый и высокопроизводительный метод очистки воды от органических соединений и широкого круга загрязняющих веществ. Большими преимуществами фотокаталитической технологии с использованием солнечного освещения и ультрафиолетового облучения являются низкие затраты и экологическая безопасность. Значительный интерес исследователей обращен к вольфрамату цинка $ZnWO_4$, который давно известен как сцинтилляционный материал [1], а в последнее время рассматривается как перспективный для создания электродов суперконденсаторов [2] и полупроводниковых фотокатализаторов [3]. В настоящей работе получены волокна вольфрамата цинка методом электроспиннинга и его порошки гидротермальным синтезом.

Экспериментальная часть

Использованная в работе лабораторная установка для электроспиннинга состоит из шприца с иглой, соединенной с источником высокого напряжения (5-30 кВ), шприцевого насоса и заземленного коллектора. В шприц помещается жидкость: раствор на основе водорастворимого полимера. Для приготовления раствора обычно использовались 9 мл воды + 1 г поливинилового спирта, 0.29 г (0.1 ммоль) метавольфрамата аммония $(NH_4)_6H_{12}W_{12}O_{40} \cdot H_2O$ и 0.24 г (1.2 ммоль) ацетат цинка дигидрата $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. Все реагенты растворяли на магнитной мешалке при температуре нагрева $80^\circ C$. После остывания раствор загружают в шприц, устанавливается скорость подачи раствора 0.05 мл/мин и подается вытягивающее напряжение (22 кВ). Под действием электрического поля раствор вытягивается из иглы и собирается на коллекторе из алюминиевой фольги в виде волокон. Расстояние от шприца до коллектора составляло ~20 см.

Для гидротермального синтеза порошков $ZnWO_4$ исходные реагенты: нитрат цинка гексагидрат $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (3мМ) и вольфрамат натрия дигидрат $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (3мМ) растворяли в воде при комнатной температуре. Коррекцию pH ротового раствора осуществляли введением аммиака и после достижения требуемого pH реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 3 часа при $90^\circ C$.

Порошки вольфрамата цинка получены гидротермальным синтезом как при атмосферном давлении при температуре $\sim 95-97^\circ C$, так и при температуре выше $100^\circ C$ при давлении выше атмосферного в автоклаве. В последнем случае ростовой раствор (~50 мл) переносили в тефлоновый стакан объемом 70 мл, стакан закладывался в стальной автоклав и герметизировался. Автоклав помещали в предварительно нагретую до температуры синтеза муфельную печь, в которой осуществляли гидротермальный синтез при $180^\circ C$ в течение 3-24 часов. Полученный порошок извлекали центрифугированием, отмывали несколько раз, сушили в течение 3 часов при $90^\circ C$ на воздухе.

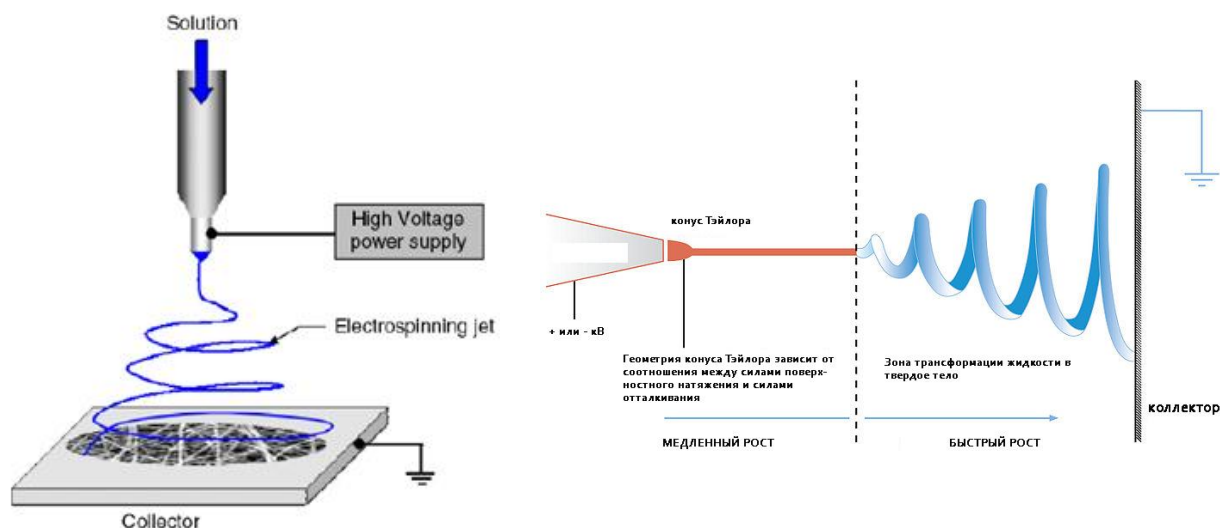


Рисунок 1 – Схема установки электроспиннинга.

Результаты и их обсуждения

На рисунке 2 приведены спектры комбинационного рассеяния синтезированных порошков (рис. 2а) и волокон (рис. 2б) $ZnWO_4$, ожжённых после синтеза при разных температурах на воздухе. Вольфрамат цинка имеет моноклинную структуру типа вольфрамит с пространственной группой $P2_1/c$. Атомы Zn и W окружены шестью атомами кислорода и имеет октаэдрическую координацию. По теоретическим расчетам [5] структура вольфрамата цинка имеет 36 решеточных мод, из них 18 рамановские ($8A_g+10B_g$). Первая мода A_g соответствует правильному октаэдру и имеет самую высокую частоту около 900 см^{-1} . Из рисунка 2 (а) видно, что исходные порошки имеют аморфную фазу, и последующая термическая обработка приводит к постепенной кристаллизации вещества. Последующий отжиг выше 400°C не приводит к изменениям в спектрах.

Из рисунка 2(б) видно, что все ожидаемые рамановские пики для волокна $ZnWO_4$ появляются при температуре отжига $500\text{--}600^\circ\text{C}$ и температурный отжиг приводит к постепенному выгоранию полимера.

Были изучены люминесцентные свойства полученных порошков и волокна вольфрамата цинка. Возбуждение осуществлялось излучением с длиной волны 300 нм . На рис. 3(а) приведены спектры фотolumинесценции (ФЛ) порошков $ZnWO_4$, полученных при $\sim 95^\circ\text{C}$. В спектре ФЛ наблюдается широкая полоса в области $380\text{--}650\text{ нм}$ с максимумом на 476 нм и полушириной 0.71 эВ . Видно, что с ростом температуры интенсивность ФЛ растет в $20\text{--}100$ раз. Результаты показывают, что в спектре ФЛ волокон наблюдается такое же увеличение интенсивности при отжиге (рис.2(б)). Оптимальная температура отжига для волокна, при которой наблюдается максимальная интенсивность ФЛ, составляла 600°C , а для порошка 400°C . Повышение температуры отжига выше 400°C для порошка и выше 600°C для волокна не приводит к образованию, каких либо дополнительных центров, влияющих на процесс люминесценции. Однако если сравнивать интенсивность фотolumинесценции двух образцов – волокон и порошка $ZnWO_4$, результаты показывают, что волокна с толщиной 1 микрон имеют ту же интенсивность что и порошки с толщиной 1 мм . Это указывает на тот факт, что ультратонкие волокна превосходят порошковые материалы по интенсивности ФЛ.

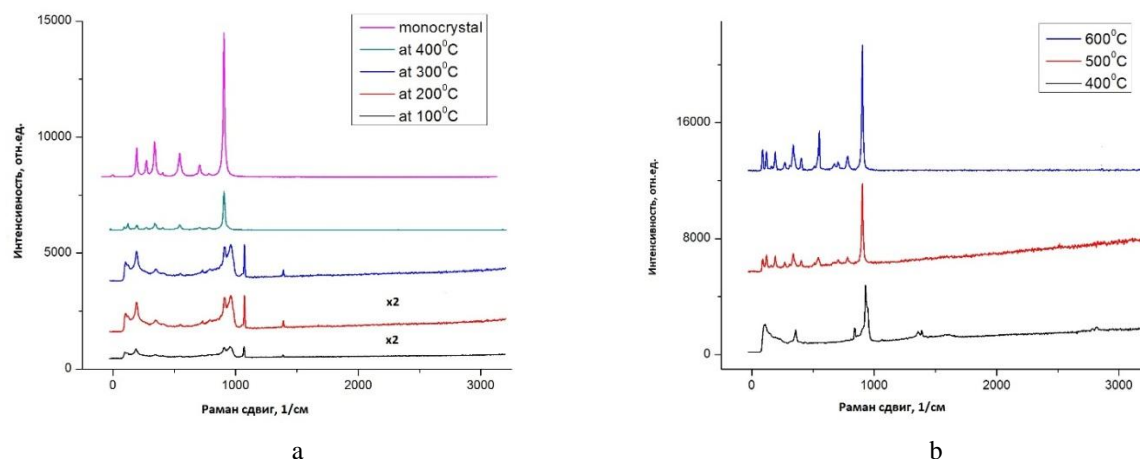


Рисунок 2 – Рамановские спектры порошка, синтезированного при 180°C (а) и волокна (b) ZnWO₄ при разных температурах отжига.

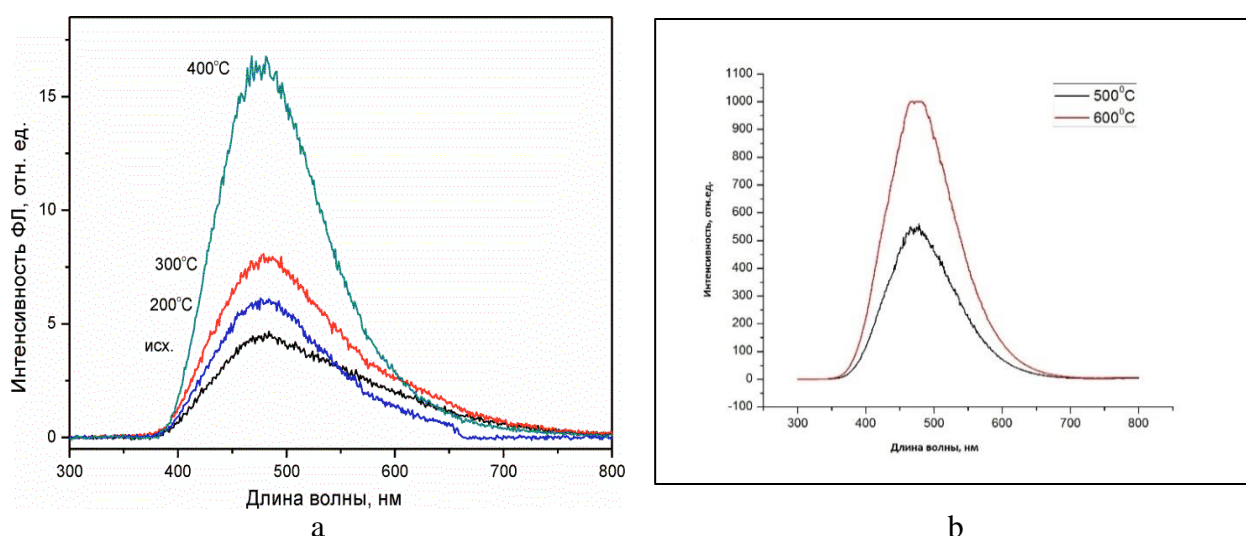


Рисунок 3 – Спектры фотолуминесценции порошка ZnWO₄, синтезированного при ~95°C (а), и волокна ZnWO₄ (b) при разных температурах отжига

На рисунке 4 приведены SEM снимки полученных образцов ZnWO₄ порошка (а) и волокон (b).

Полученные порошки и волокна вольфрамата цинка были использованы в процессе фотодегradации тестового органического вещества - красителя Родамина Б, для оценки фотокаталитической активности. В качестве аппаратуры для фотодегradации использован охлаждаемый проточной водой кварцевый реактор, внутри которого расположена ртутная лампа (мощность 14 Вт, длина волны излучения 254 нм). Раствор родамина объемом 125 мл, содержащий 9 мг порошка и волокна (1мг) вольфрамата цинка, обработали в ультразвуковой ванне в течение 10 мин и перемешивали 30 мин при комнатной температуре в темноте до установления равновесия. Затем раствор с красителем и порошком ZnWO₄ заливали в реактор, при включенной магнитной мешалке производилась экспозиция ультрафиолетовым светом, и каждые 30 мин в течение 2 часов брался забор проб водного раствора Родамина Б с добавленным синтезированным порошком для измерения спектров оптической плотности на оптическом спектрофотометре Lambda 35.

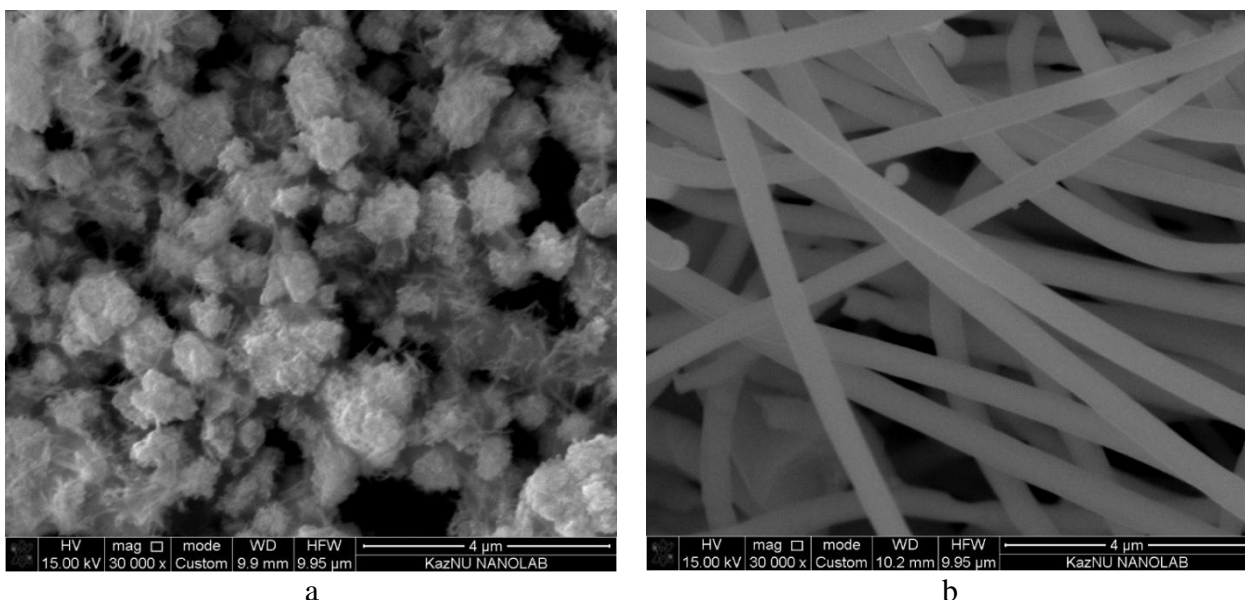


Рисунок 4 – SEM снимок порошка $ZnWO_4$, синтезированного при $\sim 95^\circ C$ (а) и волокна (б), полученные методом электроспиннинга с последующим отжигом на воздухе.

На рисунке 5 приведены спектры оптической плотности раствора родамина с порошком вольфрамата цинка, синтезированного при нормальных условиях при $\sim 95^\circ C$ с последующим отжигом при $400^\circ C$ (рис. 5а) и волокна, отожжённые при $500^\circ C$ (рис. 5б) при нейтральном pH. На рисунке исходный спектр и после засветки ультрафиолетовой лампой в течение 30, 60, 90 и 120 мин.

На рисунке 6 показана кинетика спада оптической плотности в полосе поглощения родамина от времени засветки для порошка при $\sim 95^\circ C$ при разных температурах отжига (рис. 6а) и волокна по сравнению с порошком (рис. 6 б). Заметим, что фотокаталитическая активность порошка и волокна одинаковая, однако масса волокна (1 мг) в 9 раз меньше массы порошка (9 мг). Таким образом ультратонкие волокна вольфрамата цинка имеют фотокаталитическую активность в 9 раз выше, чем у порошка.

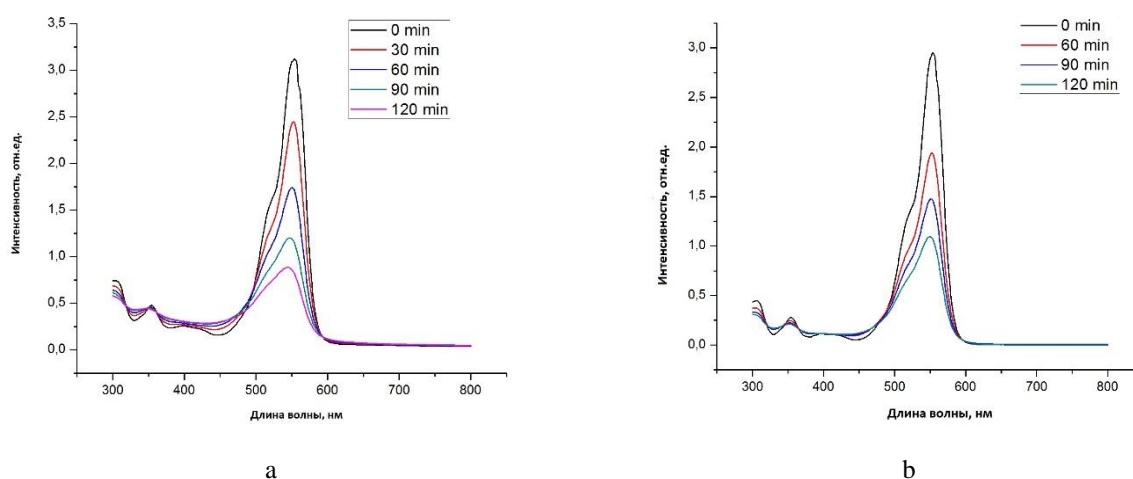


Рисунок 5 – Спектры поглощения водного раствора Родамин Б с порошком (а) и волокнами (б) $ZnWO_4$ при продолжительности облучения 30, 60, 90, 120 мин.

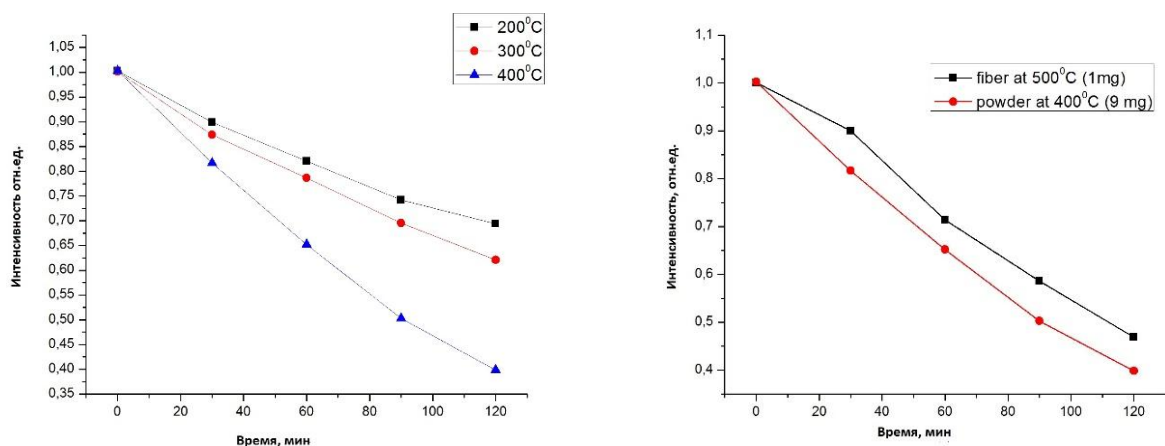


Рисунок 6 – Кинетические кривые фотокаталитического окисления водного раствора Родамин Б с порошком (а) и волокна по сравнению с порошком

Выводы

В работе развиты методы получения порошков вольфрамата цинка гидротермальным синтезом, показано, что поликристаллическую фазу $ZnWO_4$ можно получать в нормальных условиях с низкими энергозатратами с последующей термобобраткой, где оптимальная температура отжига $400^{\circ}C$. Отработана технология получения волокна вольфрамата цинка методом электроспиннинга. Получена зависимость фотокаталитической активности и интенсивности фотолюминесценции $ZnWO_4$ в зависимости от температуры отжига. Доказано, что волокна вольфрамата цинка по сравнению с их порошками имеют лучшую интенсивность фотолюминесценции и фотокаталитическую активность.

1. H.Kraus, V.B Mikhailik, Y. Ramaches, D. Day, K.B. Hutton, J. Telfer. "Feasibility study of a $ZnWO_4$ scintillator for exploiting materials signature in cryogenic WIMP dark mater searches" // Phys. lett B 610-2005- C.37-44;
2. Linsen Zhang, Zhitao Wang, Linzhen Wang, Yong Zhang. "Preparation of graphene/ $ZnWO_4$ composites and its electrochemical properties for lithium –ion batteries". Material letters, 2013, pp 9-12;
3. Guangli Huang, Chuan Zhang, Yongfa Zhu. " $ZnWO_4$ photocatalyst with high activity for degradation of organic contaminants", Journal of Alloys and Compounds, 2007, V 432, pp 269–276;
4. Zheng-Ming Huang, Y. Z Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna. "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their application in nanocomposites". Composites science and technology, 2003, V 63, pp 2223-2253;
5. Nguyen Van Minh1, Nguyen Manh Hung. "A Study of the Optical Properties in $ZnWO_4$ Nanorods Synthesized by Hydrothermal Method" // Materials Sciences and Application-2011- 2- C. 988-992.

РАЗРАБОТКА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МЕТОДА СИНТЕЗА ПЛЁНОК ZnO:B И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Ж.О.Мукаш¹, Н.К. Саитова¹, Л.В. Гриценко¹, С.Е. Кумеков¹, Х.А. Абдуллин²

¹Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, ул. Сатпаева 22, г. Алматы, Казахстан

²Национальная нанотехнологическая лаборатория, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, г. Алматы, Казахстан

Аннотация. Определены технологические параметры гидротермального метода синтеза тонких плёнок оксида цинка, легированных бором. Изучены кристаллическая структура, морфология и оптические свойства синтезированных плёнок ZnO:B. Отмечено, что полученные плёнки являются сплошными, прозрачными, однородными по всей поверхности образца. Исследованы фотолюминесценция и электрические свойства (концентрация и подвижность носителей заряда, удельное сопротивление) полученных плёнок ZnO:B.

Ключевые слова: плёнки оксида цинка, легирование бором, гидротермальный метод, спектры пропускания и поглощения, электрические свойства, фотолюминесценция.

Введение

Оксид цинка (ZnO) является широкозонным полупроводником с исключительными электрическими и оптическими свойствами, а также высоким окислительным сопротивлением и термической стабильностью. Последние разработки в области синтеза наноструктур ZnO позволили значительно улучшить его свойства, что отразилось на возможности использования во многих приложениях. Например, слои ZnO могут быть использованы в качестве потенциального материала в синих УФ излучателях света, фотодетекторах, органических светоизлучающих диодах (OLED) [1], солнечных элементах на красителях [2, 3] и др. В последние годы активно изучаются тонкие плёнки ZnO с примесью различных металлов для управления оптическими и электрическими свойствами. Тонкие плёнки ZnO, легированные алюминием, бором, галлием, полученные гидротермальным методом синтеза, являются привлекательными полупроводниковыми материалами ввиду их хорошей проводимости, высокой прозрачности и относительно низкой стоимости. В промышленном производстве оптоэлектронных приборов доминирует использование оксида индия-олова (ITO), ввиду его высокой прозрачности в видимой области, низкого удельного сопротивления и прочного сцепления со стеклом. Тем не менее, из-за нехватки индия ITO материалы сравнительно дороги. Кроме того, они токсичны и обладают низкой стабильностью в водородной плазме. Таким образом, на сегодняшний день оксид цинка (ZnO) рассматривается в качестве альтернативного материала для оптоэлектроники из-за его электрических, оптических и механических свойств.

В данной работе представлены результаты исследования структурных, электрических и оптических свойств образцов ZnO, легированных бором (ZnO:B), полученных гидротермальным методом синтеза, в зависимости от температуры роста и концентрации примеси. Преимуществами данного метода являются возможность контролируемого роста плёнок ZnO:B, простота оборудования и низкие затраты, а так же высокая однородность получаемых образцов.

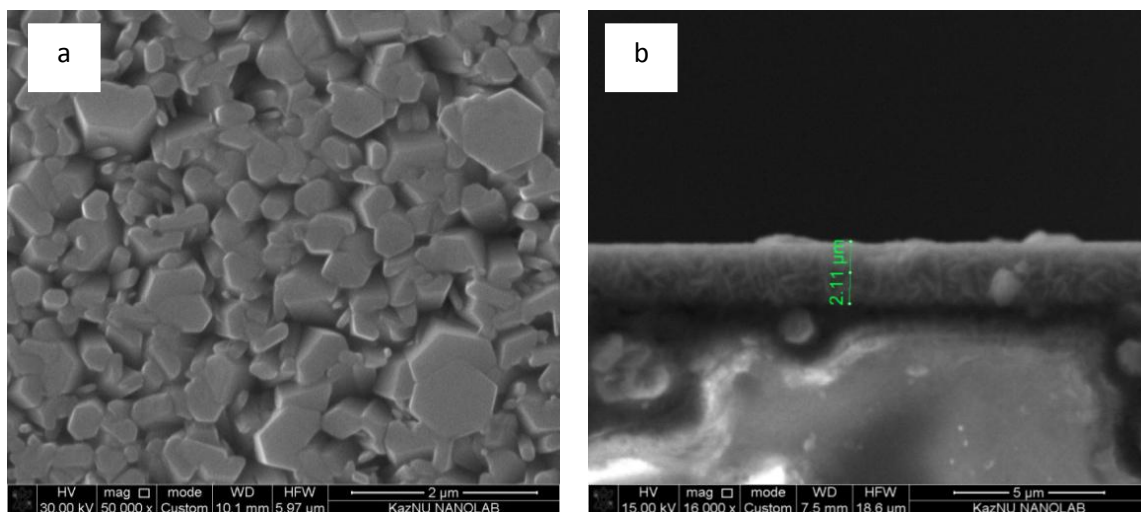
Экспериментальные результаты и обсуждение

Гидротермальный синтез плёнок ZnO:B осуществлялся в два этапа. Перед проведением синтеза все подложки были тщательно очищены в специальном моющем растворе. В качестве подложек были использованы стеклянные слайды и полированные кремниевые пластины.

На первом этапе на очищенные подложки наносился затравочный слой для дальнейшего равномерного ориентированного роста плёнок при гидротермальном синтезе согласно золь-гель технологии. Раствор золь был приготовлен путём растворения 0.4г ацетата цинка ($Zn(CH_3COO)_2$) в 10 мл этилового спирта при тщательном перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 2-х часов. Равномерное распределение золь на поверхности подложек достигалось путём нанесения нескольких капель раствора на подложку, закреплённую на горизонтальном столике, с последующим вращением столика со скоростью ~ 2000 об/мин в течение 5 минут. Финишный отжиг при температуре $450^\circ C$ в течение 60 минут в муфельной печи приводил к формированию равномерного по всей поверхности подложек затравочного слоя. Второй этап заключался в формировании плёнок ZnO, легированных бором, на основе полученного затравочного слоя. Раствор роста был приготовлен путём растворения 0.3М нитрата цинка гексагидрата $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$, 0.3М гексаметиленetetрамина (НМТА) в дистиллированной воде. С целью легирования в ростовой раствор добавлялась борная кислота H_3BO_3 . Процент примеси для различных образцов варьировался от 1 до 50 ат.%.

Синтез проводился во фторопластовом стакане с плотно закручивающейся крышкой в течение 2-х часов на магнитной мешалке с подогревом при $90^\circ C$. Образцы располагались под небольшим углом к вертикали, лицевой стороной обращённые ко стенкам стакана. По окончании синтеза образцы вынимались, промывались бидистиллированной водой в ультразвуке в течение 10 минут и затем высушивались в духовом шкафу при температуре $110-115^\circ C$.

Морфология полученных образцов ZnO:B была исследована на электронном растровом микроскопе JSM-6490 LA (JEOL) и Quanta 200i 3D (FEI Company) с вольфрамовым катодом прямого накала. На рисунке 1 представлен результат электронной микроскопии (вид сверху и сбоку) образцов, синтезированных гидротермальным методом при $90^\circ C$. Все полученные плёнки ZnO:B являются равномерными по всей поверхности подложки и состоят из стержней гексагональной структуры вюрцита, сросшихся у основания. Анализ полученных снимков позволяет сделать вывод, что снижение температуры роста влечёт увеличение диаметра и сокращение высоты стержней ZnO.



а – вид сверху, б – вид сбоку

Рисунок 1 – SEM снимки образца (№ZL 53), полученного гидротермальным методом при температуре $90^\circ C$, продолжительность синтеза 2 часа

Типичная зависимость толщины плёнки от температуры роста представлена в таблице 1. Стоит отметить, что уменьшение температуры синтеза влияло на уровень pH раствора по окончании формирования плёнки с нейтрального уровня 6 при $90^\circ C$ до 4.5 при $75^\circ C$.

Таблица 1 – Зависимость толщины плёнки от температуры роста

Температура синтеза	75°C	80°C	90°C
Толщина плёнки d, мкм	0.4372	1.92	2.11

Анализ полученных снимков позволяет сделать вывод, что снижение температуры роста влечёт увеличение диаметра и сокращение высоты стержней ZnO.

Кристаллическая структура полученных образцов ZnO:B была изучена с помощью дифракции рентгеновских лучей. На рисунке 2 представлена дифрактограмма образца ZnO:B (10 ат. %), полученного гидротермальным методом при температуре 90°C.

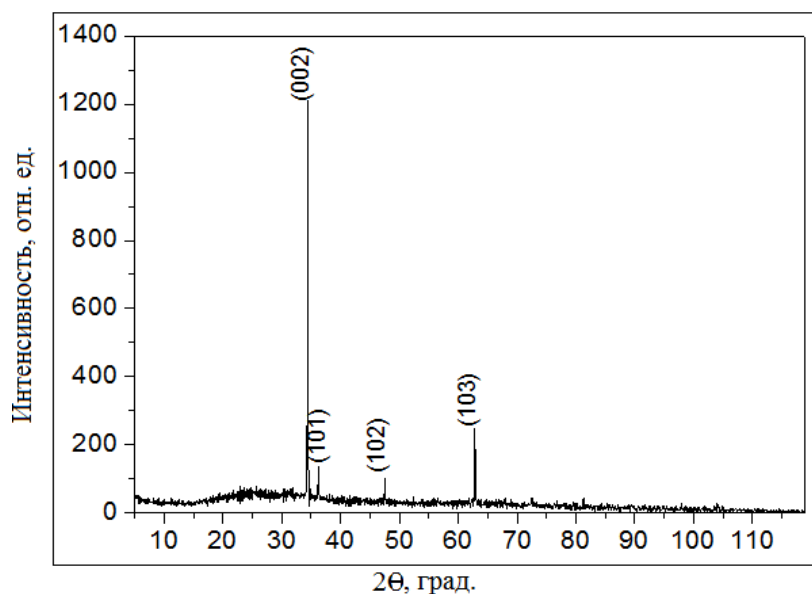


Рисунок 2 – Дифрактограмма образца ZnO:B (10 ат. %), полученного гидротермальным методом при температуре 90°C, продолжительность синтеза 2 часа

Рентгенограмма показывает, что образцы имеют преимущественную (002) ориентацию. Из литературы известно, что рост ZnO происходит преимущественно вдоль направления (002). Поэтому доминирование рефлекса (002) указывает на то, что выращенные наностержни ZnO монокристаллические и ориентированы главным образом перпендикулярно поверхности подложки.

Полученные плёнки ZnO:B были исследованы также методами оптической и электронной микроскопии. На рисунках 3, 4 представлены спектры оптической плотности и коэффициент пропускания плёнок ZnO:B (10 ат. %), полученных гидротермальным методом при различных температурах.

Анализ полученных спектров показывает, что плёнки ZnO:B, синтезированные при 75°C, являются более прозрачными, что коррелирует с данными исследования посредством электронной микроскопии.

Исследование электрических характеристик (удельное сопротивление, концентрация и подвижность носителей заряда) проводилось при комнатной температуре методом эффекта Холла и электросопротивления в четырёхзондовой конфигурации Ван-дер-Пау.

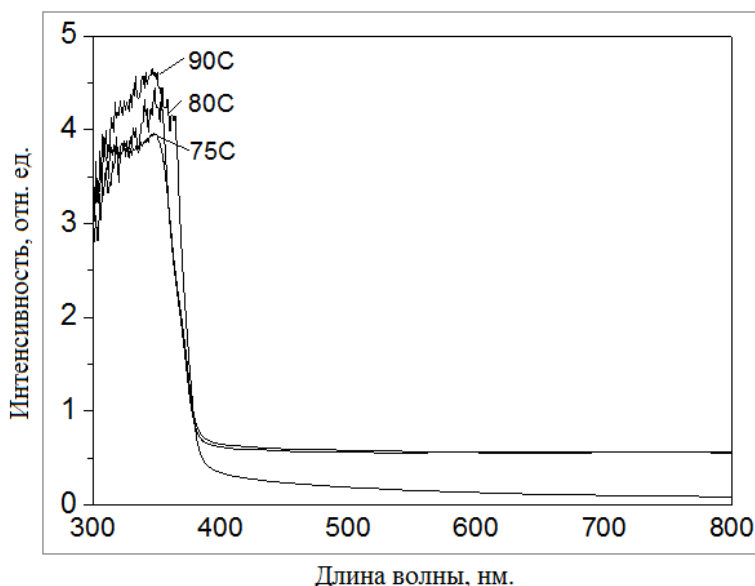


Рисунок 3 – Спектры оптической плотности плёнок ZnO:B (10 ат. %), полученных гидротермальным методом при различных температурах.

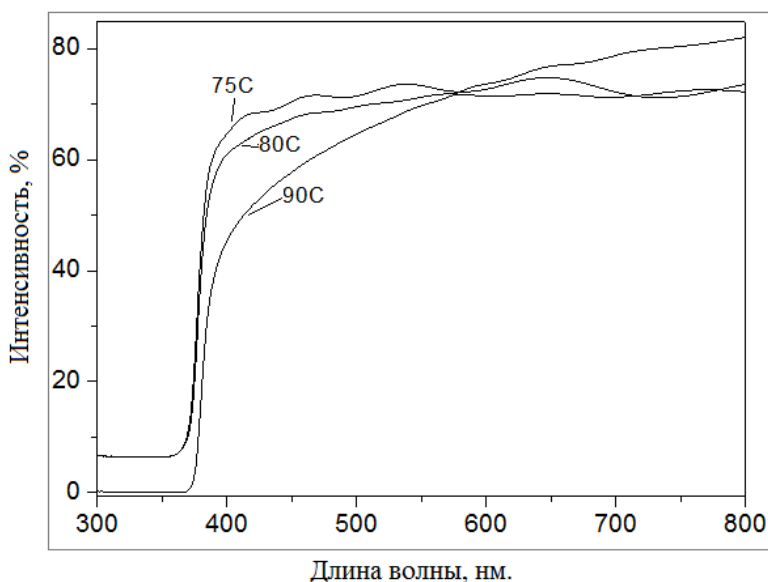


Рисунок 4 – Коэффициент пропускания плёнок ZnO:B (10 ат. %), полученных гидротермальным методом при различных температурах.

Исходное удельное сопротивление всех синтезированных образцов ZnO:B сразу после синтеза было велико, $\sim 500 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и более, а подвижность носителей низкая. С целью улучшения электрических характеристик образцов был произведён их отжиг в вакууме $\sim 2\text{--}3 \text{ Па}$ при температуре 450°C в течение 1 часа. Термическая обработка в вакууме способствовала увеличению концентрации с $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ до $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и подвижности в 6 и более раз, а также уменьшению удельного сопротивления до $0.4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Были измерены спектры фотолуминесценции (ФЛ) при комнатной температуре на спектрофотометре Cary-Eclipse (Agilent). Оптическое возбуждение ксеноновой лампой осуществлялось с частотой 80 Гц на длине волны 295 нм. Первый узкий пик с максимумом на длине волны 385 нм (рисунок 5) соответствует излучательной рекомбинации экситонов, как свободных, так и связанных на донорных атомах, состояние которых находится вблизи зоны проводимости.

Второй пик на длине волны $\sim 560 \text{ нм}$ является следствием излучательной рекомбинации через глубокие электронные уровни дефектов, которые связывают с

поверхностными дефектами различного типа, в частности, вакансиями цинка. Образцы с большей концентрацией примеси обладают большей интенсивностью ФЛ в видимой области спектра.

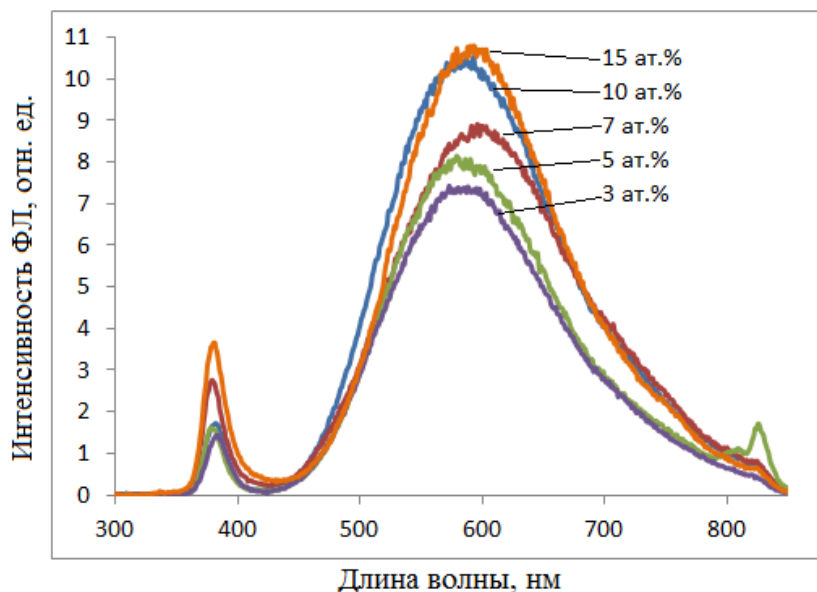


Рисунок 5 – Спектры фотолюминесценции плёнок ZnO:B с долей примеси 3, 5, 7, 10 и 15 ат. %, полученных гидротермальным методом

Выводы:

Синтезированы плёнки оксида цинка ZnO:В гидротермальным методом. Исследованы морфология, фотолюминесценция, оптические и электрические свойства полученных образцов. Обнаружено, что синтезированные плёнки являются сплошными, однородными, состоят из стержней гексагональной структуры вюрцита, сросшихся у основания, ориентированных перпендикулярно поверхности роста. Полученные спектры показывает, Анализ спектров пропускания и поглощения показывает, что плёнки ZnO:В, синтезированные при 75°C, являются более прозрачными, что коррелирует с данными исследования посредством электронной микроскопии. Отмечено, что послеростовой отжиг в вакууме позволяет значительно улучшить электрические свойства плёнок: повысить подвижность и концентрацию свободных носителей заряда. При этом электрические параметры плёнок ZnO, легированных примесями бора, являются стабильными и не меняются при длительном хранении в нормальных условиях, в отличие от свойств нелегированных плёнок, в которых удельное сопротивление после вакуумного отжига постепенно растёт при хранении на воздухе.

1. Uthirakumar Periyayya, Ji Hye Kang, Jae Hyoung Ryu, Chang-Hee Hong. Synthesis and improved luminescence properties of OLED/ZnO hybrid materials. // Vacuum. – 2011. – V. 86, Issue 3. – P. 254–260.
2. Sheng Chu, Dongdong Li, Pai-Chun Chang, Jia G Lu. Flexible dye-sensitized solar cell based on vertical ZnO nanowire arrays. // Nanoscale Res. Lett. – 2011. – Vol. 6 – 4 p.
3. Hsin-Ming Cheng, Wei-Hao Chiu, Chia-Hua Lee, Song-Yeu Tsai, and Wen-Feng Hsieh. Formation of branched ZnO nanowires from solvothermal method and dye-sensitized solar cells applications. // J. Phys. Chem. – 2008. – Vol. 112, Issue 42. – P. 16359–16364.

ПРОФИЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ ПО ГЛУБИНЕ ПРОХОЖДЕНИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

К.М. Мукашев, Б.А. Курбанова

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

Для изучения явлений, связанных с изменением кристаллической структуры материала в активной зоне реактора, зачастую бывает достаточным проведение имитационных экспериментов на ускорителях заряженных частиц. При этом очень важной является задача изучения профиля распределения дефектов вдоль глубины поврежденного слоя. В свое время с этой целью на основе теоретических исследований была разработана программа для расчета на ЭВМ профиля распределения смещенных атомов по глубине прохождения тяжелых ионов в материале. Но любая программа, какой она универсальной ни была, все же не может учесть все аспекты сложного процесса взаимодействия заряженных частиц с реальной кристаллической решеткой, тем более она не может быть приемлема, когда объектами исследований являются многокомпонентные сплавы.

Заряженные частицы, двигаясь в веществе, теряют энергию. Потери энергии налетающей частицы могут происходить различными путями, в том числе на ионизацию и возбуждение электронных оболочек, поляризацию атомов среды, радиационные потери и ядерное торможение, роль которых в процессе образования структурных нарушений может быть различной. Вследствие этого профиль распределения дефектов по глубине тоже может быть различным, расположение которого зависит от вида и параметров бомбардирующих частиц, материала мишени, температуры облучения и др. В связи с этим экспериментально полученные параметры дефектной структуры могут значительно отличаться от теоретически рассчитанных.

Средний путь, пройденный заряженной частицей в веществе до полной остановки, называется его пробегом - R . Последний зависит от энергии частицы и свойств материала мишени. Пробег частицы принято выражать через длину пути - d и плотность - ρ материала:

$$R = d \cdot \rho \text{ [г} \cdot \text{см}^{-2}\text{]}$$

Для оценки взаимодействия частиц с веществом в справочниках приводятся: энергии частиц - E в лабораторной системе координат, выраженные в МэВ; пробеги частиц $R(E)$, выраженные в $\text{г} \cdot \text{см}^{-2}$; тормозные способности $S(E)$ в $\text{МэВ} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{г}^{-1}$; производные тормозной способности по энергии $D(E)$, используемые как поправочный множитель [154, 511]. Для вычисления пробега частицы, энергия которой заключена между табличными данными, следует использовать формулу:

$$R(E+\Delta E) = R(E) + \frac{\Delta E}{S(E)} - \frac{1}{2} \left| \frac{\Delta E}{S(E)} \right|^2 \cdot D(E),$$

где E - ближайшее табличное значение энергии. Наоборот, для вычисления энергии, отвечающей пробегу, величина которого заключена между приведенными в таблице значениями, можно воспользоваться формулой:

$$E(R + \Delta R) = E(R) + S(E) \cdot \Delta R - \frac{1}{2} S^3(E) \cdot D(E) \cdot (\Delta R)^2$$

Для нахождения промежуточных значений $S(E)$, отсутствующих в таблице, используют линейную интерполяционную зависимость:

$$S(E + \Delta E) = S(E) + D(E) \cdot \Delta E,$$

где $S(E)$ - ближайшее значение тормозной способности. Аналогично, отсутствующее в таблице промежуточное значение $D(E+\Delta E)$ можно найти по соотношению:

$$D(E + \Delta E) = D(E) + \frac{\delta D}{\delta E} \cdot \Delta E,$$

В этих условиях точность расчета по табличным данным составляет ~1%.

Поскольку по мере прохождения заряженной частицы в веществе, происходит последовательный сброс ее энергии, то изучение профиля распределения дефектов по глубине в принципе является задачей исследования энергетической зависимости радиационной повреждаемости металла. К решению данной проблемы можно идти или изучением дефектной структуры металла путем последовательного стравливания его поверхности, либо на основе метода переменных толщин поглотителя. Естественно, наиболее приемлемым является второй, неразрушающий метод исследования, сущность которого заключается в облучении заряженными частицами высокой энергии и изучении стопки фольг, суммарная толщина которой превышает длину свободного пробега частиц в данном материале. В результате использования такой методики, каждая фольга оказывается облученной частицами разной энергии и содержит соответствующие структурные нарушения, характерные для данной глубины материала. В качестве объектов исследования были использованы поликристаллические Мо и Та, а также нержавеющая сталь 10X18Н10Т-ВД в виде фольг толщиной 100 мкм и диаметром 17 мм каждая. Исходное состояние металлов достигалось отжигом при $T=1200^\circ\text{C}$, а стали - при 1050°C в течение 1.5 часа в вакууме 10^{-5} Па. Толщина каждой фольги Δd определяет элемент пути $\Delta x_i = \Delta d_i \rho$, на котором происходит потеря энергии протонов $\Delta E_i = s_i(E) \Delta x_i$; средняя энергия протонов на другой стороне каждой фольги составит $E_{xi} = E_i - \Delta E_i$. Следовательно, каждая очередная фольга облучается протонами разной энергии, изучая степень повреждений которых можно установить ее энергетическую зависимость. Облучение осуществлялось потоком протонов $1.2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ до флюенса $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Исследование проводилось методом позитронной спектроскопии путем измерения спектров угловой корреляции аннигиляционного излучения [1]. Результаты исследования по данным изменения аннигиляционных параметров сведены в таблицу 1.

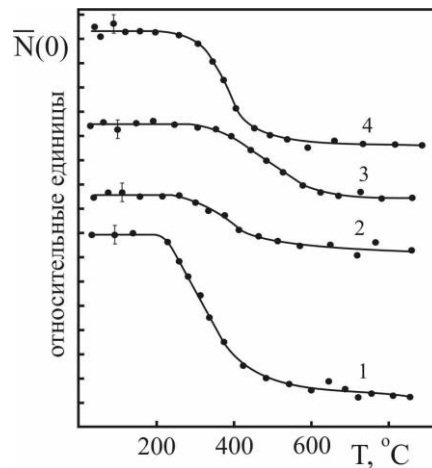
Облучение протонами высокой энергии существенно меняет форму спектра УРАФ, сужая ее в полуширине и повышая максимальную интенсивность в результате перераспределения вероятностей аннигиляции позитронов с электронами проводимости и ионного остова. Эти факторы просматриваются в изменениях аннигиляционных параметров. Если для отожженного образца $F = 0.15$, то в результате облучения она увеличивается почти в два раза. Полуширина спектра FWHM для исходного состояния равна 6.1 мрад. Облучение протонами приводит к уменьшению его в среднем до 5.6 мрад. Но несмотря на имеющиеся значительные изменения в параметрах, явной закономерности между ними и энергией протонов в данном случае не просматривается. Тем не менее, определенную тенденцию в поведении аннигиляционных параметров все же можно установить. Так, например, в среднем относительная вероятность аннигиляции позитронов F с повышением энергии частиц монотонно уменьшается. Это может служить основанием того, что основной вклад в радиационную повреждаемость стали вносят низкоэнергетические протоны, испытывающие с атомами компонентов сплава упругие столкновения.

Поэтому можно полагать, что возникающие при этом структурные нарушения в образцах стали практически не отличаются между собой как по конфигурации, так и по эффективности захвата позитронов и представляют собой ловушки одного типа. Последнее подтверждается формой кривых изохронного отжига образцов из стопки, облученных протонами разной энергии (рис. 1). При энергиях протонов $E_p = 29.5 \div 13.2$ МэВ возврат основных свойств материалов заканчивается в интервале температур 350-600°C, а при $E_p \leq 6$ МэВ - в области 250 - 550°C., т.е. наличие существования определенной связи между энергией протонов и температурой отжига дефектов.

Таблица 1- Параметры аннигиляции стали по глубине прохождения протонов с $E_{нач}=30$ МэВ ($\Phi=2 \cdot 10^{17}$ см⁻²)

№ обр.	E_p , МэВ	X, мкм	$F=S_p/S$ g	$f=N(0)/N(8)$)	FWH М, мрад.
отож.	-	-	0.15	3.1	6.1
19	0	-	0.27	3.9	5.6
18	2.33	1750	0.24	3.9	5.6
17	6.40	1650	0.24	3.8	5.7
16	9.09	1550	0.28	3.4	6.0
15	11.29	1450	0.25	3.7	5.7
14	13.19	1350	0.31	3.6	5.8
13	14.91	1250	0.26	3.4	5.9
12	16.49	1150	0.23	3.2	5.9
11	17.97	1050	0.27	3.5	5.8
10	19.35	950	0.28	3.8	5.7
9	20.67	850	0.27	3.5	5.7
8	21.92	750	0.29	3.6	5.7
7	23.12	650	0.27	3.5	5.9
6	24.27	550	0.21	3.4	5.9
5	25.39	450	0.25	3.6	5.8
4	26.47	350	0.23	3.3	5.9
3	27.51	250	0.25	3.4	5.9
2	28.52	150	0.24	3.7	5.7
1	29.50	50	0.26	3.7	5.7
Погрешно сти \pm	0.05	1.00	0.02	0.1	0.1

Судя по величине энергии активации миграции дефектов, в результате облучения высоко - энергетическими протонами возникают дислокационные петли с $E_a = 2.1 - 2.2$ эВ. В случае низкоэнергетических протонов, очевидно, создаются вакансионные комплексы в виде небольших субкаскадов или связанные вакансионно-примесные комплексы с $E_a=1.7-1.8$ эВ. Наиболее вероятным является образование связанного состояния вакансии - атом Cr, которое труднее других распадаются при отжиге.

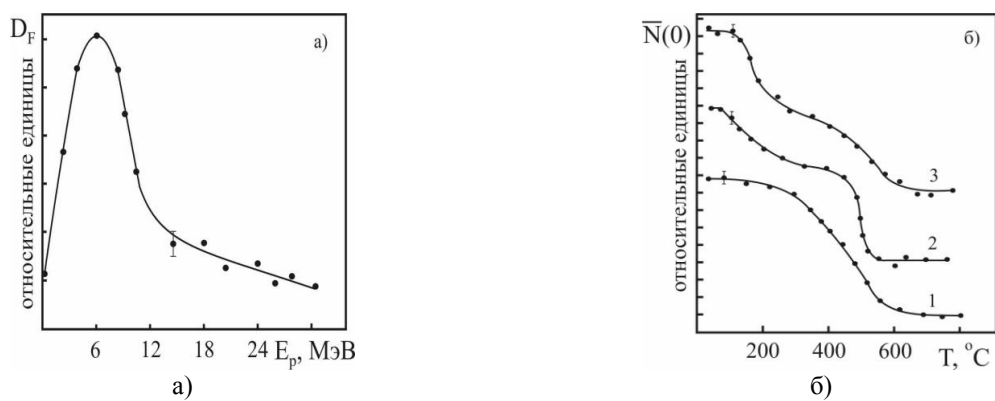


1. $E_p = 4.6$ МэВ; 2. $E_p = 31,2$ МэВ; 3. $E_p = 23,1$ МэВ; 4. $E_p = 29,5$ МэВ

Рисунок 1 - Энергетическая зависимость кинетики отжига стали 10X18N10T – ВД, облученной протонами

В отличие от нержавеющей стали, облучение поликристаллического тантала в тех же условиях приводит к некоторым характерным изменениям параметров аннигиляции. Для этого металла очень трудно выделить параболическую компоненту спектра вследствие незначительной доли свободных носителей заряда. Поэтому основным эквивалентным (вместо F) параметром служит отношение скорости счета в максимуме спектра $N(0)$ к ее значению при угле $\theta = 8$ мрад., т.е. $f = N(0)/N(8)$, зависимость которого от энергии протонов приведена на рис. 2а. Максимальное сужение спектра, соответственно, значительный рост параметра $f = N(0)/N(8)$ наблюдается при низких энергиях $\sim 5 - 8$ МэВ, и с увеличением энергии частиц, эти параметры носят монотонно возрастающий или убывающий характер. Подобные изменения параметров, характеризующих форму спектра, возможны только при соответствующих изменениях эффективности захвата позитронов дефектами, созданными протонами. Поскольку максимум эффективности приходится в область низкоэнергетических протонов, то можно полагать, что наибольшую повреждаемость тантал испытывает в результате упругих взаимодействий. Влияние ядерных реакций, вызываемых неупругими взаимодействиями в области высоких энергий, здесь незначительна. Действительная картина структурных нарушений в тантале может быть установлена в результате изохронного отжига отдельных образцов из стопки, облученных протонами разной энергии (рис. 2б).

Видно, что образец, облученный низкоэнергетическими протонами, восстанавливается в одну стадию в интервале температур 250 - 600°C с амплитудой кривой $\sim 15\%$ (кривая 1), тогда как следствием облучения высокоэнергетическими протонами является возникновение структурных нарушений в Та с двумя стадиями возврата (кривые 2, 3). Причем со снижением энергии частиц с 30 МэВ до 25 МэВ начало миграции точечных дефектов смещается в сторону более низких температур с одновременным повышением доли вакансионных дефектов, тем самым подтверждая решающий вклад упругих взаимодействий в процессе дефектообразования. Так, при облучении протонами с $E = 30$ МэВ доля вакансионной стадии составляет 41% от общего уровня повреждений, а со снижением энергии до 25 МэВ она возрастает до 47%. При этом вторая стадия восстановления принимает более рельефный вид, чем в 1 – случае. Энергия активации миграции для вакансионных компонентов имеет значение $E_{a1} = 1.41-1.45$ эВ, а для дислокационных и более сложных образований, отжигающихся в течение второй стадии, она принимает значение $E_{a2} = 2.33-2.35$ эВ.



1) $E_p = 10$ МэВ; $E_p = 25$ МэВ; 3. $E_p = 30$ МэВ

Рисунок 2 - Энергетическая зависимость повреждаемости (а) и кинетики отжига (б) Та, облученного протонами

Т.о., исследование радиационной повреждаемости сложных по составу нержавеющей сталей и тугоплавких металлов на примере тантала, облученных протонами высокой энергии, показало различный характер структурных нарушений, возникающих в материалах в зависимости от энергии частиц. Причина таких аномалий заключается в природе материалов и характере взаимодействий протонов со структурой материалов мишени.

1. Мукашев К.М. Физика медленных позитронов и позитронная спектроскопия. – Алматы. 2012. 500 с.

ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ, НАСЫЩЕННЫХ ВОДОРОДОМ (на примере сплавов титана)

К.М.Мукашев, А.Е.Мтсбекова

Казахский национальный университет им.аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

Введение. Наряду с важнейшими достоинствами, титану и его сплавам характерны определенные недостатки, прежде всего - водородная хрупкость этих материалов. Проблема металл-водород не является новой и этому вопросу посвящены значительные исследования. Что касается взаимодействия водорода с титаном, то оно возникло сразу же с началом его промышленного производства. Если для других металлов процесс взаимодействия с газами является одним из рядовых, то для Тi это было жизненно важным, поскольку сразу же возникло сомнение о возможности его использования в качестве конструкционных материалов. Было твердо установлено, что водородная примесь в любом качестве резко снижает его механические свойства, а водородная хрупкость начинается при достаточно малых его концентрациях и это в условиях чрезвычайной активности Тi к поглощению водорода. Поэтому для успешного применения изделий из Тi и его сплавов без опасения возможного их разрушения, необходимо провести тщательное и всестороннее изучение данной проблемы в условиях максимально приближенных к реальным, определяющих жизнеспособность ядерных энергетических установок.

Взаимодействие водорода с металлами сопровождается рядом процессов, важнейшими из которых считаются поверхностная адсорбция, хемосорбция, диффузия, абсорбция и, наконец, образование химических соединений с металлом. При поверхностной адсорбции металл покрывается мономолекулярным слоем газа, эффективность которого определяется не столько свойствами газа, сколько состоянием

поверхности адсорбента. Изотерма этого процесса, определяющая относительную долю покрытой поверхности, описывается соотношением Ленгмюра, справедливое при низких давлениях:

$$\theta = ap/(1 + ap),$$

где p - давление газа; a - постоянная.

Проницаемость резко увеличивается с повышением давления и температуры. Атомарный водород, проникая в тело металла, ионизируется под действием потенциального поля кристаллической решетки. Но ионизация водорода может происходить двумя путями – образованием отрицательного иона H или положительного протона. В первом случае отрицательные ионы вступают в химические реакции с атомами металла, приводящие к появлению гидридов. Если же водород в теле металла присутствует в виде протона, последний обладая крайне малыми $\sim 10^{-5}$ Å размерами, свободно перемещается как по границам, так и по объему зерна. Поэтому не удивительно, что диффузия водорода в металлах протекает чрезвычайно быстро.

Влияние структурных нарушений и легирования на процессы накопления водорода в сплавах титана. В настоящее время общепризнанной является точка зрения, согласно которой для объяснения физических свойств системы металл - водород необходимо учитывать изменения электронной структуры металла при внедрении водорода в решетку. Это особенно важно при рассмотрении системы Ti - H вследствие большой способности Ti поглощать водород, что в значительной степени влияет на его технологические свойства. Так, согласно протонной модели считается, что протонный газ, проникая в электронные оболочки атомов металла, приводит к изменению их энергетического состояния. При этом интенсивность силовых полей возрастает с повышением температуры системы, что сопровождается усилением силы взаимодействия протонного газа с электронными оболочками.

Для решения поставленной задачи, в качестве объектов исследования были приняты иодидный Ti, сплав Ti - 1,4 ат.% V и система сплавов Ti - Al (до 50 ат.%Al). Для насыщения водородом были взяты материалы, имеющие отожженное при 900С, деформированное прокаткой на $\epsilon = 50\%$ и облученное -частицами с $E = 50$ МэВ до флюенса $5 \cdot 10^{15}$ см⁻² состояния. Насыщение водородом проводилось по методу Сивертса при температурах 200С в течение 3-часов и 500С в течение 1 часа и давлении водорода $(4,9 - 5,9)10^5$ Па. Водород был получен десорбцией гидридов $LaNi_5H_x$ и TiH_x . Перед насыщением образцы выдерживались при комнатной температуре в вакууме 0,13 – 1,33 Па в течение 10 часов непосредственно в реакторе, куда затем вводился водород. Давление в системе измерялось образцовым манометром с точностью 300 Па при объеме реакторной системы 400 см³.

Количество водорода, поглощенного сплавами, определялось по изменению давления водорода в системе реактора, а также путем взвешивания образцов с точностью до 10^{-6} г. После наводораживания образцов при 200С в различном исходном состоянии не удалось зафиксировать изменение их веса. При 500С наводораживание идет более интенсивно вследствие ускорения диффузии водорода и вес образцов заметно увеличивается. Исследование проводилось методом измерения угловых распределений аннигиляционных фотонов - УРАФ [1]. Для интерпретации полученных результатов исследований были привлечены аннигиляционные параметры, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 - Аннигиляционные параметры наводороженных сплавов титана

Состояние материалов	Титан			Ti-5.2 ат. % Al			Ti-1.4 ат. % V		
	F	\square_F мрад	ΔF %	F	\square_F мрад	ΔF %	F	\square_F мрад	ΔF %
Отожжен.	0.26	5.82	-	0.34	5.61	-	0.27	6.12	-
От.+Н (200С)	0.29	5.85	15	0.33	5.83	0	0.29	5.92	9
От.+Н (500С)	0.37	5.92	41	0.46	5.92	36	0.33	5.91	23
a50+Н (200С)	0.32	6.05	22	0.46	5.82	35	0.38	6.22	43
a50+Н (200С)	0.47	5.18	81	0.48	5.33	42	0.46	5.03	72
a50+Н (500С)	0.34	6.03	28	0.45	5.61	32	0.39	5.63	45
Порошок Ti, прессованный	0.40	5.25	54	Погрешности			0.01	0.05	1.0
Пресс-й Ti Н _x	0.50	5.00	90						

Введение водорода в кристаллическую решетку сплавов существенно повышает интенсивность в максимуме спектра углового распределения аннигиляционных фотонов - УРАФ, одновременно сужая ее, причем эффективность наводороживания определяется природой легирующего элемента, условиями предварительной обработки и наводороживания исходного материала. Интерпретация полученных данных в свете поставленной задачи представляется весьма сложной и при этом следует иметь в виду несколько аспектов, учитывающих как явления, связанные с процессом растворения водорода, так и взаимодействием позитронов с наводороженным материалом. В идеальных, бездефектных монокристаллах водород растворяясь в металле, занимает междоузлия в решетке, вероятно, вызывая смещение атомов металла из равновесных положений. Возникающие при этом искажения решетки могут служить центрами локализации позитронов. В реальных кристаллах водород сегрегирует в различных дефектах решетки, снижая таким образом вероятность захвата позитронов. Действительно, пластическая деформация повышает растворимость водорода, а избыточный водород накапливается в полях деформации растяжения около дислокаций. При образовании микропор в результате кластеризации вакансий, могут наблюдаться заполнение последних атомами водорода, о чем было отмечено выше.

Указанные выше изменения в форме спектров УРАФ в результате наводороживания материалов свидетельствует о соответствующем перераспределении вероятности аннигиляции позитронов между электронами проводимости и ионного остова. Но наводороживание материалов из отожженного состояния при $T = 200\text{C}$ или практически не отражается на параметрах ЭПА (Ti – 5,2 Al), или эти изменения составляют совершенно незначительную величину в пределах 10 - 15% для остальных. Данный факт если, с одной стороны, отражает уровень наводороживания материалов, то с другой - чувствительность метода и степень ее влияния на аннигиляционные характеристики. Повышение температуры процесса наводороживания до 500С ускоряет абсорбцию водорода, в результате чего материал более активно гидрируется, что определяется соответствующим возрастанием вероятности F от 23 до 41 %. Но самое главное здесь не столько в этих наблюдаемых изменениях вероятности аннигиляции, свидетельствующих о роли наводороживания, сколько в том, что угол Ферми - импульса \square_F в пределах погрешности расчета остается постоянным. Данный факт может означать о том, что процесс наводороживания не сопровождается образованием новых дефектов в структуре металлов и электронная подсистема в местах локализации позитронов не испытывает заметной перестройки. Очевидно, все это в определенной степени подтверждает если не

анионную модель водорода в металле, то по крайней мере, вероятность его частичной ионизации не исключает.

Пластически деформированные металлы позволяют накапливать значительное количество водорода. Высокая степень деформации $\epsilon = 50\%$, которой подвергались изучаемые материалы, создает такую концентрацию вакансионных и дислокационных дефектов, которые приводят к насыщению аннигиляционного параметра F . Последующее наводороживание при сравнительно низкой температуре (200С) сопровождается, очевидно, захватом атомарного водорода структурными нарушениями. В кристаллической решетке возникают новые комплексы, которые снижают эффективность к захвату ранее введенных пластической деформацией центров локализации позитронов, что отражается в соответствующем изменении вероятности F , которое для Ti составляет уже 22 %, а для сплава $Ti - 1,4 \text{ ат.}\% V$ достигает 43 %, в то время как эти же показатели после пластической деформации достигали 45 - 80 %. Повышение температуры наводороживания до 500С перевело материалы в состояние гидрида, в результате которого литые, компактные металлы рассыпались в порошок и спектры УРАФ не были измерены. Поэтому помимо компактных (литых) были приготовлены еще два образца, спрессованные из промышленного порошка Ti и его гидрида с размерами частиц ~ 100 мкм. Для этих материалов значения аннигиляционного параметра составили соответственно $F = 0.40$ и $F = 0.50$, что существенно выше аналогичных показателей для компактного материала. Такое значительное увеличение параметра в первом случае (до 54 %) связано с дефектностью, характерной спрессованным материалам, а во втором случае (до 90 %) вызвано присутствием в Ti значительной концентрации водорода в виде его гидрида TiH_x . Следовательно, причиной разрушения компактного металла в результате наводороживания при 500С может быть возникновение трещин деформационного характера, связанное с образованием гидридов.

Проникая в металл, водород сегрегирует на дислокациях, вакансиях и других дефектах кристаллической решетки не только в виде изолированного атома, но и в качестве ионизированного протона (или отрицательного иона), обладающего высокой подвижностью и превращающегося в атом, но уже низкой подвижности. При высокой температуре простые дефекты, взаимодействуя между собой, коагулируют друг с другом, превращаясь в более сложные - типа микротрещин. Внедренный водород диссоциирует на внутренних поверхностях этих дефектов, но уже с образованием еще менее подвижных молекул, которые по мере поступления из вне, постепенно расширяясь в объеме, приводят к разрушению образца. Но это может служить только одной из многих причин разрушения металла. Кроме нейтральных атомов и протонов, водород в металле может существовать в виде отрицательных ионов, которые после сегрегации на дислокациях вступают с металлом в химические связи с образованием гидридов в Ti . Последние, имея низкую плотность по сравнению с основным металлом, приводят к постепенному увеличению занимаемого ими объема и, как следствие, к его разрушению.

Тот факт, что именно дислокационные дефекты прежде всего являются источниками возникновения разрушающего напряжения, лишней раз получает дальнейшее подтверждение при наводороживании радиационно поврежденных металлов (таблица 1). По результатам детальных исследований электронной структуры радиационных дефектов, ранее было показано, что в сплавах Ti при облучении альфа - частицами образуются вакансионные кластеры. После наводороживания при $T = 200\text{С}$ радиационно поврежденные материалы показывают достаточно высокие значения относительной вероятности F , достигающие более 80 % для Ti и несколько меньшее - для двух других сплавов, но все же значительно меньшее, чем до процесса наводороживания, как это было установлено раньше. Заметно отличаются так же между собой и параметры F . Следовательно, по конфигурационным характеристикам, эффективности захвата позитронов и электронной структуре, вновь образованные водородно-вакансионные комплексы в обоих случаях не могут быть идентичными. Уменьшение угла Ферми -

импульса F при этом свидетельствует о превалирующей роли радиационных дефектов, введенных до наводораживания, т.е. необходимости учета предыстории материала в процессе внедрения водорода. Другими словами, речь идет здесь об образовании новых центров захвата позитронов, как следствие заполнения вакансионных кластеров атомами водорода, приводящего к изменению электронной плотности в них, отражающихся в аннигиляционных параметрах. Повышение температуры наводораживания до 500С влечет за собой полный отжиг радиационных дефектов, что видно по резкому снижению вероятности аннигиляции F и повышению F до уровня, соответствующего наводораживанию отожженных материалов при $T = 500C$. Исходя из этого можно заключить, что отжиг радиационных дефектов не влияет на процессы накопления металлом водорода, и, самое главное, из-за отсутствия дислокационных дефектов образование и накопление гидридов здесь не происходят, следовательно, материалы сохраняют свою исходную форму без разрушения. Вместе с тем, использованная температура наводораживания 500С, была явно недостаточна для экстрагирования водорода из металла.

Таким образом, взаимодействие вакансионных дефектов с предварительно введенным водородным окружением приводит к изменению эффективного размера центров локализации позитрона и смещению первой стадии восстановления в область более высоких температур. В то же время, исследование важнейших особенностей взаимодействия позитронов с водородосодержащими материалами открывает новые перспективы дальнейшего развития метода ЭПА и проблемы водородного охрупчивания конструкционных материалов в поле ионизирующих излучений.

ДЕФОРМАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ KCl, KBr и KI

З.К. Аймаганбетова, К.Ш. Шункеев, Н.Н. Жантурина, А.А. Бармина,
Л.Н. Мясникова, Д.М. Сергеев, Ш.Ж.Сагимбаева

*Актюбинский региональный государственный университет им. К. Жубанова,
Актобе, Казахстан*

В щелочногалоидных материалах (ЩГМ) за собственную люминесценцию матрицы принимается люминесценция автолокализованных экситонов (АЛЭ), которая в настоящее время подробно изучена. По поляризации они подразделяются на две категории: коротковолновая полоса АЛЭ имеет σ -поляризацию, а длинноволновая полоса АЛЭ имеет π -поляризацию [1,2].

В работе в качестве внешнего фактора воздействия были выбраны низкотемпературные деформации по двум кристаллографическим направлениям материалов, как по $\langle 100 \rangle$, так и по $\langle 110 \rangle$. При одноосной упругой деформации ЩГМ одновременно изменяются, как симметрия, так и постоянная решетки. В наших экспериментах были подобраны максимально приближенные условия для осуществления упругой деформации: при низких температурах (80 К) под постоянным воздействием на кристалл деформации [3].

Собственная люминесценция кристалла KCl, обусловленная люминесценцией автолокализованного экситона при 4,2 К состоит из одной полосы с максимумом при 2,3 эВ, имеющую π -поляризацию. Однако в области температур (90-110 К), это свечение претерпевает температурное тушение [4].

Эксперименты по регистрации спектров рентгенолюминесценции показывают, что в отсутствие одноосной низкотемпературной деформации кроме очень слабого свечения при 2,6 эВ присутствует также излучение с максимумом около 3,05 эВ. Излучение с

максимумом при 2,6 эВ интерпретировано излучательной аннигиляцией автолокализованного экситона в поле анионной вакансии [5]. Из литературы известен экспериментальный факт регистрации излучения с максимумом при 3,0 эВ в кристалле KCl. Однако, это излучение не зарегистрировано при прямом возбуждении кристалла ионизирующими излучениями, как в нашем случае.

Оно было зарегистрировано после оптического стимулирования F -центров, предварительно созданного облучением в кристалле KCl. Поэтому, люминесценция с максимумом при 3,05 эВ была интерпретирована излучением возбужденного F -центра с H -центром в результате перезарядки вышеназванных радиационных дефектов – (F^* , H).

Низкотемпературная одноосная деформация приводит к возрастанию интенсивности люминесценции 3,05 эВ в несколько раз и к более слабому увеличению интенсивности α (2,6 эВ)- и π - люминесценции (2,3 эВ). α - люминесценция соответствует излучательной релаксации электронного возбуждения, локализованного в поле анионной вакансии (V_a^+).

Однако, доминирующим в спектре рентгенолюминесценции становится люминесценция с максимумом около 3,88 эВ, отсутствовавшая в спектре рентгенолюминесценции недеформированного кристалла KCl [6].

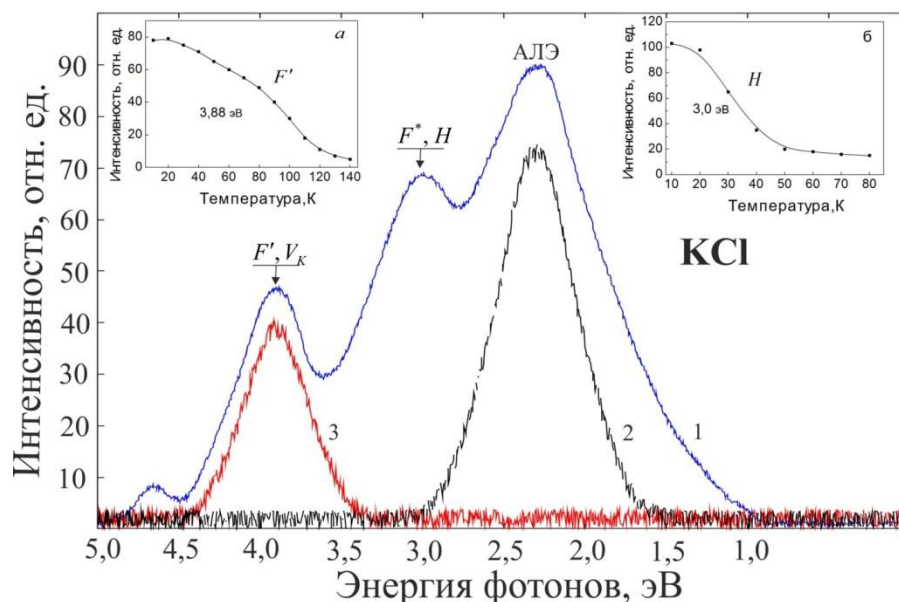
Многочисленные эксперименты, проведенные с низкотемпературной деформацией, однозначно показывают, что усиление интенсивности полос люминесценции при 3,88 эВ и 3,1 эВ непосредственно связано с присутствием одноосной деформации.

При низкотемпературной (90 К) деформации кристалла KCl эффект усиления люминесценции повторяется, и доминирующими полосами люминесценции являются полосы также при 3,88 эВ и 3,05 эВ. После снятия упругого напряжения с кристалла путем обратного вращения сжимающего винта криостата при этой же низкой температуре (90 К) интенсивности полосы люминесценции при 3,88 эВ и 3,05 эВ уменьшаются до значения в отсутствие деформации и при возобновлении деформации восстанавливаются. Эти экспериментальные результаты однозначно доказывают, что усиление интенсивности люминесценции при 3,88 эВ и 3,05 эВ непосредственно связано с воздействием одноосной низкотемпературной деформации по кристаллографическим направлениям $\langle 100 \rangle$. Аналогичный эффект усиления интенсивности люминесценции при 3,88 эВ и 3,05 эВ в кристаллах KCl получен при низкотемпературной деформации и по кристаллографическим направлениям $\langle 110 \rangle$ [7].

Хотя температура жидкого азота (90 К) является более подходящей для упругой одноосной деформации, для кристалла KCl все люминесценции, связанные с излучательной релаксацией автолокализованных экситонов не регистрируются, так как они потушены при этой температуре. Поэтому эксперименты при 10 К были проведены в Торунском университете имени Н. Коперника (Польша).

На рисунке 1 представлены спектры рентгенолюминесценции кристалла KCl, зарегистрированные при 10К, из которых отчетливо видны полосы люминесценции с максимумами при 5,15 эВ, 3,88 эВ, 3,05 эВ и 2,3 эВ.

Следует отметить, что в кристалле KCl люминесценция с максимумом при 5,15 эВ зарегистрирована впервые, и ее природа остается неизвестной, по-видимому, связанной с излучательной релаксацией свободного экситона. Одновременное воздействие низкой температуры (10 К) и одноосной деформации ($\epsilon=2\%$), на наш взгляд, создает благоприятное условие для регистрации люминесценции свободного экситона в кристалле KCl.



На вставке: а) температурная зависимость полосы люминесценции с максимумом при 3,88 эВ.
 б) температурная зависимость полосы люминесценции с максимумом при 3,0 эВ.

Рисунок 1 – Спектры рентгенолюминесценции (1) и туннельной люминесценции (2) кристалла КСl при низкотемпературной (10 К) деформации ($\epsilon=2\%$)

Последняя полоса люминесценции при 2,3 эВ относится к излучательной релаксации автолокализованного экситона, которая из-за температурного тушения не была зарегистрирована при 90 К (кривая 2, рисунок 1).

Полосы люминесценции при 3,88 эВ и 3,05 эВ характеризуют туннельную люминесценцию между радиационными дефектами F' , V_k и F^* , H , соответственно. Об этом свидетельствует их температурная зависимость. Температурная зависимость полосы люминесценции при 3,88 эВ в кристалле КСl показывает, что она максимально претерпевает тушение в области температуры (120 К), когда термически отжигаются F' – центры (на вставке а, рисунок 2). Медленный спад интенсивности полосы люминесценции при 3,88 эВ в температурном диапазоне от 10 до 80К, по-видимому, связан с термической делокализацией дырочных радиационных дефектов, которые вступают во взаимодействие с F' – центрами. Начиная от 80 К до 140 К происходит термический отжиг F' – центров [8].

Полоса люминесценции при 3,05 эВ максимально тушится при очень низких температурах (50 К), когда термически отжигаются H – центры (на вставке б, рисунок 1). Из этих экспериментальных результатов следует, что низкотемпературная упругая деформация в кристалле КСl способствует эффективному формированию F' , V_k и F , H - пар.

Поэтому предполагается, что эффект усиления люминесценции скорее всего связан с туннельной перезарядкой разнозаряженных радиационных дефектов, созданных под действием рентгеновской радиации. На рисунке 1 (кривая 2) представлен спектр туннельной люминесценции кристалла КСl при низкотемпературной деформации по направлению $\langle 100 \rangle$ после облучения рентгеновской радиацией при 10 К.

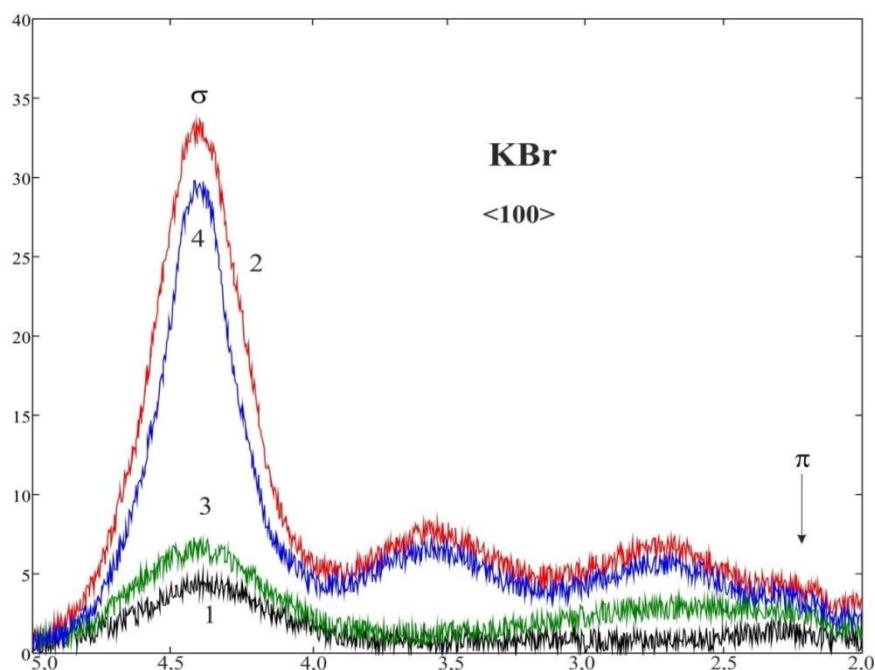
Из сравнения спектров рентгенолюминесценции (кривая 1, рисунок 1) и туннельной люминесценции (кривая 2, рисунок 1) кристалла КСl, деформированных ($\epsilon=2\%$) при низкой температуре видно, что возникающая новая полоса люминесценции наблюдается и в спектре туннельной люминесценции этих кристаллов. Увеличение вклада туннельной люминесценции в спектры рентгенолюминесценции деформированного кристалла КСl связано как с большим количеством электронных F' -центров и дырочных V_k -центров, так

и с возрастанием вероятности туннелирования из-за ориентирующего действия одноосного сжатия.

Поэтому люминесценция с максимумом при 3,88 эВ в кристалле КСl при низкотемпературной деформации интерпретирована туннельной перезарядкой радиационных дефектов, скорее всего, F' и V_K -центров [9].

Собственная люминесценция кристалла КВr, обусловленная люминесценцией автолокализованного экситона при 4,2 К состоит из двух полос с максимумами при 4,42 эВ (σ -люминесценция) и 2,28 эВ (π -люминесценция). На вставке рисунка 2 представлена температурная зависимость этих люминесценций, из которого следует, что до 56 К интенсивность π -люминесценции (2,28 эВ) на три порядка уменьшается от первоначального значения. Несмотря на это интенсивность σ -люминесценции (4,42 эВ) продолжает уменьшаться до 150 К. В кристалле КВr, по сравнению с кристаллом КСl, имеется возможность при 90 К зарегистрировать люминесценцию автолокализованного экситона [10].

На рисунке 2 продемонстрировано влияние низкотемпературной деформации на интенсивность и спектральный состав люминесценции кристалла КВr при рентгеновском облучении.



1 – спектр рентгенолюминесценции в отсутствии деформации, 2 – спектр рентгенолюминесценции при деформации ($\epsilon=2\%$), 3 – спектр рентгенолюминесценции после снятия механического напряжения, 4 – спектр рентгенолюминесценции после восстановления деформации ($\epsilon=2\%$).

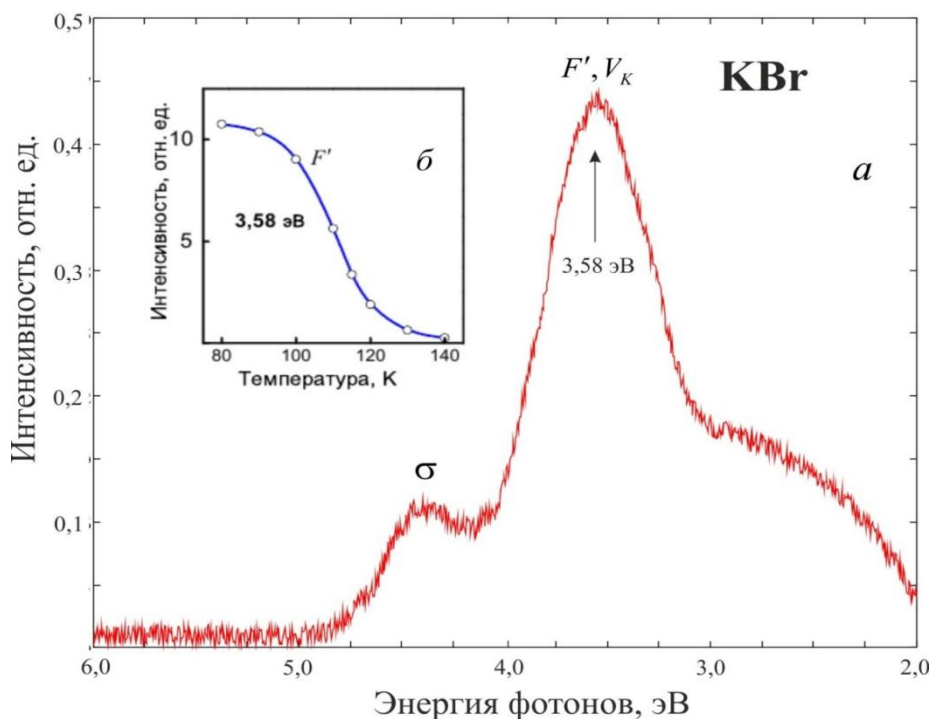
Рисунок 2 – Спектры рентгенолюминесценции кристалла КВr при низкотемпературной деформации ($\epsilon=2\%$) по кристаллографическим направлениям $\langle 100 \rangle$

Из рисунка 2 видно, что существенным эффектом является значительное усиление интенсивности как люминесценции автолокализованного экситона с максимумами при 4,42 эВ (σ -люминесценция) и 2,28 эВ (π -люминесценция), так и новых полос люминесценции с максимумами при 3,58 эВ и 2,75 эВ (кривая 2, рисунок 2). При снятии с кристалла деформирующего действия сжатия наблюдается падение интенсивности люминесценции вышеприведенных полос (кривая 3, рисунок 3.) При повторном приложении низкотемпературной деформации интенсивности вышеперечисленных полос люминесценции снова возрастают до прежнего значения (кривая 4, рисунок 2)

Таким образом эксперименты, осуществленные при 90 К для кристалла KBr (рисунок 2) с приложением низкотемпературной деформации (кривая 2), ее снятием (кривая 3) и повторным напряжением кристалла (кривая 4) однозначно показывают, что эффект усиления интенсивности люминесценции с максимумами при 4,42 эВ (σ -люминесценция) и 2,28 эВ (π -люминесценция), а также появление новых полос люминесценции с максимумами при 3,58 эВ и 2,75 эВ связано, в основном, с упругой деформацией кристалла, которая ответственна за понижение симметрии одноосно сжатого кристалла.

Остановимся теперь на рассмотрении свойств люминесценции с максимумом при 3,58 эВ, возникающего в спектре рентгенолюминесценции кристалла KBr при низкотемпературной деформации. Отметим, что аналогичное свечение было зарегистрировано и для напряженного кристалла KCl с максимумом при 3,88 эВ (кривая 2, рисунок 2). Оказалось, что эти полосы излучения достаточно хорошо совпадают с полосами свечения, ранее наблюдавшимися в [11]. Они были интерпретированы как результат туннельных переходов между основными состояниями близкорасположенных F' и V_K -центров.

Температурная зависимость спектра рентгенолюминесценции кристалла KBr, предварительно деформированного при 90 К показывает, что обнаруженная полоса люминесценции с максимумом при 3,58 эВ максимально термически отжигается при 110 К, т.е. в той области температуры, когда термически разрушаются F' -центры (на вставке б, рисунок 3).



- а) спектр туннельной люминесценции кристалла KBr, деформированного при 90 К ($\epsilon=2\%$) и облученного при этой температуре рентгеновской радиацией в течение 2 часов;
 б) термический отжиг полосы люминесценции при 3,58 эВ в спектре рентгенолюминесценции кристалла KBr, деформированного при 90 К ($\epsilon=2\%$).

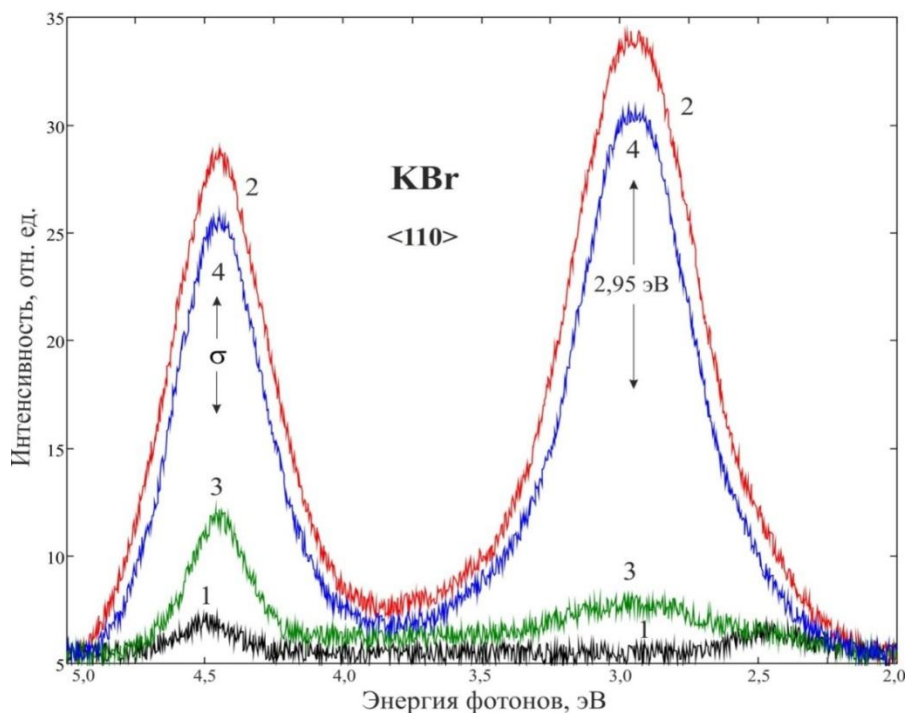
Рисунок 3 - Туннельная люминесценция и температурная зависимость рентгенолюминесценции кристалла KBr

Это позволяет предположить, что одним из партнеров, ответственных за туннельную люминесценцию при 3,58 эВ действительно является F' -центр, имеющий структуру ($v_a^+ e^- e^-$).

Все приведенные выше экспериментальные данные позволяют считать, что в деформированном кристалле KBr люминесценция с максимумом при 3,58 эВ обусловлена туннельными рекомбинациями между основными состояниями F' - и V_K -центров.

Аналогичная схема вполне приемлема для объяснения туннельной люминесценции и для кристалла KCl, деформированного при низких температурах.

По аналогии с кристаллом KCl, также осуществили низкотемпературную деформацию кристалла KBr по кристаллографическому направлению $\langle 110 \rangle$. Как видно из рисунка 4 (кривая 1), что и в этом случае четко выражен эффект усиления интенсивности автолокализованного экситона с максимумом при 4,42 эВ (σ -люминесценция), а также появление новой очень интенсивной полосы люминесценции с максимумом при 2,9 эВ.



1 – спектр рентгенолюминесценции в отсутствии деформации, 2 – спектр рентгенолюминесценции при деформации ($\varepsilon=2\%$), 3 – спектр рентгенолюминесценции после снятия механического напряжения, 4 – спектр рентгенолюминесценции после восстановления деформации ($\varepsilon=2\%$).

Рисунок 4 - Спектры рентгенолюминесценции кристалла KBr при низкотемпературной деформации ($\varepsilon=2\%$) по кристаллографическим направлениям $\langle 110 \rangle$

Как видно (кривая 2, рисунок 4), что и в этом случае четко выражен эффект усиления интенсивности люминесценции автолокализованного экситона. Однако имеется существенная разница по сравнению с деформацией по направлению $\langle 100 \rangle$ (см. кривая 2, рисунок 2). Как в случае деформации по $\langle 100 \rangle$, зарегистрированный эффект усиления интенсивности люминесценции при деформации по $\langle 110 \rangle$, чувствителен к деформации. Эксперименты со снятием и повторным восстановлением деформации до первоначального уровня продемонстрированы на рисунке 6.

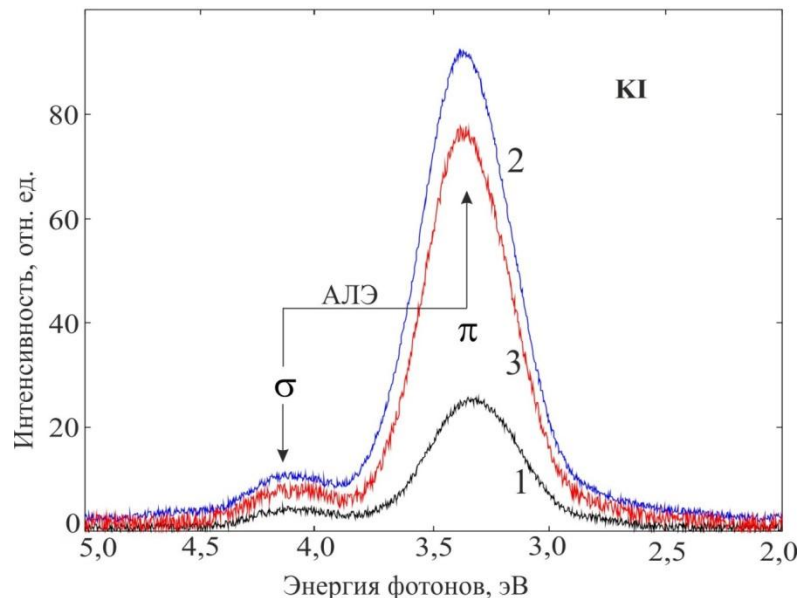
Следует обратить особое внимание на то, что при деформации кристалла KBr по направлению $\langle 110 \rangle$ в спектрах рентгенолюминесценции, кроме σ -люминесценции, доминирующим свечением является излучение с максимумом при 2,95 эВ с большим относительным стоксовым сдвигом ($S_R = 0,56$), характерное для асимметричного экситона (кривая 2, рисунок 5). Отметим, что в отсутствие деформации в спектре РЛ кристалла KBr, кроме собственной σ -, π -люминесценции, дополнительных полос излучения не было зарегистрировано (кривая 1, рисунок 5). Относительно природы полосы излучения при 2,95 эВ можно предполагать, что это связано с люминесценцией

экситонов, локализованных около дивакансий – e_d^0 (3,4 эВ), квартетов вакансий – e_q^0 (2,88 эВ) или неконтролируемых примесей. Из всех перечисленных конкурирующих свечений по спектральному составу подходящим является люминесценция экситонов, локализованных около квартетов вакансий – e_q^0 (2,88 эВ). Однако, в кристалле КВг крупные вакансионные образования как квартеты вакансий, которые при низких температурах абсолютно неподвижны, создаются при высоких температурах (300 К) пластической деформацией ($\varepsilon = 4 - 6 \%$). Если излучение с максимумом при 2,95 эВ в спектрах РЛ кристалла КВг считать связанным с квартетом вакансий, то после снятия деформации интенсивность этого излучения должна оставаться без изменения, так как концентрация ранее созданных вакансионных дефектов в кристалле с понижением температуры остается постоянной. После снятия при той же температуре (90 К) деформации, действующей по направлению $\langle 110 \rangle$, интенсивность излучения при 2,95 эВ резко уменьшается и остается всего лишь 10 % интенсивности (кривая 3, рисунок 5), которая связана, по-видимому, с остаточной упругой деформацией. Если снова возобновить при 100 К значение упругой деформации, то практически полностью восстанавливаются прежние значения интенсивности, как σ -люминесценции, так и люминесценции при 2,95 эВ (рис. 4, кривая 4), что однозначно связано с направленной упругой деформацией, а не с вакансионными дефектами решетки, создаваемых пластической деформацией.

Поскольку данное излучение характерно для собственной решетки кристалла, то разумно объяснить его появление как результат действия упругой деформации на различные конфигурации АЛЭ.

Если одноосное сжатие в ГЦК ЦГК будет осуществляться по кристаллографическому направлению $\langle 110 \rangle$, то возможно и растяжение, перпендикулярно к этому направлению, ядра двухгалоидного АЛЭ, что способствует созданию АЛЭ с сильно-асимметричной конфигурацией - strong off (π - подобный).

Аналогичные эксперименты нашли продолжение и для кристалла КI (рисунок 5).



1 – спектр рентгенолюминесценции в отсутствии деформации, 2 – спектр рентгенолюминесценции при деформации ($\varepsilon=2\%$), 3 – спектр туннельной люминесценции кристалла КI, деформированного при 90 К ($\varepsilon=2\%$) и облученного при этой температуре рентгеновской радиацией в течение 2 часов.

Рисунок 5 – Спектры рентгенолюминесценции кристалла КI при низкотемпературной деформации ($\varepsilon=2\%$) по кристаллографическим направлениям $\langle 100 \rangle$

При этом в кристалле KI, ионные радиусы галогенов по сравнению с кристаллом KCl увеличиваются в 1,2 раза. Таким образом, в ряду кристаллов KCl, KBr и KI постепенно увеличивается радиус галогена по следующей последовательности $R(\text{Cl})=1,81 \text{ \AA}$, $R(\text{Br})=1,96 \text{ \AA}$ и $R(\text{I})=2,2 \text{ \AA}$.

Собственная люминесценция кристалла KI, обусловленная люминесценцией автолокализованного экситона при 4,2 К состоит из двух полос с максимумами при 4,15 эВ (σ -люминесценция) и 3,3 эВ (π -люминесценция). При оптическом создании электронно-дырочных пар и при рентгеновском возбуждении интенсивность σ -свечения при нагреве начинает тушиться лишь после 60 К и к 80 К уменьшается всего в 3 раза, а π -свечение только при температурах выше 90 К. Это означает, что если автолокализованные экситоны создаются, то при 90 К они могут быть надежно зарегистрированы.

На рисунке 5 на примере кристалла KI, приведены результаты измерения спектров рентгенолюминесценции при низкотемпературной одноосной деформации. Получены аналогичные результаты, как в случае с кристаллами KCl и KBr. Следует особо подчеркнуть, что по сравнению с кристаллом KCl в кристалле KI при низкотемпературной деформации интенсивность собственной люминесценции возрастает почти в 100 раз (кривая 2, рисунок 5). Аналогичные результаты были получены при низкотемпературной деформации кристаллов KI по кристаллографическим направлениям $\langle 110 \rangle$.

Свечение при 3,02 эВ возрастает также и при сжатии, хотя и менее эффективно. Также это свечение присутствует в спектре фосфоресценции деформированного кристалла KI, это свидетельствует о том, что оно может возникать в результате туннельных рекомбинаций между радиационными дефектами (кривая 3, рисунок 5). По аналогии с KCl и KBr можно было бы предположить, что его можно связать с туннельной люминесценцией между основными состояниями F' - и V_K -центров. В этой же области энергий в KI излучает также экситон, локализованный около примеси Na^+ (3,0 эВ).

Экспериментальные результаты, представленные на рисунках 1-5 позволяют установить следующие закономерности люминесценции кристаллов KCl, KBr и KI при низкотемпературной одноосной деформации:

1. Разгорание интенсивности как собственной люминесценции автолокализованных экситонов, так и люминесценции туннелирующих радиационных дефектов.

2. В кристаллах KCl при низкотемпературной деформации по направлениям $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ зарегистрированы новые полосы люминесценции с максимумами при 3,88 эВ и 3,05 эВ, природа которых связана с туннельной перезарядкой радиационных дефектов – F' - и V_K -центров.

3. В кристаллах KBr при низкотемпературной деформации по направлениям $\langle 100 \rangle$ зарегистрированы новые полосы люминесценции с максимумами при 3,58 и 2,75 эВ, а по направлениям – $\langle 110 \rangle$ зарегистрирована новая полоса люминесценции с максимумом при 2,95 эВ. Предполагается, что люминесценция с максимумом при 3,58 эВ связана с туннельной перезарядкой между основными состояниями F' - и V_K -центров, а люминесценция с максимумами при 2,75 эВ и 2,95 эВ, относится к экситонам с асимметричной конфигурацией.

4. В кристаллах KI при низкотемпературной деформации по направлениям $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ зарегистрирована люминесценция АЛЭ с максимумами при 4,42 эВ- и 2,3 эВ.

-
1. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах, Москва: Наука, 1989, 264 с.
 2. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочногалогидных кристаллов, Рига: Зинатне, 1979, 251 с.
 3. Kan'no K., Tanaka K., Hayashi T. New aspects of intrinsic luminescence in alkali halides // Rev. of Solid State Science, 1990, V. 4, N 2&3, P. 383–401.

4. Itoh N. Interstitial and trapped-hole centers in alkali-halides. // *Crystal Lattice Defects*, 1972, V. 3, P. 115–143.
5. Lamatsch H., Rossel J. and Saurer E. Kinetics of Self-Trapped Exciton Recombination in CsI. // *Phys. Stat. Sol.*, (b), 1971, V. 48, p. 311-318.
6. Shunkeyev K., Sagimbayeva Sh., Shunkeyev S., Sergeev D., Aimaganbetova Z. The luminescence build up of exciton-like nature in alkali halide crystals at reduced lattice symmetry // *The 4th international conference on the physics of optical materials and devices*. - Budva, Montenegro, 2015.- P. 268.
7. Babin V., Bekeshev A., Elango A., Kalder K., Shunkeev K., Vasilchenko E., Zazubovich S. Effect of uniaxial stress on dynamics of electronic excitations in alkali halides // *Journal of Luminescence*, 1998, 76&77, P. 502–506.
8. Shunkeyev K., Sergeev D., Myasnikova L., Barmina A., Shunkeyev S., Zhanturina N., Aimaganbetova Z. Vacancy Dipole Currents of Thermally Stimulated Depolarization in a Plastically Deformed KCl Crystal // *Russian Physics Journal*. - 2014. - Vol. 57, N. 4. - P. 451-458.
9. Ikezawa M., Kojima T. Luminescence of Alkali Halide Crystals Induced by UV-Light at Low Temperature // *J. Phys. Soc. Japan*, 1969, 27, 6, P. 1551–1563.
10. Боярская Ю.С., Житару Р.П. Закономерности деформирования легированных кристаллов NaCl при одноосном сжатии в интервале температур 4,2- 293 К // *ФТТ*, Т. 39, 2. С. 313-317.
11. Шункеев К.Ш., Жантурина Н.Н., Аймаганбетова З.К., Бармина А.А., Мясникова Л.Н., Сагимбаева Ш.Ж., Сергеев Д.М. Специфика излучательной аннигиляции автолокализованных экситонов в кристалле KI–TI при низкотемпературной деформации // *Low Temperature Physics/Физика низких температур*. - 2016. - Т. 42, № 7. - С. 738-742.
12. Babin V., Elango A., Kalder K., Maaros A., Shunkeev K., Vasilchenko E., Zazubovich S. Luminescent defects created in alkali iodides by unelastic uniaxial deformation at 4.2K // *Journal of Luminescence*, 1999, V. 81, P. 71–77.

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ KCl, KBr И KI В ПОЛЕ УПРУГОЙ И ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

З.К. Аймаганбетова, К.Ш. Шункеев, Н.Н. Жантурина, А.А. Бармина,
Л.Н. Мясникова, Д.М. Сергеев, Ш.Ж. Сагимбаева

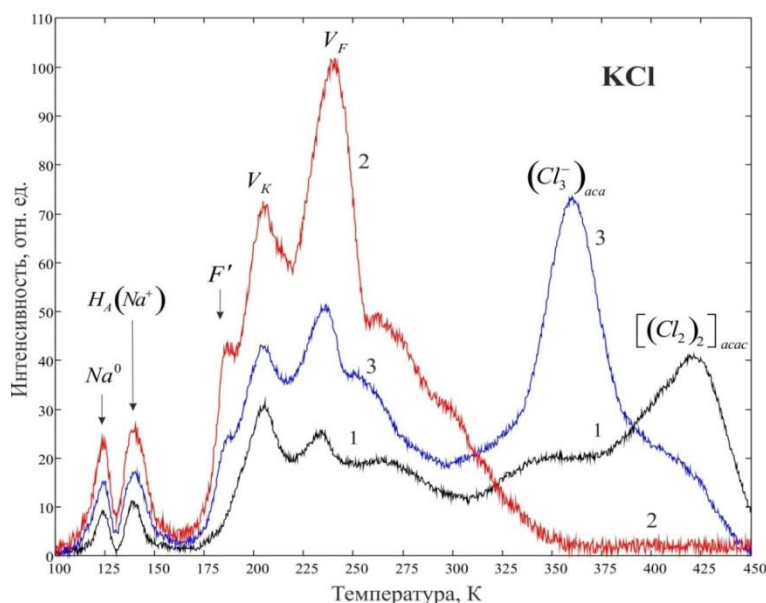
*Актюбинский региональный государственный университет им. К. Жубанова,
Актобе, Казахстан*

В щелочногалоидных материалах причиной формирования радиационных дефектов является безызлучательный распад электронных возбуждений в регулярных узлах решетки [1,2]. Предраспадное состояние автолокализованных экситонов чувствительно к симметрии кристаллообразующих частиц, а также к структуре радиационных дефектов.

В связи с этим, в статье представлена термостимулированная люминесценция радиационных дефектов при воздействии на кристалл упругой и пластической деформации. Однако следует отметить, что максимумы термического разрушения основных радиационных дефектов, которые проявляются в температурном диапазоне от 90 К до 400 К являются известными, и они выступают в качестве паспортных данных при исследовании эффективности формирования радиационных дефектов под воздействием внешних возмущающих факторов, какими являются низкотемпературная упругая деформация или пластическая деформация, а также легкие катионы гомологи [3].

По изменению интенсивности термостимулированной люминесценции (ТСЛ), которая характеризует концентрацию термически разрушающихся радиационных дефектов, можно судить об эффективности их формирования после воздействия внешних факторов (упругая и пластическая деформации, катионные примеси различного размера и т.д.).

На рисунке 1 представлена термостимулированная люминесценция кристаллов KCl в отсутствие деформации, при низкотемпературной (90 К) упругой деформации ($\varepsilon=1,2\%$), а также после пластической деформации при 300 К ($\varepsilon=4\%$).



1 – в отсутствии деформации, 2 – при низкотемпературной (90 К) упругой деформации ($\epsilon=1,2\%$),
3 – после пластической деформации при 300 К ($\epsilon=4\%$)

Рисунок 1 – Термостимулированная люминесценция кристаллов КСl, облученных рентгеновской радиацией в изодозовом режиме (3 мА, 120 кВ) в одинаковой экспозиции (90 минут) при 90 К

Следует отметить, что условия эксперимента для трех состояний кристалла были идентичными: изодозовое рентгеновское облучение в режиме 3 мА, 120 кВ, охлаждение до температуры 90 К и одинаковое время экспозиции рентгеновского облучения.

Из рисунка 1 следует (кривая 1), что в отсутствии деформации зарегистрированы низкотемпературные пики ТСЛ Na^0 , $H_A(Na)$, V_K , V_F – центров, максимальные температуры разрушения которых соответствуют пикам ТСЛ при 125 К, 140 К, 205 К и 235 К, соответственно. Из высокотемпературных пиков ТСЛ зарегистрированы два пика при температурах 360 К и 420 К, которые обусловлены термическим разрушением $V_{4A} = (Cl_3^-)_{aca} K_i^+ Cl_i^-$, $V_4 = (Cl_3^-)_{aca}$ и $V_2 = [(Cl_2)_2]_{acac}$ центров. При этом из всех зарегистрированных пиков ТСЛ доминирующими являются высокотемпературные, характерные для чистых кристаллов, в котором максимально снижены концентрации примесей, выступающих в качестве мелких ловушек для стабилизации подвижных междоузельных атомов галогенов и нерелаксированных дырок. Интенсивные высокотемпературные пики ТСЛ соответствуют термическому отжигу V_4 и V_2 - центров, которые эффективно формируются при ассоциации подвижных междоузельных атомов галогена между собой в отсутствие мелких ловушек в решетке [4].

Низкотемпературная упругая деформация ($\epsilon=1,2\%$) кристалла КСl способствует возрастанию интенсивности пиков ТСЛ Na^0 (120К), H_A (140К), F' (185 К), V_K (205 К), - и V_F (235 К) более, чем в 3-4 раза (кривая 2 рисунка 1) по сравнению с недеформированным кристаллом (кривая 1 рисунка 1). При этом исчезают пики ТСЛ в районе 365 К и 420 К, которые соответствуют высокотемпературным агрегатным образованиям галогена V_4 и V_2 - центров.

Из сравнения кривых 1 и 2 рисунка 1 видно, что в отсутствие деформации доминирующими пиками ТСЛ являлись высокотемпературные с максимумами при температурах 360 К и 420 К, а после низкотемпературной упругой деформации, наоборот, доминирующими стали низкотемпературные пики ТСЛ, соответствующие F' (185), V_K (205 К) - и V_F (235) - центрам, т.е. произошло перераспределение интенсивности пиков ТСЛ в пользу низкотемпературных. Относительно пиков ТСЛ с максимумами при 120 К и 130 К нет однозначного ответа по их структуре: они либо обусловлены присутствием

натрия в кристалле KCl, либо связаны с присутствием упругой деформации. По-видимому, в дальнейшем необходимо детальное исследование этого вопроса. Однако, независимо от природы этих пиков ТСЛ, ясно, что они не являются доминирующими по сравнению с интенсивностями $F'(185)$, $V_K(205 \text{ K})$ - и $V_F(235)$ – центров.

Таким образом, под воздействием низкотемпературной упругой деформации в кристалле KCl зарегистрированы изменения, суть которых заключается в том, что вместо высокотемпературных (360 K, 420 K кривая 1) появляются интенсивные низкотемпературные пики ТСЛ (185 K, 205 K и 235 K, кривая 2 рисунка 1).

Это означает, что низкотемпературная упругая деформация способствует локализации подвижных междоузельных атомов галогена и нерелаксированных дырок в регулярных узлах решетки, и тем самым, не способствует ассоциации подвижных междоузельных атомов галогена между собой, ведущего к формированию V_4 и V_2 -центров. Следует особо подчеркнуть, что после низкотемпературной упругой деформации ($\epsilon=1,2\%$) кристалла KCl полностью отсутствуют пики ТСЛ, соответствующие $(Cl_3^-)_{aca}^0$ и $[(Cl_2^-)_2]_{acac}$ - центрам (кривая 2 рисунка 1).

Таким образом, после низкотемпературной упругой деформации методом термостимулированной люминесценции в кристаллах KBr нами зарегистрированы повышенные концентрации $F'(185)$, $V_K(205 \text{ K})$ - и $V_F(235)$ – центров по сравнению с исходным кристаллом, по-видимому, за счет автолокализации и преобразования нерелаксированных дырок и подвижных атомов галогена.

После пластической деформации, на наш взгляд, регистрируются повышенные концентрации $(Cl_3^-)_{aca}^0$ - центров.

Поэтому эксперименты продолжались под воздействием пластической деформации: исходный кристалл пластически деформировался ($\epsilon=4\%$) при комнатной температуре (300K) в вакууме в криостате, после чего охлаждался до 90 K. На рисунке 1 (кривая 3) представлены ТСЛ кристалла KCl после воздействия пластической деформации. При этом основная закономерность заключается в следующем: во-первых, интенсивность низкотемпературных $F'(185)$, $V_K(205 \text{ K})$ - и $V_F(235)$ пиков ТСЛ (кривая 3) уменьшились по сравнению с упругодеформированным кристаллом (кривая 2), но остается доминирующей относительно недеформированного кристалла (кривая 1); во-вторых, самыми интенсивными стали пики $(Cl_3^-)_{aca}^0$ и $[(Cl_2^-)_2]_{acac}$ - центров, которые разрушаются при 360 K и 420 K (кривая 3). Известно, что $(Cl_3^-)_{aca}^0$ -центры образуются при взаимодействии двух междоузельных атомов галогена (H -центров) в регулярных узлах решетки, причем их эффективность существенно возрастает, если ассоциация H -центров будет происходить в поле дивакансий $(V_a^+ V_c^-)$, созданных пластической деформацией.

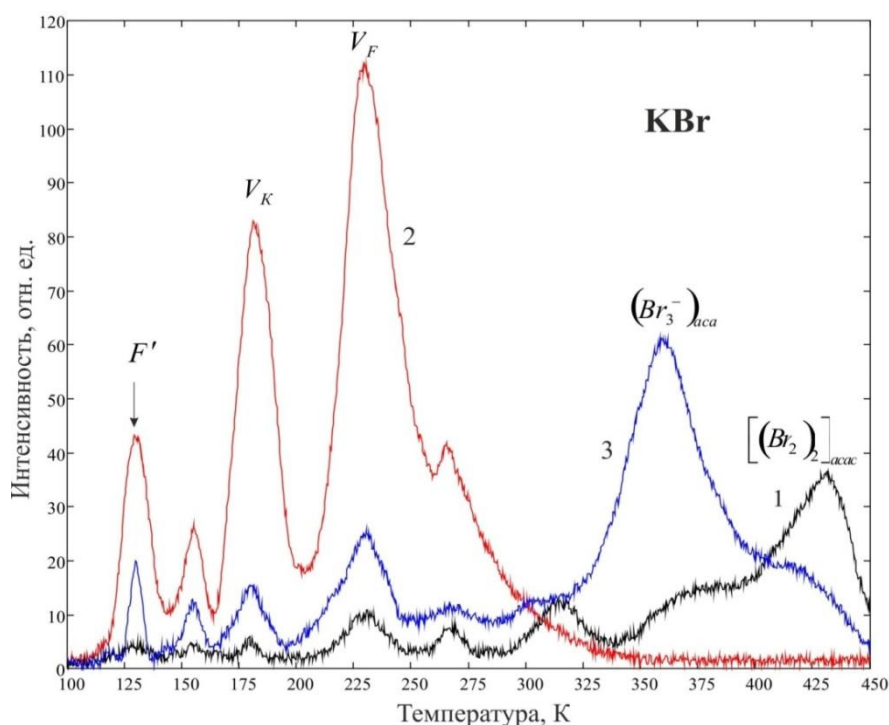
При пластической деформации мы имеем вакансионные образования в виде точечных дефектов и электронные возбуждения в нерелаксированном виде, обладающие максимальным свободным пробегом до локализации в решетке, так как отсутствует автолокализирующий параметр, как в случае низкотемпературной упругой деформации. В этом случае вполне разумна регистрация интенсивного пика ТСЛ с максимумом при 365 K, соответствующего $(Cl_3^-)_{aca}^0$ - центру (кривая 3 рисунка 1).

В такой последовательности эксперименты проводились и с кристаллом KBr. На рисунке 2 представлена термостимулированная люминесценция кристаллов KBr в отсутствие деформации, при низкотемпературной (90 K) упругой деформации ($\epsilon=1,2\%$) и после пластической деформации при 300 K ($\epsilon=4\%$).

Из рисунка 2 следует (кривая 1), что в отсутствии деформации зарегистрированы низкотемпературные пики ТСЛ F' ,- V_K ,- и V_F ,- центров, максимальные температуры разрушения которых соответствуют пикам ТСЛ при 120 К, 180 К и 235 К, соответственно. Из высокотемпературных пиков ТСЛ зарегистрированы два пика при температурах 365 К и 440 К, которые обусловлены термическим разрушением $V_4 = (Br_3^-)_{aca} K_i^+ Br_i^-$ и $V_2 = (Br_3^-)_{aca}^0$ - центров.

При этом из всех зарегистрированных пиков ТСЛ доминирующими являются высокотемпературные, характерные для чистых кристаллов, в котором максимально снижены концентрации примесей, выступающих в качестве мелких ловушек для стабилизации подвижных междоузельных атомов галогенов и нерелаксированных дырок. Интенсивные высокотемпературные пики ТСЛ соответствуют термическому отжигу V_4 и V_2 - центров, которые эффективно формируются при ассоциации подвижных междоузельных атомов галогена между собой в отсутствие мелких ловушек в решетке.

Низкотемпературная упругая деформация ($\epsilon=1,2\%$) кристалла KBr способствует возрастанию интенсивности пиков ТСЛ V_K (180 К) - и V_F (240 К) более, чем на порядок (кривая 2 рисунка 2) по сравнению с недеформированным кристаллом (кривая 1 рисунка 2). При этом исчезают пики в районе 365 К и 440 К, которые соответствуют высокотемпературным агрегатным образованиям галогена V_4 и V_2 - центров. Также усиливаются интенсивности пика ТСЛ, расположенные в районе температур разрушения F' -центров.



1 – в отсутствии деформации, 2 – при низкотемпературной (90 К) упругой деформации ($\epsilon=1,2\%$),
3 – после пластической деформации при 300К ($\epsilon=4\%$).

Рисунок 2 – Термостимулированная люминесценция кристаллов KCl, облученных рентгеновской радиацией в изодозовом режиме (3 мА, 120 кВ) в одинаковой экспозиции (90 минут) при 90 К

Из сравнения кривых 1 и 2 рисунка 2 видно, что в отсутствии деформации доминирующими пиками ТСЛ являлись высокотемпературные с максимумами при температурах 365 К и 430 К, а после низкотемпературной упругой деформации, наоборот, доминирующими стали низкотемпературные пики ТСЛ, соответствующие F' (120К),- V_K

(180 K) - и V_F (235) - центрам, т.е. произошло перераспределение интенсивности пиков ТСЛ в пользу низкотемпературных.

Это означает, что низкотемпературная упругая деформация способствует локализации подвижных междоузельных атомов галогенов и нерелаксированных дырок в регулярных узлах решетки, и тем самым, не способствует ассоциации подвижных междоузельных атомов галогена между собой, ведущего к формированию V_4 и V_2 -центров. Следует особо подчеркнуть, что после низкотемпературной упругой деформации ($\epsilon=1,2\%$) кристалла КВг полностью отсутствуют $(Br_3^-)_{aca}^0$ и $[(Br_2^-)_2]_{acac}$ -центры (кривая 2 рисунка 2).

Таким образом, после низкотемпературной упругой деформации методом термостимулированной люминесценции в кристаллах КВг нами зарегистрированы повышенные концентрации V_K ,- V_F ,- и F' -центров по сравнению с исходным кристаллом, по-видимому, за счет процессов локализации нерелаксированных электронных возбуждений.

По аналогии с кристаллом КСл, эксперименты продолжались под воздействием пластической деформации кристалла КВг: исходный кристалл пластически деформировался ($\epsilon=4\%$) при комнатной температуре (300 K) в вакууме в криостате, после чего охлаждался до 90 K. На рисунке 2 (кривая 3) представлены ТСЛ кристалла КВг после воздействия пластической деформации. При этом основная закономерность заключается в следующем: во-первых, интенсивности низкотемпературных V_K ,- V_F ,- и F' - пиков ТСЛ (кривая 3) уменьшились по сравнению с упругодеформированным кристаллом (кривая 2), но остаются доминирующими относительно недеформированного кристалла (кривая 1); во-вторых, самым интенсивными стали пики $(Br_3^-)_{aca}^0$ и $[(Br_2^-)_2]_{acac}$ - центров, которые разрушаются при 365 K и 430 K (кривая 3). Известно, что $(Br_3^-)_{aca}^0$ -центры образуются при взаимодействии двух междоузельных атомов галогена (H -центров) в регулярных узлах решетки, причем их эффективность существенно возрастает, если ассоциация H -центров будет происходить в поле дивакансий $(V_a^+V_c^-)$, созданных пластической деформацией.

При пластической деформации мы имеем вакансионные образования в виде точечных дефектов с одной стороны, и электронных возбуждений в нерелаксированном виде, с другой стороны, обладающих максимальным свободным пробегом до локализации в решетке, так как отсутствует автолокализирующий параметр, как в случае низкотемпературной упругой деформации. В этом случае вполне разумна регистрация самого интенсивного пика ТСЛ с максимумом при 365 K, соответствующего $(Br_3^-)_{aca}^0$ -центру (кривая 3 рисунка 2).

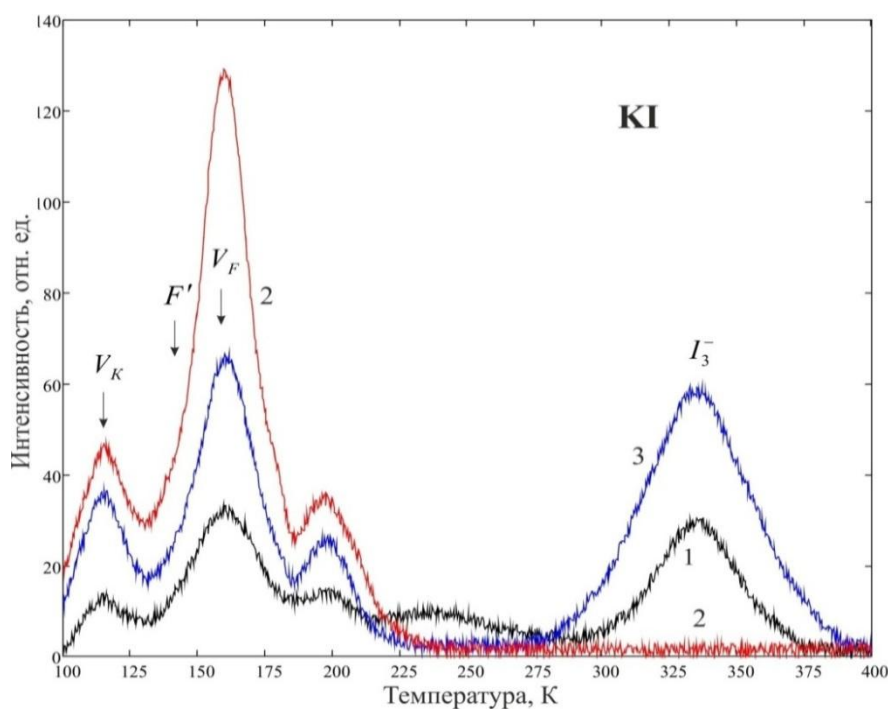
Сравнивая результаты термостимулированной люминесценции (кривая 3 рисунка 2) и абсорбционной спектроскопии (кривая 2 рисунка 2) кристаллов КВг и КСл после пластической деформации приходим к выводу о том, что при дальнедействующем взаимодействии нерелаксированных атомов галогена в поле дивакансий $(V_a^+V_c^-)$ увеличивается эффективность формирования $(X_3^-)_{aca}^0$ - центров, так как это является энергетически выгодным в поле вакансионного образования, чем в регулярных узлах решетки.

В такой последовательности эксперименты распространялись и для кристалла КИ.

Низкотемпературная одноосная деформация кардинально изменяет релаксационные процессы электронных возбуждений в пользу излучательной релаксации в кристалле КИ. Упругая деформация приводит к сильному возрастанию собственной люминесценции (σ ,- и π) более, чем на порядок, причиной которого является увеличение вероятности

автолокализации экситонов с излучательной релаксацией. На основании этого можно ожидать, что в кристалле KI концентрации F -центров и комплементарных с ними $(I_3^-)_{aca}^0$ -центров, которые образуются в результате ассоциации двух H -центров, должны уменьшаться при низкотемпературной деформации по аналогии с кристаллом KBr.

На рисунке 3 представлены кривые ТСЛ кристалла KI после изодозового облучения рентгеновской радиацией в отсутствие деформации (кривая 1) и при низкотемпературной одноосной деформации (кривая 2) и после пластической деформации (3). В недеформированном кристалле KI (кривая 1) зарегистрирован пик ТСЛ в высокотемпературной области с максимумом при 340 К, соответствующий термическому разрушению $(I_3^-)_{aca}^0$ -центров, который отсутствует при низкотемпературной деформации (кривая 2). Это означает, что в поле одноосной деформации практически отсутствует ассоциация H -центров между собой, продуктом которого является $(I_3^-)_{aca}^0$ -центры, как и ожидалось. При этом зарегистрированы низкотемпературные интенсивные пики ТСЛ V_K , V_F , V_{KA} и F' -центров по аналогии с кристаллами KBr и KCl (кривая 2). Об увеличении концентрации V_K и F' -центров свидетельствует спектр туннельной люминесценции кристалла KI при низкотемпературной одноосной деформации.



1 – в отсутствие деформации, 2 – при низкотемпературной (90 К) упругой деформации ($\epsilon=1,2\%$),
3 – после пластической деформации при 300 К ($\epsilon=4\%$)

Рисунок 3 – Термостимулированная люминесценция кристаллов KI, облученных рентгеновской радиацией в изодозовом режиме (3 мА, 120 кВ) в одинаковой экспозиции (90 минут) при 90К

Нам удалось зарегистрировать спектры туннельной люминесценции кристалла KI при 90 К благодаря повышенной концентрации V_K и F' -центров, которые эффективно образуются в поле низкотемпературной деформации. При туннельной перезарядке между основными состояниями F' и V_K -центров высвобожденный электрон из F' -центра рекомбинируется с автолокализованной дыркой, в результате чего создается электронно-дырочная пара, как экситоноподобное возбуждение.

Воздействие пластической деформации на термостимулированную люминесценцию кристалла KI представлено на рисунке 3 (кривая 3). При этом основная закономерность аналогична с кристаллами KBr и KCl, и заключается в следующем: во-первых,

интенсивности низкотемпературных V_K , - V_F , - и F' - пиков ТСЛ уменьшились по сравнению с упругодеформированным кристаллом (кривая 2), но остаются доминирующими относительно недеформированного кристалла (кривая 1); во-вторых, самыми интенсивными стали пики $(I_3^-)_aca^0$ и $[(I_2^-)_2]_{acac}$ - центров, которые разрушаются при 365 К и 420 К (кривая 3, рисунок 2). Известно, что $(I_3^-)_aca^0$ -центры образуются при взаимодействии двух междоузельных атомов галогена (H -центров) в регулярных узлах решетки, причем их эффективность существенно возрастает, если ассоциация H -центров будет происходить в поле дивакансий $(\nu_a^+ \nu_c^-)$, созданных пластической деформацией [7].

Если предполагать, что при одноосном сжатии в кристалле KI концентрация H -центров, генерируемых при распаде АЛЭ будет подавленной, то кроме неэффективности их ассоциации, следует ожидать изменения каналов их стабилизации или преобразования в другие дырочные центры, которые при взаимодействии с F -центрами дают рекомбинационную люминесценцию.

Экспериментальные результаты по регистрации термостимулированной люминесценции радиационных дефектов кристаллов KCl, KBr и KI под воздействием низкотемпературной упругой деформации и пластической деформации позволяют установить следующие закономерности:

1. Высокочувствительная термостимулированная люминесценция была применена для регистрации в ЩГК рекомбинационной люминесценции радиационных дефектов, созданных при безызлучательном распаде электронных возбуждений (автолокализованных экситонов и электронно-дырочных пар).

2. Установлено исчезновение высокотемпературных пиков ТСЛ (в KCl при 360 К, в KBr при 365 К, в KI при 340 К) соответствующих галогенным образованиям X_3^- и $(X_2)_2$, которые формируются при взаимодействии подвижных атомов галогена (H -центров) при низкотемпературной упругой деформации ЩГК

3. Установлено, что при низкотемпературной упругой деформации ЩГК существенно (в 10 раз и более) усиливается интенсивность низкотемпературных пиков ТСЛ F' (120 К), - V_K (180 К) - и V_F (235 К) - центров, обусловленных их повышенной концентрацией.

4. Установлено, что при низкотемпературной упругой деформации происходит перераспределение интенсивности высокотемпературных пиков ТСЛ (X_3^- и $(X_2)_2$ -центров) в пользу низкотемпературных, обусловленных повышенной концентрацией стабилизированных F' , - V_K - и V_F -центров.

5. Установлено, что после пластической деформации увеличивается эффективность образования X_3^- и $(X_2)_2$ -центров (пики ТСЛ в KCl при 360 К, в KBr при 365 К, в KI при 340 К), которые создаются при взаимодействии двух H -центров в поле вакансионных образований (дивакансий $-\nu_c^- \nu_a^+$ и квартетов вакансий $-2(\nu_c^- \nu_a^+)$, соответственно.

6. В ЩГК установлено, что вакансионные образования (дивакансии $-\nu_c^- \nu_a^+$ и квартеты вакансий $-2(\nu_c^- \nu_a^+)$ играют роль ловушек для стабилизации нерелаксированных дырок и междоузельных атомов галогена с формированием F' , - V_K - и V_F -центров.

7. Усиление интенсивности пиков ТСЛ автолокализованных дырок (V_K -центров) происходит за счет уменьшения свободного пробега нерелаксированных дырок в регулярных узлах решетки.

1. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах, Москва: Наука, 1989, 264 с.
2. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочногалогенидных кристаллов, Рига: Зинатне, 1979, 251 с.
3. Kan'no K., Tanaka K., Hayashi T. New aspects of intrinsic luminescence in alkali halides // Rev. of Solid State Science, 1990, V. 4, N 2&3, P. 383–401.
4. Babin V., Bekeshev A., Elango A., Kalder K., Shunkeev K., Vasilchenko E., Zazubovich S. Effect of uniaxial stress on dynamics of electroic excitations in alkali halides // Journal of Luminescence, 1998, 76&77, P. 502–506.
5. Аймаганбетова З.К., Максимова С.Я., Шункеев К.Ш., Grinberg M. Галогенные радиационные дефекты в кристаллах KCl при наноразмерных возмущениях // Вестник Восточно-Казахстанского государственного технического университета имени Д. Серикбаева, 2016, с.99-105.
6. Shunkeyev K., Barmina A., Myasnikova L., Zhanturina N., Sergeyev D., Sagimbaeva S., Aimagambetova Z. Thermally stimulated luminescence of radiation defects in alkali halide Crystals at low temperature uniaxial stress // 7th International Symposium on Optical Materials. – Lyon, France, 2016. - P.185.
7. Elango A., Sagimbaeva Sh., Sarmukhanov E., Savikhina T., Shunkeev K. Effect in uniaxial stress on luminescence of X - and VUV - irradiated NaCl and NaBr crystals // Radiation Measurements, Vol. 33, № 5, 2001, P. 823–827.

Ванадий қоспалары негізіндегі жүйелерде сутегі изотоптарын бөлу коэффициентін бағалау

Т. Кульсартов^{1,2*}, Е. Чихрай¹, В. Шестаков¹, И. Кенжина¹, С. Аскербекөв¹, Ж. Файзуллаева¹, Ж. Заурбекова²

¹ЭТФЗИ, әл-Фараби атындағы ҚазНУ, Алматы, Қазақстан

²ҚР ҰЯО АЭИ, Курчатөв, Қазақстан

Соңғы зерттеулер нәтижелері ванадий қоспаларын тек жоғары температуралы бөлу мембраналары ретінде ғана емес, сорбент бетінің құрамын ұдайы бақылау арқылы жүргізілетін PSA-адсорбция әдісіне негізделген сутегін тазарту қондырғылары үшін тиімді адсорбент ретінде де пайдалану мүмкіндігін болжауға мүмкіндік береді. Сутегі жүйелерінде сутегі изотоптарын бөлу тұрғысынан ванадий қоспаларын пайдалану өте қызықты. Ванадийдің сутегіге қатысты ерекше қасиеті бар: ванадийдің көлемдік центрленген кубтық торларында протий атомдары әдетте октаэдрлық түйіндерде орналасса, дейтерий негізінен тетраэдрлық түйіндерде орналасады. Осының бәрі сутегі изотоптарының ванадийдегі диффузиясы және еруіне қатты әсер етеді. Осы жұмыста V4Cr4Ti ванадий қоспасындағы сутегі изотоптары сорбциясы бойынша тәжірибелер нәтижелері келтірілген. Газ қоспасында сутегі изотоптарының парциалдық қысымының өзгерісінің алынған уақытқа тәуелділіктеріне сәйкес қанықтырудың бірнеше шарттары үшін бөлу параметрлері есептелді. Сонымен қатар ванадий қоспаларын бөлу және тазарту жүйелерінде пайдалану мүмкіндігі жайлы тұжырым жасалды.

Зерттеулер ҚР БҒМ #3213/ГФ4 грантының қолдауымен жүргізілді.

КОНФИГУРАЦИОННАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

А.С. Дегтярева, Э.К. Тундыбаева, С.Ж. Иманкулова, Д.К. Себепова

*Казахский национальный исследовательский технический университет
им. К.И. Сатпаева, г. Алматы, Республика Казахстан
E-mail: imankulova_sara@mail.ru*

Металлические расплавы представляют собой дальне-упорядоченные гетерогенные системы, состоящие из смеси «жидких» и «твердых» атомов. «Жидкие» атомы, существующие при температурах выше точки плавления компонентов, по аналогии с твердым телом организованы в своеобразные пространственные «квазирешетки». При нарушении дальнего порядка в их расположении формируется «зеренная» структура расплава в виде макроскопических образований сферической конфигурации. Эти элементы структуры, обнаруженные в твердом теле, иллюстрируют процесс наследственной передачи информации при фазовом переходе «жидкое → твердое, что возможно только в дальне-упорядоченных системах, так как информационная емкость ближнего порядка для этого недостаточна».

Теоретической основой работы является разработанная авторами [1, 2] концепция гетерогенной природы жидкостей с наличием в них дальнего порядка, размерные параметры которого значительно (на порядки) превышают кристаллографические соотношения в твердом теле. Ее основные положения состоят в следующем:

1. Атомы, находящиеся в жидкой и твердой фазе, кардинально отличаются между собой, что обуславливает гетерогенное строение металлических расплавов и проявляется в существовании дендритной структуры чистых металлов.

2. Дендритная (и колониальная) структура, характерная для литых материалов, кодируется или закрепляется дальним порядком жидкостей, который сохраняет полную информацию о структуре и свойствах жидкостей при фазовом переходе «жидкое → твердое» и ее воспроизводство – «считку» при обратном переходе – «твердое → жидкое».

Дальний порядок в твердом теле закреплен типом кристаллической решетки и связан с ее периодичностью. Нарушение правильного чередования кристаллографических плоскостей (порядка их расположения) приводит к формированию поликристаллической «зеренной» структуры. Признавая существование дальнего порядка в жидкости, и проводя аналогию с твердым телом, можно говорить о «квазирешетке» и «зеренной» структуре жидкостей. Для иллюстрации данной точки зрения использованы эвтектические сплавы с наиболее протяженной областью существования жидкой фазы. Это факт позволяет более надежно «закрепить» структуру жидкости и закодировать эту информацию. Эксперименты выполнены на сплавах эвтектического состава системы Al-Cu при разных степенях перегрева (660 и 750°C) относительно точки эвтектической реакции – 548°C и после термо-циклирования в области 750°C (рисунок 1). Режим охлаждения – закалка из жидкого состояния на массивную металлическую плиту.

Выбор этих температур обусловлен следующими причинами:

1). 660°C – температура плавления основного компонента сплава, которая разделяет области существования «твердых» и «жидких» атомов алюминия;

2). 750°C – находится в интервале аномального изменения структурно-чувствительных свойств жидкого алюминия – 720-770°C и развития структурных превращений [3].

Исходя их общих соображений о кинетике развития структурно-фазовых превращений, процессах структурообразования и взаимосвязи жидкого и твердого состояний вещества, можно утверждать, что после кристаллизации в структуре твердого тела присутствуют следы или признаки дальне-упорядоченной «зеренной» структуры

жидкостей, которые обозначают или декорируют места предпочтительного зарождения твердой фазы.

На рисунке 1 приведена микроструктура Al-Cu эвтектики, в которой присутствуют макроскопические образования сферической конфигурации. Их размеры на порядок превышают размеры зерен эвтектической смеси фаз – α -твердого раствора меди в алюминии и химического соединения CuAl_2 . Этот факт позволяет утверждать, что они непосредственно не связаны с твердой эвтектикой и представляют собой структурные элементы строения расплава, организованные «жидкими» атомами алюминия при нарушении дальнего порядка их расположения в «квазирешетке». Часто в плоскости шлифа они состоят из серии концентрических окружностей, определяющих распространение фронта кристаллизации по типу волнового процесса (б, в, г, е, и). Особенно наглядно такой характер реализации фазового перехода «жидкость (расплав) → твердое тело (отливка)» показан на рисунке 1и. Скорее всего, именно в них закодирована информация о строении жидкой эвтектики и ее дальнем порядке, считанная в структуре эвтектических сплавов.

В этой связи логично отметить еще один класс сферических образований – ячейки Бенара. Они представляют собой области упорядоченности в виде конвективных ячеек в форме цилиндрических валов или правильных шестигранных структур. Не исключено, что в действительности это ничто – иное, как термически вытравливаемые «зерна» жидкости и «вихри» Бенара (рисунок 1 и). Конвекция только позволяет считывать закодированную информацию о свойственной структуре жидкой фазы сферической, а, возможно, икосаэдрической конфигурации ее структурных элементов («зерен» и «квазирешетки»).

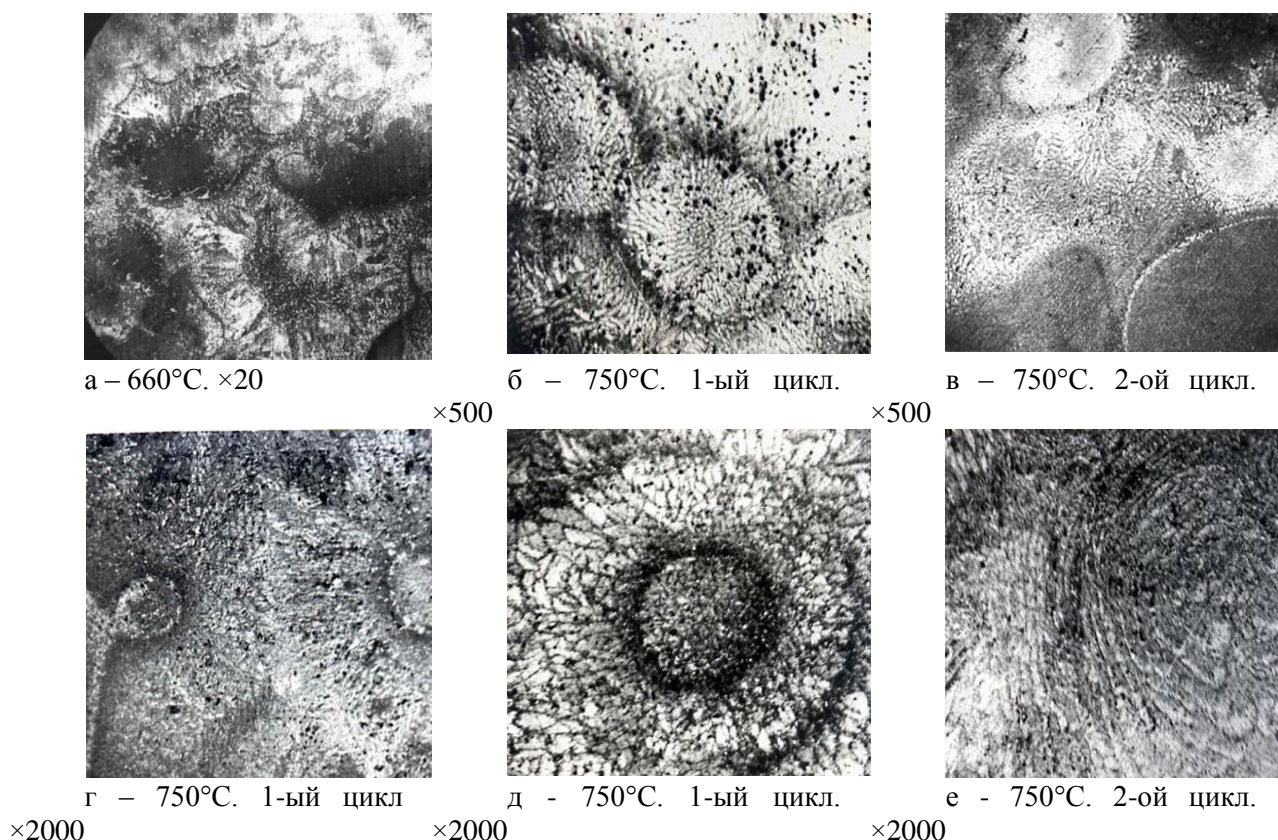


Рисунок 1 - Микроструктура эвтектики алюминий-медь после закалки из жидкого состояния и термоциклирования при разных температурах нагрева расплава

В порядке обсуждения приведенных в работе материалов предлагаются следующие представления о структуре металлических расплавов:

- металлические расплавы представляют собой дальне-упорядоченные гетерогенные системы, состоящие из смеси «жидких» и «твердых» атомов компонентов;

«жидкие» атомы компонентов являются носителями дальнего порядка в расплавах и организованы в «квазирешетку» с размерными параметрами, намного превышающими межплоскостные расстояния в кристаллической решетке твердого тела;

- при нарушении дальнего порядка в «квазирешетке» формируется «полизеренная» структура расплава в виде сферических конфигураций, передающих наследственную информацию о природе жидкой фазы.

-
1. Пресняков А. А., Дегтярева А. С., Аубакирова Р. К., Жумартбаева Т. В. Металлические расплавы, их затвердевание и кристаллизация. — Алматы: Гылым, 1994. 208 с.
 2. Дегтярева А.С., Джанысбаева Т.А., Аубакиров Е.Г., Хафизов Е.Б., Ходарева Т.А. Структурные уровни металлических расплавов. //Цветные металлы, 2006, №1. С. 83-87. 3. Новохатский И. А., Кисунько В.
 1. Ладьянов В. И. Особенности проявления различных типов структурных превращений в металлических расплавах. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 1985, № 9. С. 1-9.

ФАЗОВАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ПЛЕНОК ОКСИДОВ МЕДИ

В. С. Антощенко, А. А. Мигунова, Ю. В. Францев, О. А. Лаврищев, Р. Р. Немкаева

*Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа (ННЛОТ) при
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

На сегодняшний день повышенный интерес к получению пленок оксидов меди обусловлен перспективами использования этого полупроводникового материала для экологически чистого производства дешевых солнечных элементов, различных сенсоров, оптических фильтров и компонентов литий-ионных батарей.

Были предложены различные физические, химические и электрохимические методы получения пленочных покрытий из CuO и Cu_2O . Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. В большинстве выполненных ранее исследований были получены смешанные фазы, состоящие из Cu , CuO и Cu_2O , что является основной проблемой при использовании синтезированных слоев в качестве активного компонента солнечных элементов [1]. В работе [2] были представлены первые результаты по синтезу и исследованию пленок CuO , полученных новым методом каталитического разложения хлорида меди с использованием порошкового источника и была показана возможность получения монофазных пленок CuO . Данное исследование направлено на изучение условий получения пленок Cu_2O и сопутствующих фазовых переходов в системе $\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O}$.

По методике, описанной в [2] и использованной нами ранее для синтеза пленок CuO были получены пленки в системе $\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O}$ на стеклянных подложках. Были экспериментально определены режимы синтеза в зависимости от температуры, времени и фракционного состава порошкового источника хлорида меди, толщина которого во всех экспериментах составляла 0,8 мм. Синтез выполнялся на подложках размером $24 \times 24 \text{ мм}^2$ толщиной 0,15-0,17 мм. Толщина пленок находилась в пределах 1-30 мкм и увеличивалась с ростом температуры и времени синтеза. Были найдены оптимальные условия, при которых формируются слои монофазного материала. Температурный интервал синтеза пленок Cu_2O составил 400- 500°C для порошков фракции 200 меш и 450-550°C для порошков 100 меш. При этом, в первом случае временной интервал монофазного роста

пленок Cu_2O составил 2-4 мин, тогда как во втором- 1,5 – 3 мин. За пределами указанных времен синтеза росли либо двухфазные слои Cu_2O - CuO , либо слои монофазного CuO .

Для исследования пленок использовалось аналитическое оборудование: рентгеновский дифрактометр D8 ADVANCE (Bruker, Германия) ИЯФ НЯЦ РК, автоматизированный дифрактометре ДРОН-3 ИГН дифрактометрим. К.И.Сатпаева НАН РК, рамановский спектрометр с функцией АФМ - Solver Spectrum (NT-MDT) ННЛОТ КазНУ им. аль-Фараби, двухканальный спектрометр «Shimadzu UV-3600» ЛИП КазНУ им. аль-Фараби.

На рис.1 приведены дифрактограммы пленок, синтезированных на воздухе за различное время. Видно, что для образцов, полученных за 2, 3 и 5 мин, дважды наблюдается фазовый переход. Первый переход от фазы CuO к Cu_2O происходит в самом узком временном интервале между 1 и 2 минутами пиролиза при 400°C . Образец 1 мин является монофазным. Он состоит только из CuO (первые два самых сильных дублета). Для образцов 2 и 3 мин наблюдаются четыре пика Cu_2O и следы (один пик) CuCl , которые связаны с недостаточной очисткой поверхности пленки от порошка источника. Второй переход от фазы Cu_2O к двухфазной форме $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$ происходит между 3 и 5 мин синтеза. На образце 10 мин. наблюдается лишь небольшое количество Cu_2O . И, наконец, образец, синтезированный за 20 мин, является монофазным CuO . Рис.2, полученный на основе анализа рентгеновских дифрактограмм, демонстрирует изменение фазового состава этих пленок.

Важным результатом анализа рентгеновских спектров является то, что в пленках, выращенных в течение 2 и 3 мин. отсутствует фаза CuO , несмотря на то, что все образцы при синтезе за разное время проходят стадию одномоментного отжига, на которой формируется пленка CuO .

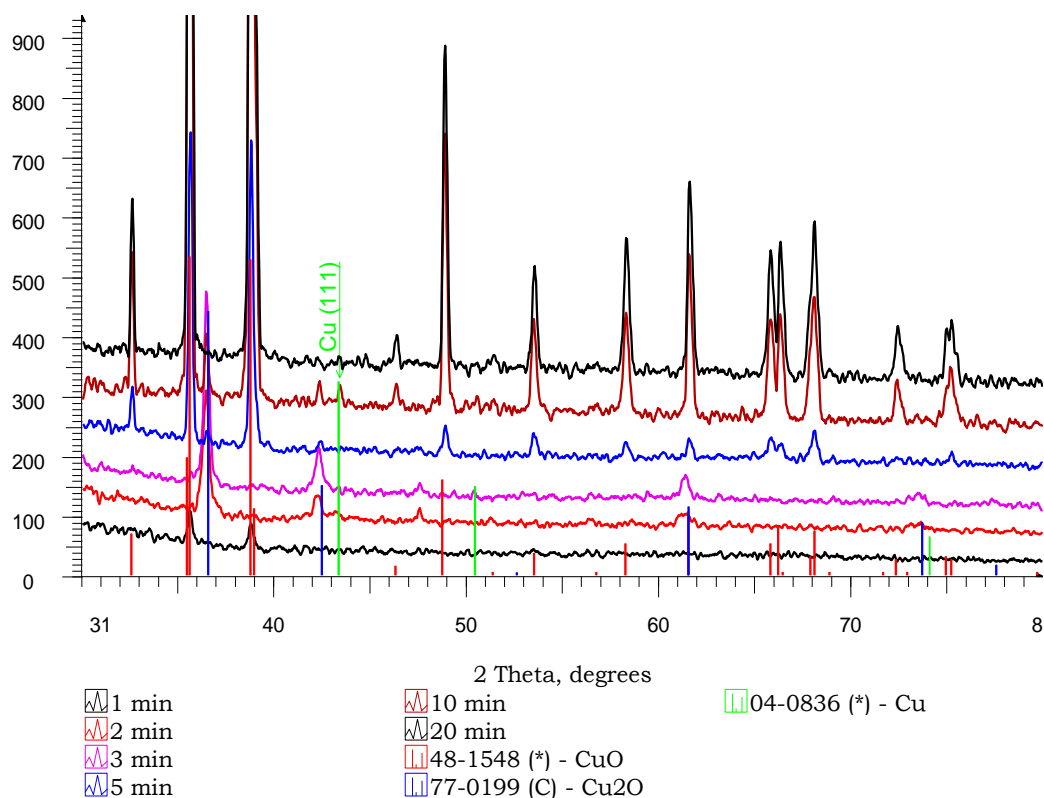


Рисунок 1 - Результаты рентгенодифракционного исследования пленок оксидов меди, синтезированных при 400°C за различное время в атмосфере воздуха

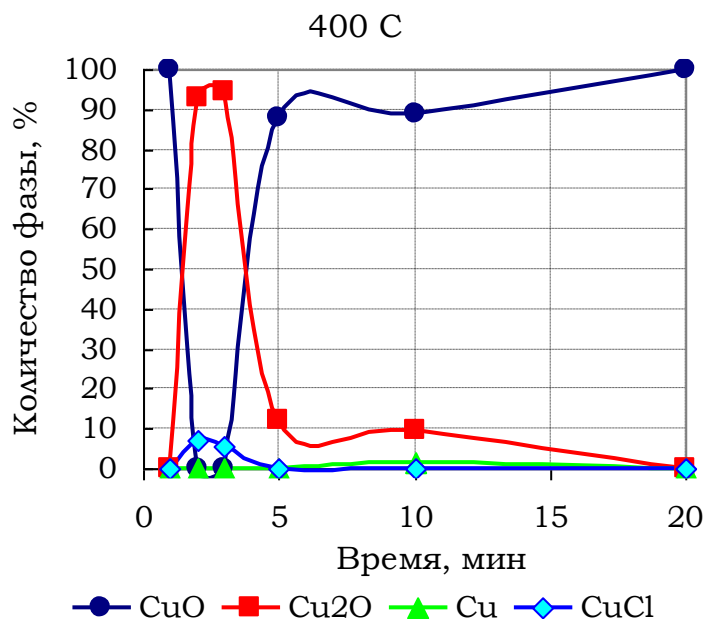


Рисунок 2 – Изменение фазового состава пленок оксидов меди, синтезированных при 400С за различное время в атмосфере воздуха

Предложенное нами объяснение этого феномена основано на возможности создания термодинамических условий для трансформации оксида меди (II) в оксид меди (I) в процессе непрерывного наращивания новых слоев в условиях дефицита кислорода на границе раздела пленки с порошковым источником. В этом случае атомы кислорода могут образовываться в результате разложения молекул оксида меди (II) по реакции:



Такая трансформация характерна для синтеза из порошков 200 и 300 меш, в то время как при той же температуре для порошков 100 меш при любых временах синтеза образуются монофазные пленки CuO. Высокая скорость разложения хлорида меди из порошкового источника и недостаточно интенсивная диффузия кислорода воздуха в зону реакции обеспечивает формирование слоев Cu₂O при этой температуре и малых временах синтеза. Дальнейший переход к двухфазной области составов, а затем к однофазному CuO объясняется истощением порошкового источника хлоридом меди, приводящим к снижению скорости формирования оксидной фазы (как это имеет место на начальной стадии синтеза в пределах 1 мин.). Количество кислорода, диффундирующего к границе роста становится достаточным для доокисления ранее сформированного слоя Cu₂O до CuO и для дальнейшего формирования CuO вплоть до полного истощения источника. Согласно сказанному, пленки оксида меди при больших временах роста должны представлять собой монофазный CuO, что и наблюдается в эксперименте. При увеличении температуры синтеза фаза Cu₂O формируется за меньшее время. Снижение температуры синтеза до 350°C приводит к образованию монофазного CuO при любых временах термообработки, так как при низких температурах разложение хлорида меди идет менее интенсивно и концентрация диффундирующего кислорода воздуха становится достаточной для полного окисления меди.

Важно отметить, что если при малых временах и низких температурах синтеза оксидные фазы формируются путем поверхностной реакции на атомарном уровне, то при высоких температурах и больших временах образование оксида меди (II) происходит в

результате твердофазной реакции в уже сформированной пленке оксида меди (I) с трансформацией кубической структуры в моноклинную. Этот процесс не носит спонтанный характер и может протекать в течение достаточно длительного периода.

Основываясь на предложенном выше механизме фазовой трансформации, была разработана методика получения пленок Cu_2O оптического качества толщиной от 10 нм до 1 мкм. Синтез осуществляли в условиях дефицита кислорода. Для экспериментов использовался проточный кварцевый реактор с продувкой аргонно-воздушной смесью (70 об.% Ar). Скорость продувки составляла $4 \text{ см}^3/\text{с}$. Кинетика роста пленок приведена на рис 3, где ромбами показаны зависимости толщины пленок от времени синтеза для толщины источника 500 мкм и квадратами – для толщины 1мм. В обоих случаях использовались порошки фракции 100 меш, а температура составляла 400С.

Из рис.3 видно, что при меньшей толщине порошкового источника скорость роста и толщина пленок, синтезированных в интервале от 5 до 20 мин выше. Этот эффект объясняется тем, что при меньшей толщине источника диффузия кислорода воздуха к поверхности подложки идет быстрее и окисление ионов меди интенсифицируется. При временах синтеза 3-5 мин толщина пленок Cu_2O , полученных из тонкого источника лишь незначительно превышает ее значение для более толстого источника при одинаковом наклоне зависимостей, что вызвано переходными процессами, связанными с начальным прогревом источника до заданной температуры и активацией процесса разложения хлорида меди по всей толщине источника. На рис.4 приведены фотографии пленок Cu_2O синтезированных при 400С на стеклянных подложках размером $24 \times 24 \text{ мм}^2$ по методике, описанной в [2]. Синтез вели в атмосфере воздуха в течение 3 минут из источника 200 меш (а) и в проточной системе с пониженным содержанием кислорода в течение 8 мин из источника 100 меш (б). В первом случае толщина пленки составила 14 мкм. Для нее

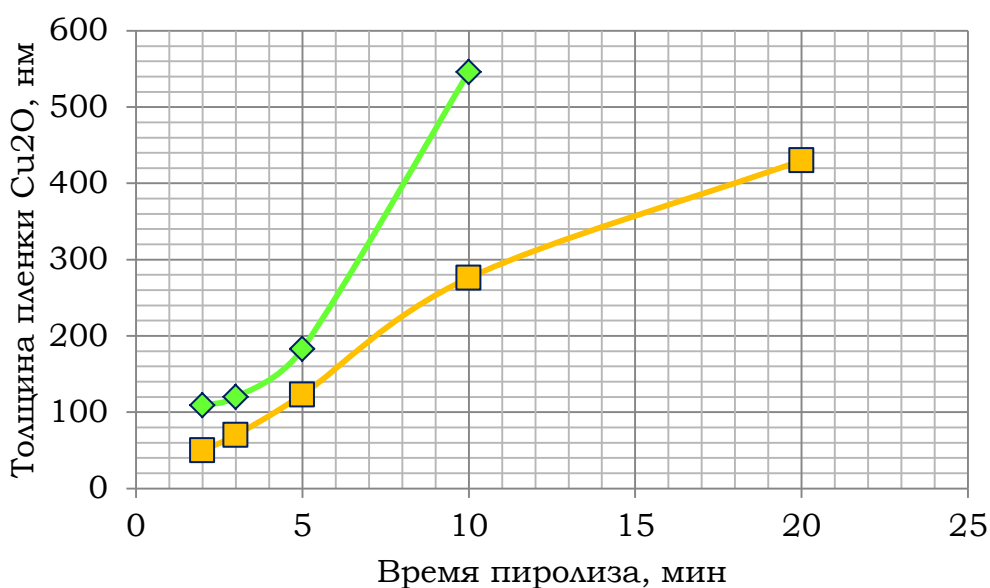


Рисунок 3 - Зависимость толщины пленки Cu_2O от времени синтеза

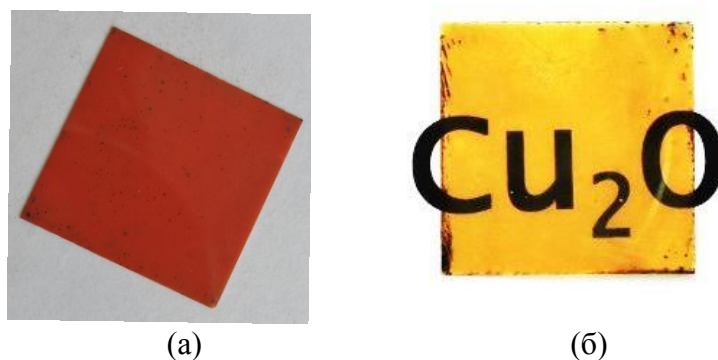


Рисунок 4 – Образцы пленок Cu_2O , синтезированные на воздухе (а) и в аргонно-воздушной атмосфере (б)

Характерна сильная поверхностная шероховатость свидетельствующая о высокой скорости роста в этих условиях. Пленка, полученная во втором случае показала высокую прозрачность, о чем свидетельствует фото (б), где надпись, расположенная под подложкой с пленкой имеет практически одинаковый контраст с незакрытыми участками. Толщина пленки в этом случае составляла 400 нм.

Полученные образцы оптически прозрачных пленок исследовались методами рентгенофазового анализа, комбинационного рассеяния света, оптического пропускания и отражения и атомно-силовой микроскопии.

Рентгеновское исследование пленок выполнялось на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu – анодом. Режим работы трубки: 35 кВ, 30 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов $4 - 80^\circ 2\theta$, шаг $0,02^\circ 2\theta$, время измерения 1с.

На рис.5 и 6 показаны рентгеновские дифрактограммы, полученные от пленок, синтезированных в условиях дефицита кислорода при температуре 400°C за время 2 и 4 минуты, соответственно.

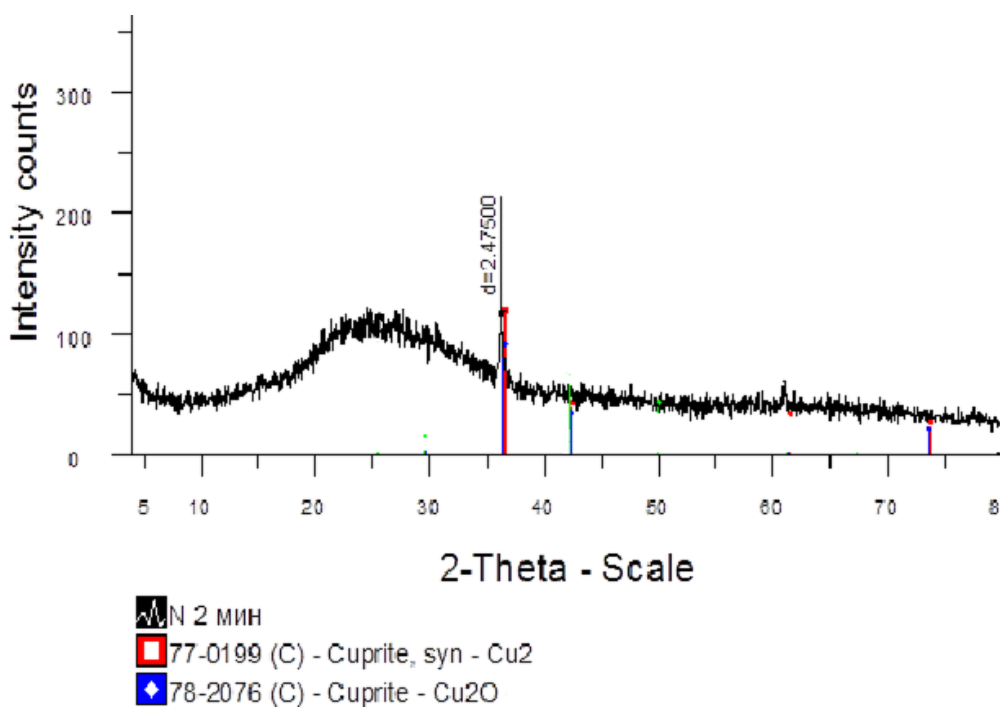


Рисунок 5 – XRD спектр от пленки Cu_2O , синтезированной за 2 мин

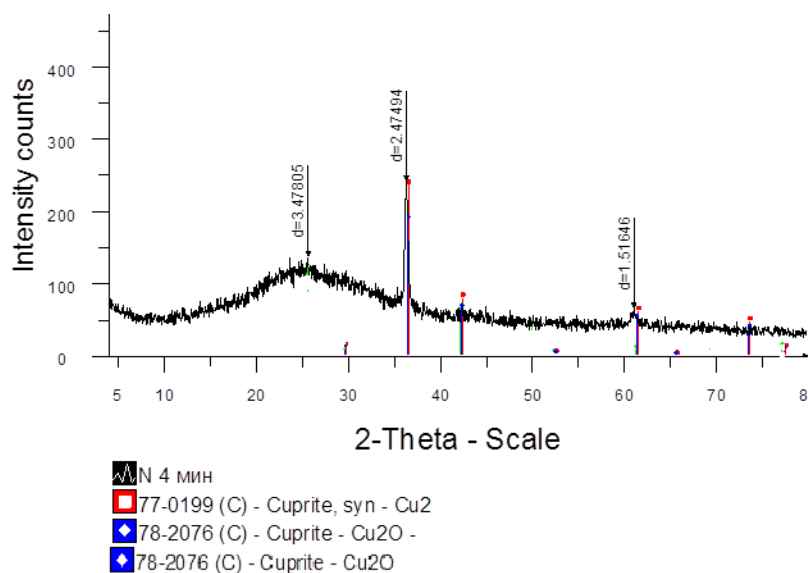


Рисунок 6 - XRD спектр от пленки Cu_2O , синтезированной за 2 мин

Спектры имеют хорошо выраженный пик (111), более сильный для 4 мин синтеза, по которому были рассчитаны полуширина FWHM, равная $0,414^\circ$ для 2 мин. и $0,419^\circ$ для 4 мин. Эти значения полуширины свидетельствуют о высокой степени упорядочения кристаллитов в пленках. Были определены параметры ячейки, равные $4,2868 \text{ \AA}$ для 2 минут роста и $4,2892 \text{ \AA}$ для 4 минут и размер кристаллитов, составивший $21,089 \text{ нм}$ и $15,895 \text{ нм}$ для 2 и 4 минут, соответственно. По базе данных Cu_2O карточка № 78-2076 (база ASTM) ячейка кубическая примитивная с параметром $4,258 \text{ \AA}$. Для обоих образцов наблюдается отклонение от стандарта на $0,0288 \text{ \AA}$ или $0,67 \%$ для 2 мин. и на $0,0312 \text{ \AA}$ или $0,73\%$ для 4 мин. Таким образом, пик (111) сдвинут на дифрактограммах относительно эталонного положения, что указывает на существование твердого раствора, содержащего нестехиометрическое число атомов кислорода и меди.

Наряду с XRD исследованиями фазовый состав пленок, синтезированных в аргонно-кислородной среде, идентифицировался методами комбинационного рассеяния света и атомно-силовой микроскопии. На рис.7 приведен рамановский спектр, полученный от пленки, синтезированной при 400°C в течение 10 мин в условиях дефицита кислорода. Этот спектр идентичен спектру оксида меди (I) из базы данных минералов RRUFF [3].

На рис. 8 приведены сканы $2 \times 2 \text{ мкм}$ участка поверхности пленки, синтезированной при температуре 400°C в течение 10 минут. Высота рельефа (а) в данном случае составила около 50 нм с однородно распределенными кластерами оксида размером порядка 200 нм , что позволяет получать оптически прозрачные пленки этого материала. Размер кластеров, определенный из АСМ измерений оказывается много больше такового, вычисленного из рентгеновских спектров по формуле Шеррера, применимость которой имеет размерное ограничение. Поэтому достоверными следует считать результаты, полученные методом АСМ, тем более, что они согласуются с результатами электронно-микроскопического исследования. На скане (б) показано изображение того же участка поверхности в режиме фазового контраста. Наличие декорирования на границах кластеров может свидетельствовать о наличии в межкластерном пространстве другой фазы, в частности, аморфного оксида меди.

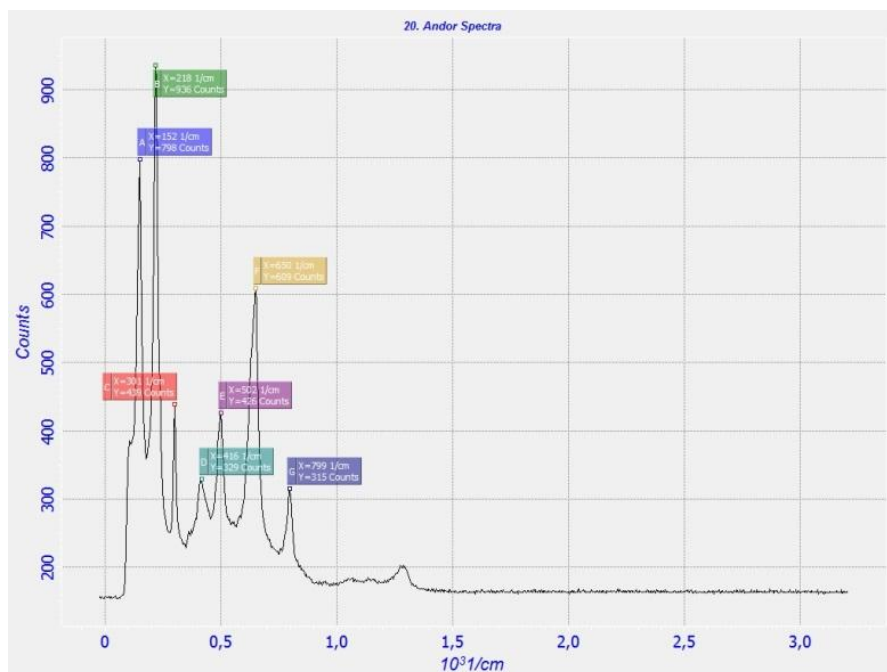
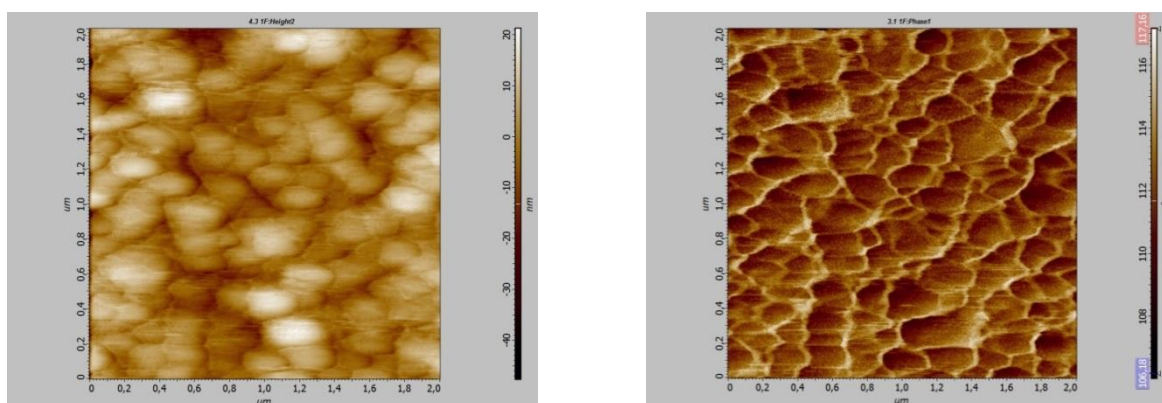


Рисунок 7 – Рамановский спектр образца оксида меди синтезированного в аргонно-воздушной среде



(а) (б)

Рисунок 8 – АСМ сканы пленки Cu_2O , полученной при 400С за 10 мин (а)- рельеф, (б)- фаза

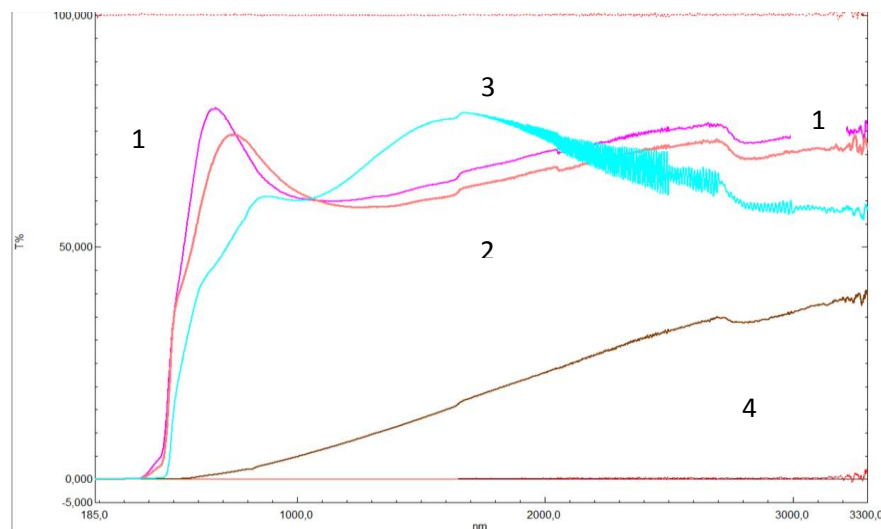


Рисунок 9 – Спектры пропускания образцов оксидов меди, снятый в диапазоне от 185 до 3300 нм 1-500 °С, 1 мин.; 2- 450 °С, 2 мин; 3-450 °С, 5 мин; 4- 450 °С, 20 мин

Исследование спектров оптического пропускания образцов, синтезированных с использованием порошкового источника 100 меш при различных температурно-временных режимах, также показало, что их состав отвечает оксиду меди (I). На рис.9 показаны спектры пропускания пленок Cu_2O , характеризующиеся высоким пропусканием в видимой и ближней инфракрасной областях спектра (образцы 1-3). Увеличение времени роста приводит к снижению пропускания, в основном вследствие роста рассеяния света на рельефе поверхности (образец 4). Спектры пропускания, наряду со спектрами отражения (не приведены) были использованы для определения ширины запрещенной зоны пленой.

Для пленок на рис.8 были получены значения ширины запрещенной зоны равные: 1 мин - 3,00 эВ, 2 мин - 3,00 эВ, 5 мин - 2,52 эВ, 20 мин - 2,54 эВ. Незначительный рост E_g последней пленки, возможно, связан с частичным доокислением Cu_2O при больших интервалах синтеза. Значения E_g для пленок, полученных за 5 и 20 мин, согласуются с литературными данными [4]. В то же время для 1 и 2 минут роста, E_g имеет аномально высокую величину, которая может быть обусловлена нарушением стехиометрии, как это следует из рентгеновских измерений.

Выполненные исследования показали возможности разработанного метода для синтеза пленок оксидов меди в широком интервале толщин с использованием порошкового источника хлорида меди при относительно низких температурах.

Предложен механизм взаимного перехода от оксида меди (I) к оксиду меди (II) и обратно с учетом кинетики процессов разложения хлорида меди и диффузии кислорода к границе раздела подложка - растущий слой.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке различных сенсоров и оптических фильтров.

1. Papadimitropoulos, G.; Vourdas, N.; Vamvakas, V.Em. & Davazoglou, D. (2005). Deposition and Characterization of Copper Oxide Thin Films. *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 10, No.1, pp. 182–185, ISSN 1742-6588].
2. Антощенко В. С., Мигунова А. А., Францев Ю. В., Антощенко Е. В., Мухтарова А. Н. Структура и оптические свойства пленок CuO , полученных пиролизом хлорида меди// Труды Межд. Конф. «Современное материаловедение: опыт, проблемы и перспективы развития». – Алматы. – 25 февраля 2015. - С. 8-12
3. American Mineralogist Crystal Structure Database//www.geo.arizona.edu/xtal/cgi/test
4. Ray S. C. Preparation of copper oxide thin film by the sol–gel-like dip technique and study of their structural and optical properties. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 68(3-4):307-312 (2001)

Работа выполнена по гранту 3225/ГФ4 МОН РК «Разработка новой экономической технологии получения покрытий из оксида меди различного функционального назначения».

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА 06ХН28МДТ НА ЕГО СТОЙКОСТЬ К МКК В ВЫСОКООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

А.Э. Наривский, Г.Ш. Яр-Мухамедова, Н.В. Маркова

*Запорожский национальный технический университет г. Запорожье, Украина
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан*

Сплав 06ХН28МДТ часто используют в производстве теплообменного и емкостного оборудования, которое применяют в технологических процессах с серной кислотой [1]. Это оборудование нередко подвергается межкристаллитной коррозии (МКК). Стойкость сплава к МКК в высокоокислительных средах оценивают по методу ДУ [2]. Однако этот

метод, основанный на гравиметрических испытаниях образцов, не всегда объективно оценивает стойкость сплава к МКК в высокоагрессивных коррозионных средах, т.к. он не объясняет процессов, происходящих на границах зерен аустенита в процессе их растворения. Ранее проведенные исследования характерных особенностей селективного растворения основных компонентов стали AISI321 в высокоокислительной среде по методу ДУ [2] позволили устранить этот недостаток [3]. Поэтому целью работы являются исследования характерных особенностей селективного растворения сплава 06ХН28МДТ в высокоокислительной среде и их влияние на его стойкость к МКК.

Материалы и методы исследования

Исследовано пять плавок сплава 06ХН28МДТ. Коррозионные потери сплава и его стойкость к МКК определяли ранее [4; 5]. Механически полированные образцы диаметром 42 и толщиной 1 мм испытывали в кипящем 65% растворе азотной кислоты пять циклов в течении 48 часов по методу ДУ [2]. После каждого цикла испытаний определяли химический состав поверхности образцов на многоканальном спектрометре СРМ-25. Геометрия и технология производства образцов обеспечивала качество и стабильное воспроизведение результатов измерения. На каждом образце выполняли по 15 измерений. Дисперсию отклонения в них содержания химических элементов определяли по формуле (1):

$$\sigma = \sqrt{\sigma_x^2} = \frac{\sum_i^n x_i^2}{n} - \bar{x}^2 \quad (1)$$

где: σ_x - среднеквадратическое отклонение;

n – количество испытаний;

x_i – содержание химического элемента в сплаве.

Дисперсия отклонения результатов измерения, рассчитанная по формуле (1) составила:

C \pm 0,003; Si \pm 0,004; Mn \pm 0,002; Cr \pm 0,002; Ni \pm 0,005; Cu \pm 0,003; Mo \pm 0,001; W \pm 0,0005; Ti \pm 0,002; P \pm 0,0003 и Fe \pm 0,004 мас. %.

Статистические данные о содержании основных химических элементов оценивали по коэффициенту селективного растворения Cr (Z_{Cr}) и Ni (Z_{Ni}). Их определяли по формуле (2):

$$Z_{(Cr, Ni)} = \frac{\Delta m_{(Cr, Ni)} \times m_{(Fe)}}{\Delta m_{(Fe)} \times m_{(Cr, Ni)}} \quad (2)$$

где: $\Delta m_{(Cr, Ni)}$ – разница между содержанием Cr и Ni на поверхности образцов до и после испытания, мас %;

m_{Fe} – содержание Fe на поверхности образцов до испытания, мас %;

$\Delta m_{(Fe)}$ – разница между содержанием Fe на поверхности образцов до и после испытания, мас %;

$m_{(Cr, Ni)}$ – содержание Cr или Ni на поверхности образцов до испытания, мас %.

Результаты исследования и их обсуждение

В результате анализа данных (табл. 1-3) установлено, что содержание Fe в сплаве 06ХН28МДТ изменялось от 43,66 плавка №1 до 45,11 мас. % плавка №4, Cr от 19,62 плавка №3 до 20,07 мас. % плавка №5 и Ni от 27,18 плавка №4 до 28,74 мас. % плавка №1. При этом после первого цикла испытания образцов по методу ГОСТ 6032-89 содержание Fe на поверхности образцов из плавок №1; 2; 5 снизилось, а плавок 3; 4 – возросло (табл.1).

Таблица 1 - Содержание Fe (мас.%) на поверхности образцов из сплава 06ХН28МДТ до и после пяти циклов их испытания по методу ДУ ГОСТ 6032-89

Номер плавки, №	Номер цикла испытания					
	0	I	II	III	IV	V
1	43,660	43,218	43,455	43,393	43,518	43,517
2	43,700	43,396	43,525	43,370	43,802	43,670
3	45,03	45,046	45,133	44,967	44,950	44,876
4	45,110	45,647	45,163	45,194	45,363	45,379
5	43,680	43,359	43,515	43,775	45,510	43,512

В тоже время установлено, что содержание Cr и Ni на поверхности образцов из плавки №1-3; 5 возросло, а плавки № 4 – снизилось (табл. 2; 3). Очевидно, что такая тенденция связана с характерными особенностями селективного растворения Cr, Ni и Fe с поверхности сплава.

Таблица 2 - Содержание Cr (мас.%) на поверхности образцов из сплава 06ХН28МДТ до и после пяти циклов их испытания по методу ДУ ГОСТ 6032-89

Номер плавки, №	Номер цикла испытания					
	0	I	II	III	IV	V
1	20,00	20,23	20,13	20,14	20,12	20,09
2	19,83	20,01	19,97	19,93	19,94	19,97
3	19,62	19,64	19,63	19,64	19,45	19,48
4	19,78	19,64	19,76	19,75	19,57	19,53
5	20,07	20,14	20,16	20,07	20,06	20,03

Таблица 3 - Содержание Ni (мас.%) на поверхности образцов из сплава 06ХН28МДТ до и после пяти циклов их испытания по методу ДУ ГОСТ 6032-89

Номер плавки, №	Номер цикла испытания					
	0	I	II	III	IV	V
1	28,74	28,98	28,82	28,87	28,82	28,85
2	28,60	28,84	28,72	28,79	28,64	28,72
3	27,68	27,72	27,60	27,69	27,77	27,81
4	27,18	26,89	27,14	27,12	27,15	27,18
5	28,69	28,84	28,84	28,65	28,88	28,91

Анализ данных (табл. 4; 5) показал, что для плавки № 2; 3 сплава 06ХН28МДТ коэффициенты селективного растворения Cr и Ni (Z_{Cr} и Z_{Ni}) больше единицы.

Таблица 4 - Коэффициенты селективного растворения Cr (Z_{Cr}) сплава 06ХН28МДТ после пяти циклов его испытания по методу ДУ ГОСТ 6032-89

Номер плавки, №	Номер цикла испытания				
	I	II	III	IV	V
1	1,14	0,90	0,35	0,34	6,49
2	1,30	0,67	0,56	0,05	0,50
3	2,87	0,26	0,14	25,59	0,94
4	0,59	0,58	0,74	2,44	5,79
5	0,47	0,28	0,75	0,08	3,25

Таблица 5 - Коэффициенты селективного растворения Ni (Z_{Ni}) сплава 06ХН28МДТ после пяти циклов его испытания по методу ДУ ГОСТ 6032-89

Номер плавки, №	Номер цикла испытания				
	I	II	III	IV	V
1	0,82	1,01	1,22	0,60	46,43
2	1,21	1,40	0,68	0,52	0,93
3	4,07	2,24	0,89	7,64	0,87
4	0,90	0,88	1,07	0,30	3,13
5	0,71	0,10	1,16	1,33	22,60

В тоже время для плавки №1 Z_{Cr} больше, а Z_{Ni} меньше единицы. При этом для плавок № 4; 5 эти коэффициенты меньше единицы. Эта тенденция и значения коэффициентов Z_{Cr} и Z_{Ni} (табл. 4; 5) позволяют установить характерные особенности селективного растворения основных компонентов сплава с поверхности образцов после первого цикла их испытания в кипящем 65 % растворе азотной кислоты. А именно, установлено, что в образцах из плавки №1 растворение Cr, Ni и Fe с их поверхности возрастает в следующем ряду: Ni; Fe и Cr. Это способствует тому, что поверхность образцов обогащается Ni и обедняется Fe и Cr. При этом градиент концентраций Fe, Cr и Ni в микрообъемах металла способствует твердофазной диффузии атомов Ni в глубину образцов, а Fe и Cr к их поверхности. Это согласуется с данными [6-9]. Для плавок №2; 3 установлено, что $(Z_{Cr} и Z_{Ni}) > 1$ (табл. 4; 5), поэтому интенсивность растворения основных компонентов сплава с поверхности образцов возрастает в таком ряду: Fe, Ni и Cr. Такая закономерность способствует тому, что поверхность образцов обогащается Fe и обедняется Ni и Cr. Это может способствовать твердофазной диффузии атомов Fe в объем, а Ni и Cr из объема сплава по границам зерен аустенита. В результате испытаний и расчетов установлено, что для плавок № 4; 5 сплава 06ХН28МДТ коэффициенты $(Z_{Cr} и Z_{Ni}) < 1$ (табл. 4; 5). Поэтому интенсивность растворения Cr, Ni и Fe с поверхности образцов возрастает в следующем ряду: Cr, Ni и Fe. Такая тенденция способствует тому, что поверхность образцов обогащается Cr и обедняется Ni и Fe. Это может способствовать твердофазной диффузии атомов Cr в объем, а Ni и Fe из объема сплава. Кроме того, следует отметить, что для образцов из плавок №4; 5 $(Z_{Cr}; Z_{Ni}) < 1$, а коррозионные потери меньше, чем из плавок №1-3 для которых коэффициенты $(Z_{Cr}; Z_{Ni}) > 1$ или $Z_{Cr} >$, а $Z_{Ni} < 1$. При этом такая закономерность является противоположной, той которую установили для стали AISI321 [3]. Очевидно это связано с механизмами коррозионного разрушения границ зерен аустенита, которые обусловлены влиянием Cr и прежде всего Ni, потому что содержание Ni в сплаве 06ХН28МДТ в три раза больше, чем в стали AISi321. Таким образом, дефекты структуры аустенита, возникающие при твердофазной диффузии атомов Fe из объема металла, существенно влияют на коррозионное разрушение границ зерен аустенита в стали и не оказывают влияния на сплав. Это связано с тем, что аустенитная структура сплава 06ХН28МДТ более стабильна, чем стали. Поскольку содержание Ni в сплаве до 28, а в стали до 10 мас.%. Учитывая вышеизложенное, очевидно, что коррозионная стойкость, прежде всего границ зерен аустенита, сплава зависит от содержания Cr на его поверхности. При этом, чем его больше, тем выше коррозионная стойкость сплава. Это согласуется с данными [1].

После второго цикла испытания образцов установлено, что в плавках №1 – 3; 5 содержание Fe возросло, а в плавке № 4 - значительно снизилось (табл.1). При этом практически на всех образцах из плавок №1-5 сплава 06ХН28МДТ зафиксировано снижение содержания Ni (табл. 3). В тоже время показано, что растворение Cr с поверхности образцов после второго цикла их испытания имеет не такой однозначный характер. А именно, в плавках № 1-3 установлено снижение, а № 4; 5 - возрастание содержания Cr на поверхности образцов (табл. 2). Это связано с характером селективного растворения основных компонентов сплава. В частности установлено, что после второго цикла испытания образцов коэффициенты Z_{Cr} изменялись от 0,26 плавка №3 до 0,90 плавка №1 (табл.4). В тоже время характер селективного растворения Ni с поверхности

образцов практически не изменился, потому что коэффициенты Z_{Ni} плавков №2;3 больше, а №4; 5 меньше единицы (табл. 5).

Анализ данных (табл. 4;5) показал, что после второго цикла испытания образцов из сплава 06ХН28МДТ интенсивность растворения Cr, Ni и Fe с их поверхности возрастает в следующем ряду: Cr, Fe и Ni для плавков №1-3 и Cr; Ni; Fe для №4; 5. Учитывая вышеизложенное, выходит, что после второго цикла испытания образцов их поверхность обогащается Cr и обедняется Fe и Ni. Это может способствовать твердофазной диффузии атомов Cr в объем, а Fe и Ni из объема металла. При этом твердофазная диффузия атомов Fe и Ni из объема металла способствует, согласно данным [6;7], интенсивному образованию дефектов структуры аустенита в виде вакансий, которые коагулируют в поры. Однако, учитывая вышеуказанную интенсивность растворения основных компонентов с поверхности образцов из плавков №1-3 и №4-5, а также значения коэффициентов Z_{Ni} для этих плавков сплава (табл.5), можно отметить такую тенденцию: чем больше значение Z_{Ni} , тем больше коррозионные потери образцов [4;5]. Таким образом, степень стабильности аустенитной структуры, обусловленная содержанием Ni в сплаве, больше влияет на его коррозионные потери в высокоокислительной среде, чем дефекты его структуры в виде вакансий и пор, образовавшихся во время твердофазной диффузии основных компонентов сплава из его объема.

После третьего цикла испытания образцов установлено, что в плавках №1-3 содержание Fe снизилось, а №4;5 - возросло (табл.1). При этом следует отметить, что для содержания Ni на поверхности образцов установлена противоположная тенденция. А именно, в плавках №1-3 содержание Ni возросло, а №4; 5 – снизилось (табл. 3). В тоже время установлено, что на поверхности образцов из плавков № 1; 3 содержание Cr возросло, а № 2; 4;5 – снизилось (табл. 2). Это обусловлено особенностями селективного растворения Cr, Ni и Fe из сплава.

В частности анализ данных (табл. 4;5) показал, что после третьего цикла испытания образцов из сплава 06ХН28МДТ интенсивность растворения основных его компонентов возрастает в следующем ряду: Cr, Fe и Ni для плавков №1; 4; 5 и Cr; Ni и Fe для № 2; 3. Такая тенденция способствует тому, что поверхность образцов обогащается Cr и обедняется Ni и Fe. Это может способствовать твердофазной диффузии атомов Cr в объем, а Ni и Fe из объема металла. Известно [6;9], что твердофазная диффузия основных компонентов сплава способствует образованию дефектов структуры аустенита в микрообъемах металла в виде вакансий, коагулирующих в поры. Однако этот фактор не является определяющим в коррозионных потерях сплава, потому что плавки №2; 3 [4] имеют максимальные и минимальные коррозионные потери в высокоокислительной среде и, как указано выше, одинаковую тенденцию в интенсивности растворения Cr, Ni и Fe с их поверхности. Наиболее вероятно, что определяющим фактором, который влияет на коррозионные потери сплава, является интенсивность растворения Ni с его поверхности, потому что наибольшим коррозионным потерям сплава [4] соответствует большее значение коэффициента Z_{Ni} (табл. 5) для определенного выше направления твердофазной диффузии атомов Ni, т.е. из объема сплава.

После четвертого цикла испытаний установлено, что на поверхности образцов из плавков №1;2; 4 содержание Fe увеличилось, а №3; 5 – уменьшилось (табл. 1). В тоже время выяснилось, что в плавках №1; 3;4;5 содержание Cr на поверхности образцов снизилось, а в №2 незначительно возросло (табл. 2). Кроме того установлено, что на поверхности образцов из плавков №1;2 содержание Ni уменьшилось, а № 3;5 - возросло (табл. 3). Такие тенденции обусловлены характерными особенностями селективного растворения Cr, Ni и Fe с поверхности сплава 06ХН28МДТ.

В частности анализ данных (табл. 4;5) показал, что интенсивность растворения этих химических элементов с поверхности сплава 06ХН28МДТ возрастает в следующем ряду: Cr, Ni и Fe для плавков №1;2; Fe, Ni и Cr для № 3; Ni, Fe, Cr для № 4 и Cr, Fe, Ni для № 5. Таким образом, после четвертого цикла испытания образцов поверхность плавков №1;2;5

обогащается Cr и обедняется Ni и Fe. Это, как известно [6;7], может способствовать твердофазной диффузии атомов Cr в объем, а Fe и Ni из объема металла. При таком направлении твердофазной диффузии атомов Fe и Ni в микрообъеме металла образуются вакансии, коагулирующие в поры. Однако эти дефекты структуры аустенита не являются факторами влияющими, в отличие для стали AISI321 [3], на коррозионные потери сплава 06ХН28МДТ. Поскольку плавки №1;2 имеют минимальные, а плавка №5 - максимальные коррозионные потери в высокоокислительной среде [4]. Очевидно, что при такой диффузии атомов Cr, Ni и Fe доминирующим фактором, определяющим коррозионные потери сплава, является интенсивность растворения Ni с его поверхности. Кроме того, учитывая вышеизложенное, установлено, что поверхность образцов из плавки №3 обогащается Fe и обедняется Ni и Cr, а из №4 - обогащается Ni и обедняется Fe и Cr. Это может способствовать твердофазной диффузии атомов Fe в объем, а атомов Ni и Cr из объема сплава для плавки №3 и Ni в объем, а атомов Fe и Cr из объема сплава для плавки №4. Учитывая такие тенденции, можно отметить, что при таком направлении твердофазной диффузии атомов Fe и интенсивности его растворения, образование дефектов структуры аустенита в микрообъемах металла протекает не интенсивно. Поэтому этот фактор не определяет коррозионные потери плавки №3; 4. Очевидно, что большие коррозионные потери плавки №3 [4] обусловлены интенсивностью растворения Ni и Cr, учитывая максимальные значения коэффициентов Z_{Cr} и Z_{Ni} (табл. 4; 5), а минимальные – плавки №4 интенсивностью растворения Ni с поверхности образцов. Поскольку коэффициент $Z_{Ni} < 1$ и имеет минимальное значение (табл. 5).

После пятого цикла испытания образцов установлено, что в плавках 1-3 содержание Fe на их поверхности снизилось, а в № 4;5 незначительно возросло (табл. 1). При этом показано, что в плавках № 1;4;5 содержание Cr на поверхности образцов снизилось, а в № 2;3 несколько увеличилось (табл. 2). В тоже время в плавках № 1-5 сплава 06ХН28МДТ установлен рост содержания Ni на поверхности образцов, что связано с характерными особенностями его селективного растворения. А именно, после пятого цикла испытания образцов в кипящем 65% растворе азотной кислоты установлено, что интенсивность растворения Cr, Ni и Fe с их поверхности возрастает в следующем ряду: Fe, Cr и Ni для плавки № 1;5; Ni, Cr, Fe для № 2; Cr, Ni, Fe для № 3 и Cr, Fe и Ni для № 4. Таким образом, поверхность образцов из плавки №1;5 обогащается Fe и обедняется Cr и Ni, из плавки № 2 обогащается Ni и обедняется Cr и Fe, из плавки № 3;4 обогащается Cr и обедняется Ni и Fe. Это может способствовать твердофазной диффузии атомов Fe в объем, а Cr и Ni из объема металла в плавках №1;5, Ni в объем, а Cr, Fe из объема металла в плавке №2 и атомов Cr в объем, а Fe и Ni из объема металла в плавках №3;4. Твердофазная диффузия атомов Fe и Ni из объема металла в плавках №2-4 способствует образованию дефектов структуры аустенита в виде вакансий, коагулирующих в поры. Наиболее вероятно, что на этом этапе испытания образцов эти дефекты способствуют росту их коррозионных потерь из плавки №2-4, потому что эти плавки имеют наибольшие и близкие к ним коррозионные потери [4]. Кроме того, следует отметить, что плавка №1, в соответствии с вышеуказанными особенностями селективного растворения Fe и Ni, имеет намного меньше дефектов структуры аустенита в виде вакансий и пор, однако она также, как и плавка №3, имеет максимальные коррозионные потери [4]. Это связано с тем, что она имеет максимальное значение коэффициента Z_{Ni} (табл. 3)и, соответственно, максимальную из всех плавки интенсивность растворения Ni.

Следует отметить, что в работе [4] установлено, что все пять плавки сплава 06ХН28МДТ являются стойкими к межкристаллитной коррозии в высокоокислительной среде. Однако метод ДУ ГОСТ 6032-89 не дает информацию, какие факторы способствуют росту коррозионных потерь сплава и, соответственно, снижают его стойкость к межкристаллитной коррозии. Установленные характерные особенности селективного растворения сплава после каждого из пяти циклов его испытания по методу ДУ дали возможность более точно и гарантировано прогнозировать его стойкость к

межкристаллитной коррозии в особо агрессивных средах. В настоящее время разработаны методики расчета коэффициентов Z_{Cr} и Z_{Ni} для различных плавок сплава 06ХН28МДТ. Это позволяет существенно повысить надежность оборудования, изготовленного из этого сплава и работающего в особоагрессивных средах, вызывающих межкристаллитную коррозию.

Выводы:

1. В результате исследования сплава 06ХН28МДТ после пяти циклов его испытания в кипящем 65% растворе азотной кислоты установлено селективное растворение Cr, Ni и Fe с его поверхности.

2. Показано, что в результате характерных особенностей селективного растворения Cr, Ni и Fe с поверхности образцов происходит твердофазная диффузия в микрообъеме металла. К тому же твердофазная диффузия атомов Fe и Ni из объема металла способствует образованию дефектов структуры аустенита в виде вакансий, коагулирующих в поры.

3. Установлено, что после четырех циклов испытания образцов дефекты структуры аустенита, образовавшиеся в результате твердофазной диффузии атомов Fe и Ni из объема металла, не влияют на коррозионные потери сплава 06ХН28МДТ. Доказано, что коррозионные потери образцов растут при увеличении интенсивности растворения Ni с их поверхности.

4. Установлено, что после пятого цикла испытания образцов коррозионные потери сплава 06ХН28МДТ могут зависеть как от интенсивности растворения Ni с их поверхности, так и наличия дефектов структуры аустенита, образовавшихся в результате твердофазной диффузии атомов Fe и Ni из объема металла.

1. Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств / Г.Я. Воробьева.-М.:Химия, 1975-815с.
2. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы испытаний на стойкость против межкристаллитной коррозии: ГОСТ 6032-89 (ИСО 365/276) – [Действующий от 1990-07-01].-М: Изд-во стандартов, 1990-41с.
3. Беліков С.Б. Характерні особливості селективного розчинення сталі AISI 321у високоокиснювальному розчині нітратної кислоти / С.Б. Беліков, О.Е. Нарівський, Н.В., Маркова // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету : збірник науково-технічних праць. – Львів : РВВ НЛТУ України. – 2016. – Вип. 26.5. – С. 122–131.
4. Наривский А.Э. Стойкость сплава 06ХН28МДТ к межкристаллитной коррозии в зависимости от его химического состава/ А.Э. Наривский // Коррозия: материалы, защита-2010.-№11 - С.15-20.
5. Наривский А.Э. Влияние структуры сплава 06ХН28МДТ на его коррозионное поведение в окислительных средах / А.Э. Наривский // Коррозия: материалы, защита – 2011 - №2 - С.33-40.
6. Motfat T.P. Electrochemical and scanning tunneling microscope Study of dealloying of Cu Au /T.P. Motfat,F.-R.F.Fan, A.J.Bord // Electrochem.Soc.-1991.- №11.- P.3224-3225
7. Вязовикина Н.В. Использование хромовольтамперометрии для изучения механизма селективного растворения бинарных сплавов хром-железо / Н.В. Вязовикина // Электрохимия. – 1992. - №6. – С.917-922.
8. Pickering H.W. Characteristic fractures of alloy polarization curves / H.W. Pickering // Corrosion Science. – 1983. - №10 – P.1101-1120.
9. Вязовикина Н.В. Анодное растворение сплавов Fe55Cr45 и Fe84Cr16 в нестационарных условиях / Н.В. Вязовикина // Электрохимия. – 1991. - №4. – С.484-489.

ИЗУЧЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ФАЗОВОЙ ПАМЯТИ

В.С. Минаев, С.П. Тимошенко, Н.Е. Коробова, В.В. Калугин

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград, Россия

Халькогенидные стеклообразные полупроводники получили широкое применение в производстве электрических переключателей, элементов памяти, акустооптических устройств [1-2]. Целью данной работы является попытка прогнозирования и анализ свойств халькогенидных стекол.

Известно, что любое свойство вещества является реакцией вещества на внешнее воздействие или на воздействие, испытываемое веществом в результате процессов, происходящих в самом веществе. Естественно полагать, что реакция вещества зависит от той её части, той подсистемы, на которую оказывается главное воздействие внешнего или внутреннего фактора. Прогнозировать любое свойство можно, лишь зная, на какую именно составную часть вещества, на какую подсистему направлено воздействие и какой количественной мерой можно его оценить. Очевидно, что эта мера будет количественно коррелировать с величиной ответной реакции, ибо реакция вещества на воздействие именно ею и определяется. Процесс химического растворения, температура, механические нагрузки и т.д. воздействуют, в первую очередь, на химические связи, увязывающие атомы в единую кристаллическую решетку или стеклообразующую сетку вещества. Количественной мерой в обобщенном виде является энергия связи, энергия химической увязанности вещества. Эту энергию можно использовать в качестве прогностической величины, коррелирующей с соответствующими свойствами вещества. В качестве меры прочности (энергии) химической связи чаще всего применяется средняя теплота (энтальпия) атомизации элементов H_A [3-4]. Энтальпия атомизации стеклообразных полупроводников состоит из суммы энтальпий элементов H_A , входящих в стекло, энтальпии рекристаллизации H_R и энтальпии образования $H_{обр}$ химической связи между разнородными атомами полупроводников [5]:

$$H_A = \sum x_i H_A^i + H_R + H_{обр}$$

Под энергией атомизации подразумевают обычно энергию удаления в бесконечность атомов, составляющих неионную решетку, с образованием одноатомного пара. H_R и $H_{обр}$ пренебрежимо малы по сравнению с H_A , и поэтому в качестве упрощенной «меры сил связей» применяется средняя теплота атомизации элементов H_A :

$$H_A = \sum x_i H_A^i / \sum x_i$$

Этот вид оценки считается точным, поскольку учитывает энергию, число и вид химических связей между разнородными атомами вещества. В работе [6] используется энергия увязывания атомов (химическая увязанность), представляющая собой усредненную энергию химической связи в материале, помноженное на половинное значение усредненного эффективного координационного числа (число атомов, связанных с данным атомом ковалентно - ионными связями, $K_{ср}$):

$$E_{ув} = E_{ср} K_{ср} / 2; \text{ где } K_{ср} = \sum E_i n_i / \sum n_i \text{ и } K_{ср} = \sum n_j K_j / \sum n_j,$$

где E_i – энергия определенного вида химической связи; n_i – количество химических связей данного вида; n_j – количество атомов одного типа; K_j – эффективное координационное

число атомов данного типа. Энергия химической связи между атомами А и В в работе [6] определялась по формуле Л. Полинга:

$$E_i = E_{A-B} = 0,5(E_{A-A} + E_{B-B}) + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6,5 (\chi_A - \chi_B)^4$$

где χ_A , χ_B – электроотрицательность атомов А и В.

Считаем, что энергетическая и химическая увязанности по своей физико-химической сущности идентичны. Что же касается терминологии, то термин «химическая увязанность», на наш взгляд, предпочтительнее. Если энтальпия атомизации характеризуется энергией разделения, отделения атомов друг от друга, то энергия ковалентно-ионной увязанности имеет обратный знак, соответствующий сцеплению, удержанию атомов в составе твердого вещества. Сопоставление энергии атомизации вещества и величин некоторых физико-химических свойств стеклообразных полупроводников приводит к относительно простым и удобным корреляциям. Из хорошо коррелирующих свойств отмечаются ширина запрещенной зоны, удельное сопротивление, диэлектрическая постоянная, температура размягчения, микротвердость, вязкость, показатель преломления. Те же свойства должны, исходя из вышесказанного, коррелировать и с ковалентно-ионной увязанностью.

Стеклообразные материалы, используемые для создания приборов, делятся на 2 типа: (1) структурно-стабильные материалы, в которых структура не изменяется в процессе работы прибора, (2) структурно-обратимые материалы, структура которых меняется контролируемым и воспроизводимым образом. Материалы (1) могут быть нагреты до расплавленного состояния и медленно охлаждены без расстекловывания (кристаллизации). Материалы (2) при нагреве легко кристаллизуются. Для практического выбора составов халькогенидных стекол с целью их применения в устройствах электронной техники важно знать, что малые добавки элемента, разветвляющего структуру, или отклонения от стехиометрического состава в сторону его избытка способны вызвать значительное снижение, а недостаток этого элемента – повышение кристаллизационной способности стекла. К таким элементам относятся кремний, германий, фосфор, мышьяк. Примеси металлов: кадмий, индий, свинец, висмут, марганец, железо, никель образуют, начиная с некоторой концентрации микрокристаллические включения халькогенидов, которые уменьшают энергию активации кристаллизации и ускоряют объемное расстекловывание основной фазы. В данной работе мы проанализировали характер корреляции ковалентно-ионной увязанности и температуры размягчения в теллуридных стеклообразующих системах. Теллур образует стеклообразные сплавы с элементами первой группы периодической системы - цезием, медью; третьей группы – алюминием, галлием, индием; четвертой группы – кремнием, германием, оловом, свинцом; пятой группы – мышьяком; седьмой группы – йодом. Анализ температур размягчения стекол двойных систем проводится на основе данных [7], поскольку для всех систем они получены на стеклах, синтезированных по единой методике синтеза и при единой скорости охлаждения расплава, соответствующей 180 K s^{-1} . Экспериментальные данные по температуре размягчения, расчеты ковалентно-ионной увязанности и их отношения приведены в таблице, из которых видно, что отношение температуры размягчения к энергии ковалентно-ионной увязанности ($T_g/E_{киу}$) для систем, в которые входят элементы третьей и четвертой групп периодической системы, увеличивается с ростом атомного номера элемента в подгруппе. Из всех стекол в двойных системах $T_g/E_{киу}$ лежит в пределах $1,87 \dots 2,28$, т.е. $(2,075 \pm 0,205) \text{ K} \cdot \text{kJ}^{-1} \cdot \text{моль}$ ($\pm 9,9\%$).

При увеличении скорости закалки и расширения областей стеклообразования пределы этого отношения могут несколько измениться.

Таблица. Температура размягчения, ковалентно-ионная увязанность и их отношение для стекол теллуридных систем

Состав, ат.%	Температура		$E_{киу}$, кДж/моль	$T_g/E_{киу}$, К
	°С	К		
$Al_{12}Te_{88}$	95	368	194,0	1,9
$Al_{30}Te_{70}$	190	463	232,0	2,0
$Ga_{15}Te_{85}$	120	393	185,0	2,12
$Ga_{25}Te_{75}$	173	446	196,0	2,28
$Si_{10}Te_{90}$	86	359	192,0	1,87
$Si_{22}Te_{78}$	164	437	221,0	1,98
$Ge_{12}Te_{88}$	112	385	189,2	2,03
$Ge_{22}Te_{78}$	162	435	207,9	2,09
$As_{20}Te_{80}$	79	352	175,2	2,98
$As_{38}Te_{62}$	112	385	181,6	2,12
$As_{50}Te_{50}$	132	405	185,5	2,18
$As_{26,3}Ce_{7,9}Te_{65,8}$	119	392	191,8	2,04
$As_{25}Si_{12,5}Te_{62,5}$	144	417	207,2	2,01
$As_{21}In_{15}Te_{74}$	132	405	179,3	2,26
$As_{15}Ca_5Te_{80}$	81	355	179,0	1,98
$As_{17}Al_{15}Te_{68}$	121	394	296,2	1,9
$Ge_{18}Sb_1Te_{81}$	137	410	201,1	2,04
$Ga_{18}Si_{14}Te_{68}$	195	468	222,0	2,1

Можно высказать предположение о том, что величины отношений $T_g/E_{киу}$ для стекол тройных теллуридных систем находятся в пределах этих же отношений для двойных систем или выходят за них на незначительную величину. Чтобы подтвердить это предположение были измерены T_g и рассчитаны величины $T_g/E_{киу}$ для 20 составов десяти тройных теллуридных систем. По одному составу из семи систем приводится в таблице. Отношения $T_g/E_{киу}$ для всех десяти тройных систем лежат в пределах этих отношений для двойных систем ($2,06 \pm 0,20$), хотя в ряде тройных систем отсутствуют элементы, входящие в состав приводимых двойных систем. Таким образом, для тройных систем отношение $T_g/E_{киу}$ входит в пределы $2,075 \pm 0,205$. Максимальное отклонение от усредненной величины составляет 9,9%. По-видимому, для стекол с числом компонентов,

превышающим 3, также будут укладываться в указанный интервал значений. Исходя из равенств $T_g/E_{\text{киу}} = 2,075 \pm 0,205$; $E_{\text{киу}} = T_g/2,075 \pm 0,205$; $T_g = (2,075 \pm 0,205) \cdot E_{\text{киу}}$ можно с помощью элементарного расчета прогнозировать температуру размягчения любых теллуридных стекол. Проводя такие расчеты, надо быть особенно осторожным, если в систему, для которой прогнозируется T_g , входят такие элемента как Cu, Ag, Au, Tl, Sn, Pb и некоторые другие, т.е. они могут находиться в составе стекла в разновалентном состоянии. Причиной разновалентности может быть навязанный изоморфизм [8], приводящий к навязанной или инициированной изовалентности. С другой стороны при наличии экспериментальных данных по температурам размягчения, используя выведенное равенство, можно оценить ковалентно-ионной увязанность, а затем и энергию неизвестных химических связей, в том числе и кратных (двойных, тройных), увязывающих атомы в стекле и валентность элементов. Те же расчеты будут полезными и для вычисления такого свойства стекла как стеклообразующая способность. Подставив полученное для $E_{\text{киу}}$ значение в формулу стеклообразующей способности (СтС), в числителе которой находятся ковалентно-ионной увязанность, а в знаменателе – температура ликвидуса, получаем: $\text{СтС} = E_{\text{киу}}/T = T_g / (2,075 \pm 0,205) \cdot T$. Интересно отметить, что СтС вещества не зависит от скорости его охлаждения. Стеклообразующая способность, как и любое другое свойство, внутренне присуще веществу. Скорость охлаждения расплава – это внешний фактор, воздействующий на вещество (стеклообразующую жидкость). От него зависит степень реализации потенциальной возможности к стеклообразованию, например, возможности получения стеклообразного слитка определенной массы и формы или возможности получения определенных размеров области стеклообразования в данной системе. Таким образом, скорость охлаждения не может уменьшить или увеличить стеклообразующую способность, она является внешним фактором, от которого зависит только степень проявления способности к стеклообразованию.

В литературе известно много способов оценки стеклообразующей способности [9-11], однако наиболее физически обоснованным является увязывание стеклообразующей способности с энергией химической связи и температурой ликвидуса [9,12]. Чем больше энергия химической связи между атомами расплава оксида, тем труднее их перестройка и упорядочение в момент застывания расплава, т.е. чем больше СтС и чем меньше температура плавления оксида, тем менее вероятны разрыв химических связей и перестройка атомов расплава в кристаллическую решетку, т.е. тем больше стеклообразующая способность. В работе [12] критерий Сана – Роусона был модифицирован таким образом, что его применение могло быть расширено на многокомпонентные стекла: вместо энергии химической связи в него вошла энергия общей химической увязанности атомов, предполагающая предварительное построение структурной модели стекла, а вместо температуры плавления оксида – температура ликвидуса многокомпонентного сплава. Новый критерий хорошо зарекомендовал себя при сравнении стеклообразующей способности и прогнозе областей стеклообразования халькогенидных стекол и позволил выявить и объяснить ряд закономерностей стеклообразования в халькогенидных системах. С его помощью обнаружены различные типы и виды инверсии в законном уменьшении стеклообразующей способности с ростом атомного номера элемента в подгруппах периодической системы. Расчет СтС по данному критерию и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными по стеклообразованию показали, что «эвтектический закон», говорящий о максимальной СтС в области эвтектики [9,13], а также закономерность, указывающая на минимальную кристаллизационную способность в низкотемпературных складках поверхности ликвидуса многокомпонентных систем [14], являются весьма частым, но все же частным случаем более общей закономерности, в соответствии с которой максимум СтС более точно определяется с помощью предложенной модификации критерия Роусона. Особенно наглядно это было показано на примере системы галлий-теллур, в которой расчет по

данному критерию зафиксировал рост StC с удалением от эвтектики [15], экспериментально подтвержденный в [16]. Однако сравнение StC сульфидных, селенидных и теллуридных систем показало, что применение критерия в данном случае не дает точных количественных соотношений рассчитанной StC и положения границ областей стеклования. Это означает, что данный критерий требует дополнительного уточнения. При более точном вычислении StC необходимо кроме энергий химической связи и температуры ликвидуса знать еще и температуру испарения. Формально более простым способом определения StC является расчет энтропии плавления многокомпонентного сплава, что может явиться самостоятельной задачей и потребовать наличия дополнительных экспериментальных данных. Проведенный анализ коррелирует с мнением, высказанном в работах [9, 17-18], в которых энтропия плавления рассматривается как «критерий устойчивости фаз с определенной степенью разупорядочения». Как уже отмечалось выше, предложенный нами критерий стеклообразования хорошо работает внутри теллуридных систем и дает значительно худшие результаты при сравнении этих систем с сульфидными и селенидными системами. Причина состоит, во-первых, в различии теплоты и энтропии сублимации соответственно испарения сплавов с серой, селеном и теллуrom. Другая причина такой относительной «несравнимости» может быть выявлена при рассмотрении энтропии плавления самих халькогенов. Известно, что энтропия плавления является периодической функцией номера элемента и практически функцией химической связи [17]. Энтропия плавления халькогенов, по данным цитируемой работы, составляет в энтропийных единицах (кал·моль⁻¹·К⁻¹): кислород -0,92; сера -1,06; селен - 3,25; теллур -5.78. Как видим, с уменьшением атомного номера элемента его энтропия плавления в VIA группе уменьшается. Это объясняется сохранением (полным или частичным) молекулярной структуры при плавлении. Для кислорода это молекулы O₂ или O₃, для серы – молекулы

S₈. Для селена это молекулы Se₈ и цепи разной длины, т.е. здесь уже больше разорванных связей, чем в сере, где при плавлении рвутся с основным связи Ван дер Ваальса. Для теллура характерно разрушение цепей, свойственных твердой фазе, вплоть до образования Te₂ и Te [19]. Существенно и повышение концентрации свободных электронов. При плавлении разных халькогенов происходит различная степень диссоциации вещества. Практически полностью разрушаются у всех халькогенов только связи Ван дер Ваальса. Степень разрыва связей при плавлении неодинакова и возрастает с ростом атомного номера элемента. Для того, чтобы разные халькогениды в одинаковой степени принимали участие в стеклообразовании с каким-то определенным элементом, необходимо, чтобы у них в одинаковой степени были разорваны химические связи халькоген – халькоген, т.е. они в одинаковой степени диссоциированы [19]. Только в этом случае их стеклообразующая способность будет сравнима. Таким образом, чтобы критерий $\text{StC} = E_{\text{ки}}/T$ работал в условиях сравнения сульфидных, селенидных и теллуридных стекол, для сплавов с серой и селеном надо брать температуры, соответствующие той же степени диссоциации молекулярных и цепочечных образований, какой характеризуется теллур. Оценивать эти температуры, можно по данным вязкости. Если же брать вместо $E_{\text{ки}}/T$ энтропию, то в данном случае необходимо использовать не энтропию, а сумму энтропий: энтропию плавления плюс энтропию диссоциации расплава при его нагреве в процессе его «послеплавления». Причем степень этой диссоциации должна быть одинаковой. Только с учетом приведенной диссоциации послеплавления можно решить проблему сравнения стеклообразующей способности сплавов с различными халькогенами, как и с другими стеклообразователями, в том числе и с оксидными. Необходимо помнить, что молекулярные жидкости неспособные к диссоциации и последующей полимеризации, стекол не образуют.

Таким образом, проанализирована связь между способностью к стеклообразованию, ковалентно-ионной увязанностью и энтропией плавления, испарения, диссоциацией расплава и входящих в него стеклообразователей – халькогенов. Уточнена формула

стеклообразующей способности, показаны пути корректного сравнения этой величины для сплавов с различными халькогенами. В случае отсутствия данных для расчета энергии ковалентно-ионной увязаности при наличии экспериментальных данных по температуре ликвидуса T и T_g возможно прогнозирование энергии ковалентно-ионной увязаности и стеклообразующей способности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ФЦП, проект № 14.578.21.0085, уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57814X0085).

-
1. Korobova N.E., Vodopyanov V.A., Stepanova Yu., Cherkasova Yu., Timoshenkov S.P., Melnikov A., Isaikina O., Plis N.I. « Functional film peculiarities of the “Metal-Insulator – Metal” structure devices», 2013 IEEE XXXIII Int. Conf. “Electronics and nanotechnology” (ELNANO), 2013. 16-19 April, Kyiv, Ukraine, p.112-114
 2. Коробова Н.Е, Тимошенко С.П. Влияние металло- органических прекурсоров на свойства функциональных пленок для электроники»// 11-я Международная конференция. «Пленки и покрытия -2013». 6-8 мая 2013, СПб.- С.113-115.
 3. Протасова Л.Г. Исследование структуры и свойств халькогенидных стекол для оптоэлектроники //Известия УрГЭУ.- 2003.- Т.6. - С.56-61
 4. Садоган В., Гатос Г. Средняя теплота атомизации и свойства полупроводников.- Минск: Наука и техника, 1999. С.220-231
 5. Ормонт Б.Ф.Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. школа, 1982. - 528 с.
 6. Минаев В.С., Тимошенко С.П., Калугин В.В. Наногетероморфная структура и релаксация некристаллического вещества. М.: МИЭТ, 2010. - 144с.
 7. Cornet J. The eutectic law for binary Te based systems: a correlation between glass formation and eutectic composition// Structure and properties of non-crystalline semiconductors. Proc. VI Int. Conf. on Amorphous and liquid semiconductors. Leningrad: Nauka, 1976.- pp.72-75
 8. Ioannis M. Kalogeras and Haley E. Hagg Lobland. The nature of the glassy state: structure and glass transitions// Journal of Materials Education Vol. 34 (3-4): 69 - 94 (2012)
 9. Г.Роусон. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970. 312с.
 10. Александрович Е. В. Стеклообразование и электропроводность в халькогенидных системах : диссертация ... кандидата физико-математических наук : Ижевск, 2000.- 150 с.
 11. Robert Fairman, Boris Ushkov. Semiconducting Chalcogenide Glass I, Volume 78: Glass Formation, Structure, and Simulated Transformations in Chalcogenide Glasses (Semiconductors and Semimetals).
 12. Aleksandrovich, E. V.; Minaev, V. S.; Timoshenkov, S. P. Structural relaxation of glassy GeSe₂ during isothermal annealing below and above T (g) //Technical Physics, Vol.60, N4, pp.510-514
 13. Tamman G. Kristallisiren und Schmelzen.- Leipzig, 1903.-178s.
 14. Ivan S. Gutzow, Juern Schmelzer. The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization. Springer Science & Business Media, 2013. 471p.
 15. Минаев В.С. Особенности стеклообразования в системах $A^3 -B^6$ и их связь со строением диаграмм состояния// Электронная техника. Сер. Материалы.-1980.- Вып 8 (145).-С.29-38.
 16. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3. –М.: Машиностроение, 2000.- 448с.
 17. V. S. Minaev, N. M. Parfenov, S. P. Timoshenkov, V. V. Kalugin, L. P. Batyunya, D. Zh. Mukimov. The polymer-polymorphoid nature of glass aging // Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 404, 2015, Pp. 174-181
 18. Глазов В.М., Айвазов А.А. Энтропия плавления металлов и полупроводников. М.: Metallurgia, 1980. -172 с.
 19. V.S. Minaev, S.P. Timoshenkov, N.E. Korobova, et al. //J. Optoelectron. Adv. Mat. V. 18, №1-2, p.10-23 (2016).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ

В.З. Габдракипов¹, А.А. Купчишин¹, А.И. Купчишин^{1,2*}, К.Б. Тлебаев¹

¹Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Введение. В последние годы получили интенсивное развитие исследования структуры и физико-химических свойств полиэтилентерефталата и композитов, изготовленных на его основе. В настоящее время ПЭТФ является одним из основных полимерных материалов, из которого изготавливаются ядерные мембраны, имеющие широкое применение в промышленности. В основе получения этих мембран лежит облучение пленок полиэтилентерефталата (толщиной от 10 до 300 мкм) тяжелыми ионами (аргон, ксенон, золото и др.) с последующим травлением и получением пор диаметром от 10 до 300 нм и с плотностью до 10^9 см^{-2} . При теоретических исследованиях одним из основных методов изучения строения молекул является метод ИК-спектроскопии, поскольку, как правило, исследуются спектры поглощения веществ в области $5000\text{-}500 \text{ см}^{-1}$, где можно изучать полосы, наиболее характерные для молекулярных структур [1 – 3]. Этот метод является достаточно информативным методом анализа и идентификации органических соединений [4 – 8]. В данной работе проведены исследования ИК-спектров в необлученных и облученных полиэтилентерефталатных пленках.

Методика расчета. Расчеты проводились по методу МДДП (модифицированное пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием), реализованному в программе MORAS 2012. В качестве моделей использовались цепи полиэтилентерефталата для основного состояния и состояния с катионом. Особенностью метода является то, что интегралы перекрывания заменяются на δ -функцию, одноцентровые кулоновские и обменные интегралы вычисляются через атомные параметры Слетера-Кондона. Двухцентровые электрон-электронные интегралы – это асимптотически кулоновские, а при нулевом межядерном расстоянии они стремятся к соответствующим одноцентровым интегралам. Основное отталкивание вычисляется по подобранным формулам (асимптотически кулоновским силам) с оптимизированными параметрами. Сложность при этом состоит в том, что в одном интеграле суммируется ядер-ядерное отталкивание и притяжение ядер; в электронных остовах другого ядра. Кроме этого учитывается и отталкивание самих остовов.

Результаты

В результате расчетов получено, что для исходного состояния и варианта с катионом, местоположение пиков в частотном спектре совпадает. В то же время их амплитуды существенно различаются. Сравнение с экспериментом исходного и с катионом дает неплохое согласие.

На рисунках 1 и 2 представлены рассчитанные и экспериментальные инфракрасные (ИК) спектры полиэтилентерефталата (необлученного и облученного).

По полученным результатам расчетов дана интерпретация полос поглощения. Учитывались, только те полосы, которые лежали в спектральном интервале $2000 - 400 \text{ см}^{-1}$ и момент перехода которых был больше 1.0 (примерно 15 % от общего числа).

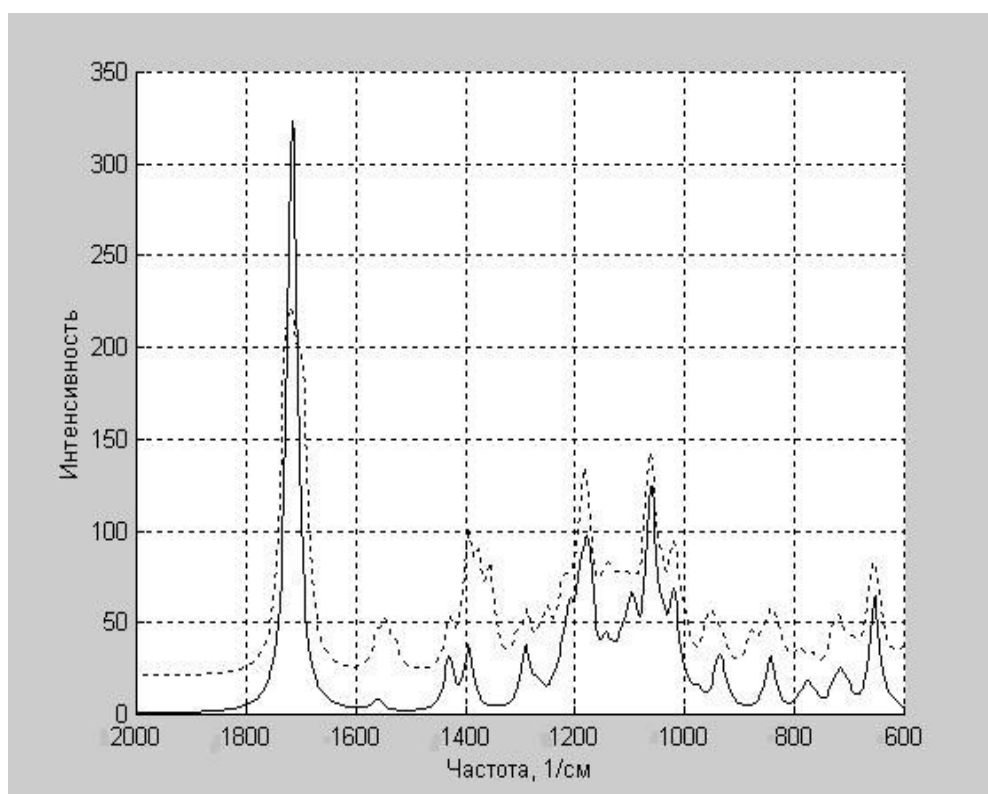


Рисунок 1 – ИК-спектры полиэтилентерефталата (исходного – сплошная кривая и с катионом – пунктир)

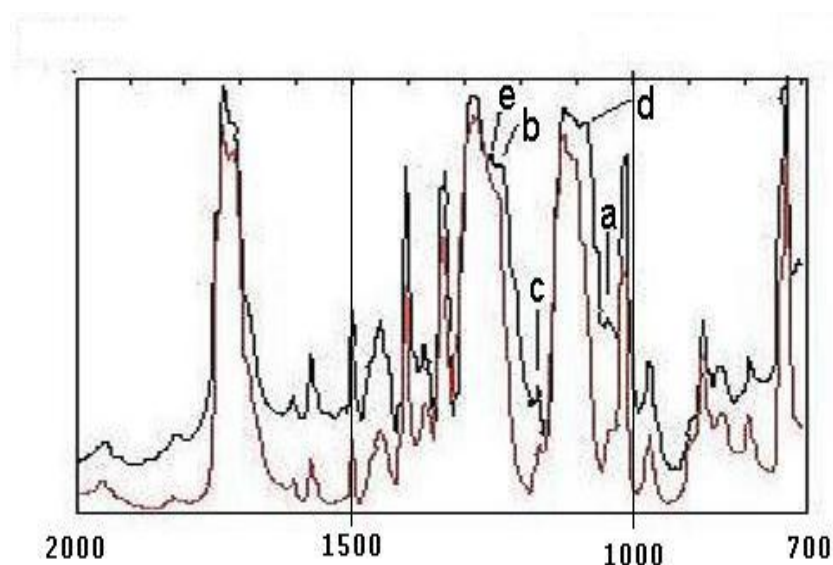


Рисунок 2 – Экспериментальные ИК-спектры полиэтилентерефталата (исходного и облученного)

Поскольку расчет выдает только линейчатый спектр, то для сравнения с экспериментом, его подвергают дополнительной обработке – вычисляют интеграл свертки, с так называемой приборной функцией, которая моделирует уширение наблюдаемых линий за счет конечной ширины входной щели и теплового движения:

$$I(\nu) = \sum_i \int I_0(\nu_i) F(\nu - \nu_i) d\nu,$$

где $I_0(v_i)$ – интенсивность i -ой полосы линейчатого спектра, $F(v - v_i)$ – приборная функция, которую обычно берут либо в виде функции Гаусса или Лоренца; $I(v)$ – результирующая интенсивность. Суммирование выполняется по всем вычисленным частотам. В результате слабые полосы скрываются под «хвостами» более сильных. Интеграл свертки вычислялся с помощью специально написанной программы и пакета MATLAB. Мы использовали функцию Лоренца с полушириной в 10 см^{-1} .

Для сравнения теоретических расчетов с экспериментом использовались данные работы [8] по формированию мембран в пленках ПЭТФ, облученных ионами ксенона с энергией 450 МэВ до дозы $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Толщина пленок составляла 38 мкм, плотность – $1,39 \text{ г/см}^3$ (Рисунок 2). В первом приближении считалось, что ионы ксенона на первой стадии прохождения выбивают один электрон из макромолекулы полиэтилентерефталата, что соответствует ПЭТФ с катионами. Из рисунка следует, что основная часть экспериментальных и теоретически рассчитанных полос в интервале частот $1800 - 700 \text{ см}^{-1}$ совпадает (в частности полосы с частотами 1719; 1429; 1393; 1292; 1189; 1101; 937; 776; 715). Однако, следует заметить, что по интенсивности пики не всегда количественно описываются в рамках представленной модели из-за изменения соотношения срединных и концевых фрагментов. Тем не менее, на наш взгляд, модель и результаты являются удовлетворительными для прогнозирования особенностей колебательных спектров молекул полиэтилентерефталата и других полимерных материалов.

Заключение

1. Произведены расчеты ИК-спектров для полиэтилентерефталата для исходного состояния и состояния с катионом.

2. Сравнение расчетов с экспериментальными данными дает их удовлетворительное согласие.

1. Смит А.А. Прикладная ИК-спектроскопия: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 328с.
2. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Издат. ин.лит, 1963. – 489с.
3. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. – Л.: Химия, 1986. – 534с.
4. Hummel D.O. Polymers, additives, surfactants and their mixtures: Computer-based search with special FTIR libraries: Pap.12th Eur. Symp. Polym. Spectrosc. (ESOPS-12), Lyon// Macromol. Symp. – 1997. – № 119. – P. 65 – 77.
5. Тлебаев К.Б., Купчишин А.И., Кусаинов А.Т., Пивоваров С.П., Арюткин К.Н. Радиационно-термические процессы в политерафтоэтилене. – Алматы: Изд. КазНПУ им. Абая, ТОО «Кама», 2011. – 271с.
6. Н.В. Каманина, Искандаров М.О., Никитичев А.А. Оптические исследования системы полиимид-фуллерен в ближнем ИК- диапазоне спектра ($\lambda = 1047 \text{ нм}$.)// Письма в ЖТФ, – 2003. – Т. 29, вып. 16. – С. 29 – 37.
7. Б.Н. Тарасевич. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье/Учебное пособие. – М., 2012. – 200 с.
8. S. Takahashi, M. Yoshida, M. Asano et al.// NIM.2004. В 217. – P. 435.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В МАТЕРИАЛЕ

А.И. Купчишин^{1,2}, А.А. Купчишин², Н.А. Воронова²

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан

Введение. Изучение влияния электронного, гамма, нуклонного облучений на свойства материалов в последние годы стало одним из самых актуальных направлений в физике твердого тела. Так в результате бомбардировки твердых тел заряженными частицами, например электронами, по пути их движения генерируются не только легкие

вторичные частицы типа электронов, но и атомы, и ионы среды, являющиеся родоначальниками атом-атомных каскадов. Энергетический спектр первично-выбитых атомов (ПВА) на различных глубинах в материале зависит от энергии, заряда, массы налетающих частиц и типа мишени (массы атомов, плотности), интегральных и дифференциальных сечений частица-атом и атом-атомных соударений, а также потерь энергии на ионизацию и возбуждение. Распространяясь в среде, первично-выбитые атомы генерируют вторично-выбитые атомы, затем третичные и т.п. В конечном счете в твердом теле после первой стадии процесса образуются радиационные дефекты типа вакансия-межузельный атом, дивакансия и два выбитых атома и так далее [1, 2].

Основные результаты. Рассмотрим многократное образование ПВА в рамках каскадно-вероятностного метода [3] и возможность использования каскадно-вероятностной функции в этих процессах. Вычислим спектр ПВА в рамках каскадно-вероятностного метода. Поскольку вторично-выбитые атомы учитываются каскадной функцией $\nu(E_2)$, то энергетический спектр на глубине h для ПВА можно описать функцией. При этом считается, что электрон и ПВА сохраняют направление первоначального движения, спектр ПВА $W(E_0, E_2, h)$ на глубине h определится формулой:

$$W(E_0, E_2, h) = \sum_{i=0}^{\infty} \int_0^h \left(\frac{h'}{\lambda_1} \right)^i * \frac{1}{i!} e^{-\frac{h'}{\lambda_1}} P_i(E_2) e^{-\frac{h-h'}{\lambda_2}} \frac{1}{\lambda_2} \frac{dh'}{\lambda_1}, \quad (1)$$

где λ_2 – длина свободного пробега атом-атом-атомных смещений, h' – глубина генерации ПВА. При электронном облучении с энергией до 10 МэВ возникают низкоэнергетические ПВА (их средняя энергия ~ 200 эВ), и поэтому они не способны достичь больших глубин. Следовательно, в (1) необходимо выбрать реальную физическую область интегрирования. Она, очевидно, должна иметь размер, сравнимый с длиной пробега ПВА. Энергия электрона на глубине h определялась в виде $E_1 = E_0 - \Delta E$, где ΔE – ионизационные потери электронов. Эти потери рассчитывались по модифицированной формуле Бете-Блоха. В результате было получено, что величина $W(E_0, E_2, h)$, зависящая от E_2 , является спадающей функцией для всех значений глубин, причем при малых энергиях электронов спектр ПВА значительно мягче, при больших E_0 – жестче. Из расчетов средней энергии ПВА \bar{E}_2 , следует, что она медленно меняется с изменением E_1 и не превосходит 200 эВ.

Используя спектра ПВА, вычислим распределение концентрации пар Френкеля по глубине облучаемого образца [3]:

$$C_d(E_0, h) = \int_{E_d}^{E_{2max}} \nu(E_2) W(E_0, E_2, h) dE_2, \quad (2)$$

где $\nu(E_2)$ – каскадная функция; E_d – пороговая энергия смещения; E_{2max} – максимальная энергия ПВА.

Как следует из представленных формул, число пар Френкеля на данной глубине зависит от трех величин с определенным физическим смыслом: во-первых, $C_d(E_0, h)$ пропорционально средней энергии ПВА на рассматриваемой глубине; во-вторых, обратно пропорционально длине пробега λ_1 на образование ПВА и, в-третьих, – обратно пропорционально E_d . Рассчитаем относительную концентрацию пар Френкеля N_d . Вычисления произведем для тонких фольг, т.е. когда потери $\Delta E \ll E_0$; что соответствует начальному участку $C_d(E_0, h)$. Для полного числа смещений запишем:

$$N_d = C_d(E_0, h) \Delta h \Phi t S,$$

где Δh – толщина фольги; S – площадь поперечного сечения образца; Φ – поток; t – время. С учетом полного числа атомов в образце $N_{dT} = n_0 \Delta h S$ для относительной концентрации точечных дефектов получим [3]:

$$C_d(E_0, h) = \frac{0,4 \Phi t \overline{E_2}(h)}{n_0 \lambda_l(E_0) E_d} \quad (4)$$

Для определения энергетической зависимости полного числа смещений, приходящихся на один падающий электрон, проинтегрируем (2) по глубине от 0 до h_d (максимальная глубина, на которой электрон еще образует ПВА), т.е.

$$C_d(E_0) = \int_0^{h_d(E_0)} C_d(E_0, h) dh \quad (5)$$

Сравним наши расчеты с экспериментальными значениями по приросту остаточного электросопротивления $\Delta\rho$ при низких температурах [2] ($T \approx 20,4$ К). При этом $\Delta\rho$ определялся по формуле:

$$\frac{\Delta\rho}{\Phi t} = \Delta\rho_f \frac{C_d(E_0)}{n_0 h d(E_0)} 100\% \quad (6)$$

где $\Delta\rho_f$ – прирост удельного электросопротивления пары Френкеля.

При расчетах $\Delta\rho/\Phi t$ использовались следующие значения величины для Al и Cu: $\Delta\rho_{Al} = 3,4 \cdot 10^{-6}$ Ом·см/ат.%, $\Delta\rho_{Cu} = 1,3 \cdot 10^{-6}$ Ом·см/ат.%. Зависимости $\Delta\rho(E_0)/\Phi t$ представлены на рисунке 1. В интервале энергий электронов $E_0 = 0,6 - 1,3$ МэВ (соответствующих эксперименту [2]) расчетные кривые отличаются от экспериментальных не более чем на 20 %.

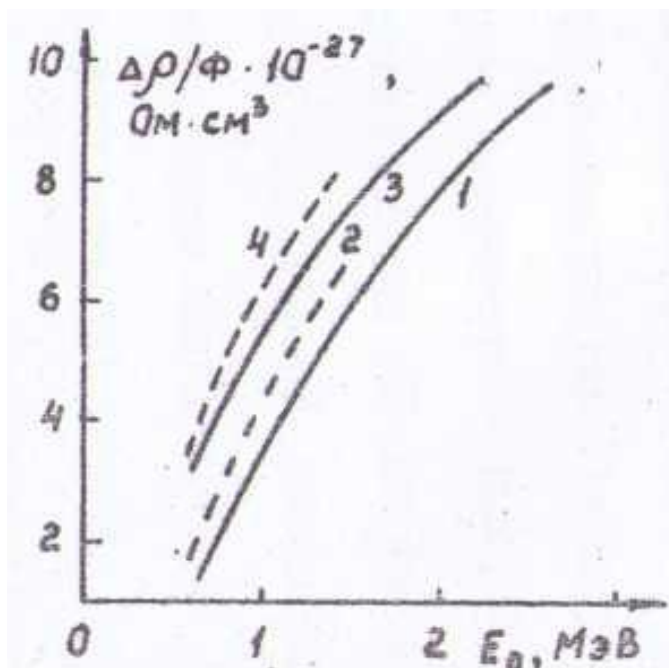


Рисунок 1 – Зависимость прироста остаточного электросопротивления в Cu(1) и Al (3) от энергии электронов: 1, 3 – расчет; 2, 4 – эксперимент [2]

Заключение

1. С использованием простейшей каскадно-вероятностной функции получено аналитическое выражение для энергетического спектра первично-выбитых атомов (ПВА) и концентрации радиационных дефектов. Произведены расчеты этих функций для меди и алюминия.

2. Расчет зависимости электросопротивления от энергии электронов дает удовлетворительное согласие с экспериментом.

1. Купчишин А.И., Потатий К.Б. Процессы генерации радиационных дефектов релятивистскими электронами в металлах: Тр. III Всесоюз. совещ.// Радиационные эффекты в металлах и сплавах. – Алма-Ата: Наука. – 1985. – С.68 – 73.
2. Luccasson P.G., Wolker R.M. Energy dependence of electron induced atomic displacements in Al, Ag, Cu, Fe, Ni// Disc. of the Faraday Soc. – 1961. – V.31. – P. 57 – 66.
3. Боос Э.Г., Купчишин А.И., Купчишин А.А., Шмыгалев Е.В., Шмыгалева Т.А. Каскадно-вероятностный метод. Решение радиационно-физических задач, уравнений Больцмана. Связь с цепями Маркова. – Алматы: КазНПУ им. Абая, НИИ НХТ и М КазНУ им. аль-Фараби, ТОО «КАМА», 2015. – 388 с.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕФЕКТОВ МЕТОДОМ ПОЗИТРОННОГО ЗОНДИРОВАНИЯ

А.И. Купчишин^{1,2,a}, А.А. Купчишин², Н.А. Воронова²

¹*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

²*Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан*

Введение. Нами предлагается неразрушающий метод позитронного зондирования распределения дефектов по глубине вещества. Позитроны обладают уникальной способностью локализоваться в местах кристалла с избыточным электронным зарядом, присущим обычно дефектам кристаллического строения, что позволяет решать вопросы взаимосвязи электронной и атомной структуры. Воздействие дефектов на параметры позитронной аннигиляции в металлах обнаружено И.Я. Дехтярем и др. [1, 2] на примере никеля и его сплавов с железом. При этом показано, что пластическая деформация сужает кривые угловой корреляции, скорость счета в максимуме возрастает. Энергетический спектр электронов в области дефектов при этом претерпевает существенные изменения, увеличивается вероятность аннигиляции позитронов с электронами на дефектах за счет уменьшения их аннигиляции в атомных остовах и в связи с большим временем жизни позитронов в этих областях. Однако существующие модели захвата позитронов и методы получены с рядом допущений и приближений и поэтому не могут быть реализованы, например, при исследовании таких характеристик, как распределение дефектов по глубине, размерам. Кроме того, для проведения экспериментов по методам глубинного зондирования и переменных толщин поглотителя необходим строгий математический аппарат двухфотонной аннигиляции позитронов в дефектных материалах.

Основные результаты

Учитывая соотношения [3] для потоков позитронов в дефектных материалах, а также аннигиляционных фотонов в экспериментах 2- γ угловой корреляции в первом приближении позволяет получить формулу для интенсивности $J_\gamma(\alpha, \xi)$ в зависимости от концентрации $n_i(h)$ дефектов в виде:

$$J_{\gamma}(\alpha, \xi) = \sum_{i=0}^n \int_0^{\xi} n_i(h) \Phi_i(\alpha, h) dh, \quad (1)$$

где α – угол вылета, ξ – максимальная глубина, $n_i(h)$ – концентрация дефектов i -го типа, h – глубина.

$$\begin{aligned} \Phi_i(\alpha, h) = & \int_{\Omega_1} \int_{\Omega_2} \int_{\Omega_3} \int_{\Omega_4} \int_{E_1} \int_{E_2 E_3 E_4} \int_{y z} \varphi'_i(t, x, y, z, E_i, \Omega_i) \times \\ & \times \Phi_i(E_2, \Omega_2) d\psi_{e3} \psi_{an}(E_1, E_2, \theta_{12}) n_{\gamma}(E_1 \div E_4, \Omega_1 \div \Omega_4) \times \\ & \times \psi_{\gamma_1 \gamma_2}(E_3, E_4, x, y, z) \sigma_{12}(E_3, E_4) d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3 d\Omega_4 \times \\ & \times dE_1 dE_2 dE_3 dE_4 dy dz. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь φ'_i – модифицированный поток позитронов; $\Phi_i(E_2, \Omega_2)$ – концентрация электронов; $d\psi_{e3}$, ψ_{an} – вероятности взаимодействия и аннигиляции позитронов; $\psi_{\gamma_1 \gamma_2}$ – вероятность вылета и прохождения аннигиляционных фотонов; n_{γ} – нормированный энергетический спектр аннигиляционных фотонов в элементарном акте; $\psi_{\gamma_1 \gamma_2}$ – вероятность выхода 2-х гамма квантов из образца и прохождения до детекторов D_1 и D_2 ; σ_{12} – эффективность регистрации, $E_1 \div E_4$ и $\Omega_1 \div \Omega_4$ – энергии и телесные углы позитронов, электронов и фотонов; y, z – координаты.

Установлено, что на кривые угловых распределений аннигиляционных фотонов влияют три главных фактора: 1. Распределение дефектов по глубине материала, их размеры, а также параметры взаимодействия позитронов с дефектами. С увеличением концентрации дефектов интенсивность $J_{\gamma}(\alpha, \xi)$ меняется больше. 2. Модификация энергетического спектра медленных позитронов за счет влияния дефектов, при этом спектр позитронов становится мягче, а средняя энергия аннигилирующих позитронов снижается. 3. Деформация импульсного распределения электронов в области дефектов. Энергетический спектр электронов также становится мягче, а средняя энергия электронов (на которых аннигилируют позитроны) – меньше.

Деформация энергетического и углового спектров позитронов и электронов, а также увеличение концентрации радиационных дефектов приводит к изменению импульсного распределения аннигилирующих пар, понижается средняя энергия пары в Ц-системе, т.е. все это приведет к сужению кривых угловой корреляции. Уравнение типа (1) является интегральным уравнением Фредгольма второго рода и может быть отнесено к числу некорректных уравнений, которые трудно решить непосредственно. В связи с этим необходимо соответствующим образом поставить эксперимент, чтобы можно было бы использовать это соотношение.

Нами предложен метод позитронного зондирования вакансионных дефектов по глубине материала. В случае, когда концентрация радиационных дефектов (на которых происходит процесс аннигиляции) незначительная, зависимость $n(x)$ от глубины может быть найдена в первом приближении из выражения:

$$n(x) = \frac{d(J_2 - J_1)}{dx} \frac{n_0}{\Phi'(\alpha, x)}. \quad (3)$$

Экспериментальные измерения кривых распределения интенсивности аннигиляционных фотонов на отожженных и облученных образцах производились на автоматизированной установке угловой корреляции с программным управлением. При

этом детекторы D_1 и D_2 располагались неподвижно на линии $0 - 0$, а образец перемещался через зону аннигиляции с шагом $\Delta x = 0,01$ мм в камере с помощью специального винта таким образом, чтобы каждое измерение проводилось в одном и том же положении образца (имеется в виду проекция на плоскость, перпендикулярную направлению движения винта) для уменьшения ошибки измерения.

Результаты исследований показали, что в облученных образцах наблюдается более сильный рост интенсивности аннигиляционных фотонов, чем в отожженных, причем эффект в максимуме кривой может достигать приблизительно 20 %. Эффект увеличения $J(x)$ связан с более эффективным замедлением и захватом позитронов в дефектах. Все кривые асимметричны, причем правая их половина опускается существенно ниже, чем левая. Это связано с тем, что перемещаемый образец, опускаясь постепенно, перекрывает источник позитронов и, в конечном счете уменьшает поток аннигиляционных гамма-квантов практически до нуля.

Таким образом, введенные дефекты изменяют процесс взаимодействия позитронов с материалами. Используя этот метод можно определить концентрацию дефектов на заданной глубине. По данным экспериментальных результатов зависимостей $J_1(h)$ и $J_2(h)$ с учетом реальной зоны аннигиляции позитронов при их прохождении через образец, нами был получен глубинный профиль дефектов в сплавах титана, облученных альфа-частицами с энергией 10 – 30 МэВ, с применением соотношений (1) – (3). Установлено, что концентрация дефектов равномерно распределена по глубине в образцах титана и молибдена. Таким образом, метод позитронного глубинного зондирования позволяет определять распределение дефектов по глубине материала. Сопоставляя полученные результаты с аналогичными кривыми, рассчитанными методом переменных толщин поглотителя и каскадно-вероятностным методом [3], имеем их удовлетворительное согласие.

Заключение

1. Предложен и разработан метод позитронного зондирования распределения дефектов по глубине материала.

2. Впервые получены экспериментальные распределения интенсивности фотонов непосредственно в зоне аннигиляции для отожженных и облученных образцов T_i и $T_i + 1,2\% \text{ Zr}$ (α -частицы) до различных доз и на Mo , облученном протонами, на основе которых определены распределения дефектов по глубине, согласующиеся с теоретическими расчетами.

-
1. Дехтяр И.Я. Электронная структура дефектов в металлах// Металлы, электроны, решетка. – Киев: Наукова думка. – 1975. – С.228 - 252.
 2. Dekhtyar I.Ya. The use of positrons for the study of solid// Physics Reports. – 1974. – V.9С, № 5. – P.243 - 353.
 3. Боос Э.Г., Купчишин А.И., Купчишин А.А., Шмыгалев Е.В., Шмыгалева Т.А. Каскадно-вероятностный метод. Решение радиационно-физических задач, уравнений Больцмана. Связь с цепями Маркова. – Алматы, КазНПУ им. Абая, НИИ НХТ и М КазНУ им. аль-Фараби, ТОО «КАМА», 2015. – 388 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ ПРОЦЕССОВ РАДИАЦИОННОГО ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ЖЕЛЕЗЕ, ОБЛУЧЕННОМ ИОНАМИ

А. И. Купчишин^{1,2}, А.А. Купчишин¹, Е.В. Шмыгалев¹, Т.А. Шмыгалева²

¹ *Казахский Национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан*

² *Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан*

В работе рассматриваются сплавы на основе железа (сталь, чугун), поскольку в настоящее время пучки ионов интенсивно применяются в машиностроении при получении сверхпрочных деталей и материалов. Для упрочнения узлов, деталей и материалов используется каскадно-вероятностный метод (КВМ) [1], в основе которого лежит получение и дальнейшее использование каскадно-вероятностных функций (КВФ). КВФ имеют смысл вероятности того, что частица, образованная на глубине h' достигнет глубины h после n -го числа соударений.

Каскадно-вероятностная функция была получена в работе [1] и имеет следующий вид:

$$\psi_n(h', h, E_0) = \frac{1}{n! \lambda_0^n} \left(\frac{E_{01} - kh'}{E_{01} - kh} \right)^{-1} \exp\left(\frac{h-h'}{\lambda_0}\right) * \left[\frac{\ln\left(\frac{E_{01} - kh'}{E_{01} - kh}\right)}{ak} - (h-h') \right]^n, \quad (1)$$

где h' , h – глубины генерации и регистрации соответственно, λ_0 , a , E_{01} , k – коэффициенты аппроксимации, n – число соударений, E_0 – первоначальная энергия первичной частицы. Для вычисления КВФ используется следующая удобная для расчета модернизированная формула:

$$\psi_n(h', h, E_0) = \exp\left[-\ln(n!) - n * \ln(\lambda_0) - \frac{1}{\lambda_0 ak} \ln\left(\frac{E_{01} - kh'}{E_{01} - kh}\right) + \frac{h-h'}{\lambda_0} + n * \ln\left(\frac{\ln\left(\frac{E_{01} - kh'}{E_{01} - kh}\right)}{ak} - (h-h')\right) \right]. \quad (2)$$

В результате подбора аппроксимационных кривых рассчитаны аппроксимационные параметры, полученные с использованием метода наименьших квадратов, которые представлены в таблицах 1, 2. Из этих таблиц видно, что значения теоретических корреляционных отношений η , хорошо согласуются с расчетами.

Таблица 1 – Коэффициенты аппроксимации для бора в железе

$E_0, (\text{кэВ})$	$\sigma_0 \times 10^7$	a	E_{01}	k	η
1000	0,27495	0,27887	0,68845	748,65	0,99998
800	0,33763	0,22899	0,66778	853,74	0,9992
500	0,36036	0,22418	0,66648	1212,67	0,99998
300	0,44018	0,18769	0,66026	1781,66	0,99999

Таблица 2 – Аппроксимационные параметры для хрома в железе

E_0 , кэВ	$\sigma_0 \cdot 10^9$	a	E_{01}	k	η
1000	0.2957	0.26076	0.74322	1936.07	0.99772
800	0.32878	0.23495	0.72058	2342.40	0.99769
500	0.39696	0.19663	0.69374	3650.25	0.99733
200	0.65247	0.12518	0.65007	8878.52	0.99757
100	0.96542	0.09399	0.63361	17336.05	0.99763

Результаты расчетов показывают, что КВФ в зависимости от h и от n имеют следующее поведение: возрастают, достигая максимума, затем убывают. На рисунках 1, 2 представлены зависимости КВФ для алюминия в железе от числа взаимодействий и для кремния в железе от глубины проникновения.

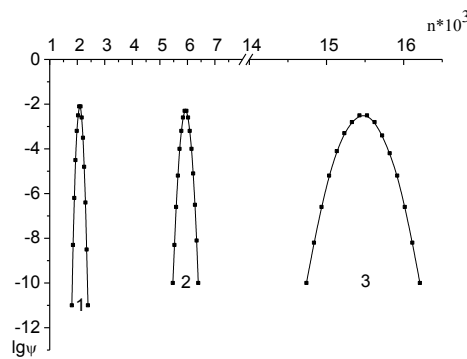


Рисунок 1 – Зависимость КВФ для алюминия в железе от числа взаимодействий при $E_0 = 500$ кэВ и $h = 0,1 \cdot 10^{-3}; 0,2 \cdot 10^{-3}; 0,3 \cdot 10^{-3}$ (см) (1-3)

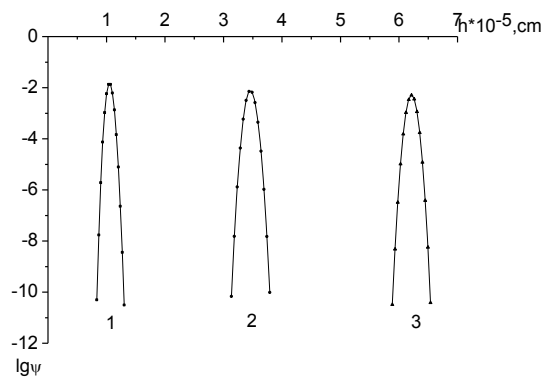


Рисунок 2 – Зависимость КВФ для кремния в железе от h при $E_0 = 200$ кэВ при $h/\lambda = 715, 2714, 5949$ (1-3)

Концентрация радиационных дефектов при ионном облучении рассчитывалась по следующей формуле [1]:

$$C_k(E_0, h) = \frac{E_d (E_{2 \max} - E_c)}{E_c (E_{2 \max} - E_d)} \sum_{n=n_0}^{n_1} \int_{h-k\lambda_2}^h \psi_n(h') \exp\left(-\frac{h-h'}{\lambda_2}\right) \frac{dh'}{\lambda_1(h')\lambda_2}, \quad (3)$$

где E_d – пороговая энергия смещения, E_c – энергия первично-выбитого атома (ПВА), при которой количество смещенных атомов равняется числу атомов N_d , находящихся в зоне спонтанной рекомбинации, E_{2max} – максимально возможная энергия, приобретенная атомом, $\psi_n(h')$ – каскадно-вероятностная функция в модифицированном виде, $\lambda_1(h')$ и λ_2 – пробег смещения ион- и атом-атомных смещений. Результаты расчетов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Границы области определения концентрации радиационных дефектов для алюминия в железе $E_c = 50, 100, 200$ кэВ при $E_0 = 1000$ кэВ

$h \cdot 10^{-4}, \text{см}$	C_k	$E_0, \text{кэВ}$	n_0	n_1
0,1	1252	1000	0	15
	588			
	256			
0,6	1705	900	79	255
	795			
	340			
1,2	2265	800	264	542
	1046			
	436			
1,8	2985	700	556	927
	1360			
	548			
2,4	3923	600	975	1450
	1756			
	672			
3,0	5192	500	1578	2138
	2263			
	798			
3,7	7067	400	2472	3169
	2948			
	888			
4,1	8332	350	3069	3841
	3357			
	870			
4,4	9901	300	3802	4652
	3792			
	737			
4,6	10704	280	4168	5063
	3987			
	629			
4,7	11520	260	4546	5474
	3987			
	460			
4,9	12506	240	4993	5969
	4310			
	212			
5,0	13608	220	5495	6509
	4431			

	0			
5,2	14711	200	6018	7088
	4431			
	0			
5,3	16050	180	6652	7780
	4316			
	0			
5,5	17499	160	7385	8578
	3922			
	0			
5,6	18990	140	8238	9496
	2995			
	0			
5,8	20027	120	9194	10524
	986			
	0			
5,9	20441	100	10434	11849
	0			
	0			
6,0	17573	80	11906	13359
	0			
	0			
6,1	13215	70	12800	14314
	0			
	0			
6,2	4336	60	13854	15432
	0			
	0			
6,3	0	50	15125	16780
	0			
	0			

Заключение

Получены закономерности поведения концентрации радиационных дефектов в зависимости от различных факторов. Для легких налетающих частиц кривые возрастают, достигая максимума, затем убывают до нуля. При значениях пороговой энергии $E_c = 50$ кэВ в профилях появляется максимум, что говорит о локализации каскадных областей на небольшой глубине. С увеличением атомного веса налетающей частицы значение функции в точке максимума увеличивается и, следовательно, кривые проходят выше, в то время как значения глубин уменьшаются, то есть образуется большое скопление вакансионных кластеров в приповерхностной области. С увеличением первоначальной энергии частицы область повреждения смещается в глубину материала. При одинаковых E_0 и E_c для более тяжелых частиц на единицу пути движения иона образуется больше областей. При энергиях налетающей частицы $E_0=100$ КэВ максимум функции находится у поверхности мишени, причем значение ее мало и быстро обращается в ноль, следовательно образуется очень малая поврежденная область, которая лежит в пределах 10–100 нм.

1. Боос, А.А.Купчишин, А.И.Купчишин, Е.В. Шмыгалев, Т.А.Шмыгалева. Каскадно-вероятностный метод, решение радиационно-физических задач, уравнений Больцмана. Связь с цепями Маркова. Монография. Алматы.: КазНПУ им. Абая, НИИ НХТ и М КазНУ им. аль-Фараби. 2015 г. – 388 с.

О НЕКОТОРЫХ МОДЕЛЯХ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.И. Купчишин^{1,2}, Б.Г.Таипова², А.А. Купчишин²,
Н.А. Воронова², В.И. Кирдяшкин²

¹ – *Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

² – *Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан*

Введение. Современная техника ставит новые задачи по улучшению комплекса технологических и эксплуатационных свойств материалов. Решением является получение композиционных материалов (КМ) [1 – 3]. Основной акцент при этом направлен на прочность материала, изменение в широких пределах физико-механических, химических, оптических свойств и т. д. Значительное внимание уделяют на композиционную модификацию свойств материала, т.е. выбор термопластичные матрицы [3,4]. Как известно, физико-механические свойства материала в значительной степени определяются количеством содержащихся в нем дефектов и вероятностью протекания различных перестроек с их участием. Деформация твердого тела при воздействии на него различными нагрузками (механические, тепловые, электрические, облучение и т.д.), приводит к электронно-стимулированным процессам, вызывая внутренние (локальные и протяженные) напряжения. В общем случае при длительной эксплуатации и больших механических и тепловых нагрузках в твердых телах происходят довольно сложные процессы например в полимерах наблюдается удлинение, соизмеримое с длиной образца и даже превышает его. До настоящего времени еще не создана общая теория, описывающая закономерности и механизмы происходящих процессов в полимерах под действием ионизирующего излучения. Изучение изменения физико-механических характеристик полимерных композитов при воздействии высокоэнергетических частиц, вызывающих существенные преобразования в структуре, имеет научный и практический интерес[5]. В данной работе изучено влияние различных наполнителей на физико-механические свойства ряда композиционных пленок и предложены модели разрушения.

Методика эксперимента и материалы

Образцы изготавливались методом механического смешения на основе полиимидного лака и растворов с различными концентрациями второго компонента. Вторым компонентом использовались полиэтилентерефталат (ПЭТФ, лавсан), поликарбонат (ПКАР) и монтмориллонит (ММ). Предварительно композиционные материалы были облучены, затем подверглись механическим испытаниям. Исследуемые образцы облучали на электронном линейном ускорителе типа ЭЛУ-6 на воздухе при 25 °С с энергией 4 МэВ. Средняя плотность тока пучка составляла на образце 0,5 мкА/см². Длительность импульсов соответствовала 5 мкс с частотой их повторения 200 Гц. Доза облучения рассчитывалась по стандартной методике. Поглощенная доза составляла 250 кГр.

Исследования деформационно-прочностных характеристик данных материалов осуществлялись методом механических испытаний на растяжение на разрывной машине типа РМУ-0,05-1 со скоростью раздвижения зажимов $36,09 \pm 0,05$ мм/мин. Перемещение захвата связанного с измерителем не превышало 0,1 мм. Одноосное растяжение измерялось при постоянной нагрузке и температуре (20 ± 2) °С, относительной влажности воздуха (45 ± 5) %. Компьютеризованная установка имела соответствующее программное обеспечение в виде стандартного Windows – приложения. Изменялась зависимость относительного удлинения ϵ от напряжения σ (вплоть до предела прочности материала). Рабочая область образцов в виде пленок составляла 50 мм (длина), 5 мм (ширина). Толщины материалов были равны: у полиимида – 35 мкм, у композитных материалов – $(70 \div 140)$ мкм.

Основные результаты. Установлено, что введение наполнителя ПЭТФ 5 мас.% приводит к улучшению механических свойств материала. Для композитов с ММ-наполнителем и поликарбонатом наблюдается уменьшение прочности и повышение пластичности по сравнению с чистым полиимидом. В образцах с концентрацией 0,5 мас.% полиэтилентерефталата увеличивается прочность материала на 37 %; дальнейшее увеличение концентрации (до 5 мас.%) не вызывает существенных изменений прочности, но приводит к монотонному росту относительного удлинения в 6,7 раз в сравнении с чистым полиимидом. Изменение прочностных и пластических свойств композитного материала на основе монтмориллонита связано с тем, что в наполнителе содержится межслоевая вода. По технологии приготовления КМ осуществляется перемешивание полиимида с монтмориллонитом при 170 °С, что способствует выделению радикала -НОН- из наполнителя в матрицу, который не успевает полностью прореагировать с макромолекулами полиимида. В итоге в матрице накапливается вода и вызывает деструкцию. Изменения, связанные с введением поликарбоната, определяются особенностью сетчатой матрицы полиимида с одной стороны и с другой – с высокой жесткостью цепи поликарбонатов. Улучшение механических свойств композитных материалов с наполнителем из ПЭТФ связано с тем, что происходит структурирование цепей полиимида пластичным каркасом полиэтилентерефталата.

Воздействие электронного облучения дозой 250 кГр вызывает возрастание пластичности и уменьшение прочности для ММ от исходного необлученного полиимида. Для композиции с 5 масс.% ПЭТФ электронное облучение приводит к росту пластичности в 3,8 раз и увеличению прочности на 36 %. Полученные данные показывают, что в ПКМ образцах в результате радиационного воздействия характер взаимодействия структуры матрицы с наполнителем и между продуктами реакций меняется. Электронное облучение композитного материала с наполнителем из монтмориллонита вызывает ионизацию межслоевой воды, содержащуюся в структуре ММ, и ее взаимодействием с радикалами полиимида, приводящей к гидролитической деструкции. Также облучение приводит к выделению воды из самой матрицы полиимида. Ионизированная вода вступает во взаимодействие с выделенными радикалами -НОН- из полиимида, образуя скопления воды в матрице. Данный процесс также приводит к деструкции полиимида и, как следствие, – к ухудшению механических свойств КМ. С увеличением содержания ПЭТФ структура конечной пленки становится более пористой с размером пор до 40 нм. Воздействие электронного облучения приводит к преобладанию процессов сшивания, что приводит к структурированию цепей полиимида с каркасом полиэтилентерефталата. Это улучшает механические свойства композитного материала. Для описания физико-механических свойств нами предложены модели катастрофического разрушения материала[6].

С точки зрения физического смысла наиболее корректным является установление зависимости не σ от ε , а ε от σ , поскольку функцией процесса является деформация, а аргументом – напряжение. Зависимость σ от ε не имеет физического смысла.

Предложены следующие модели разрушения:

$$\sigma = \sigma_0 \ln(\varepsilon + 1), \quad (1)$$

причем σ_0 – это величина напряжения, при котором $\varepsilon + 1$ увеличивается e -раз.

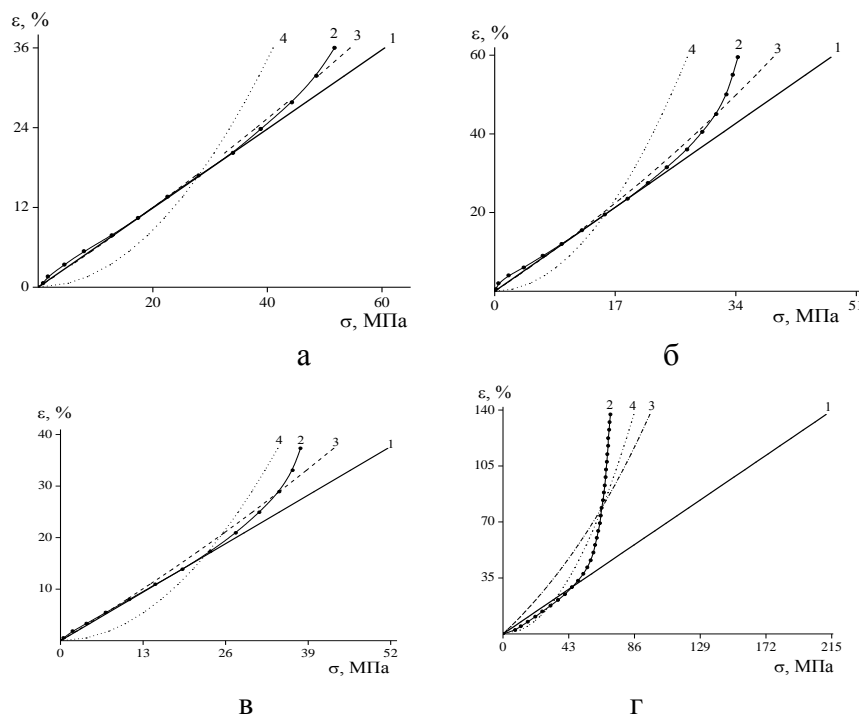
Экспоненциально-квадратичная

$$\varepsilon = \exp\left(\frac{\sigma^2}{E_1^2}\right) - 1, \quad (2)$$

параболическая:

$$\varepsilon = \frac{\sigma^2}{E_2^2}. \quad (3)$$

На рисунке 1 представлены экспериментальные и расчетные зависимости ε от σ для различных моделей и композитов. Как показывают расчеты зависимости ε от σ как для необлученных, так и для облученных композитных материалов, произведенные по различным формулам для разных концентраций второго компонента, лучше всего экспериментальные данные описывает экспоненциальная модель.



а – ПИ_{АВ}; б – ПИ_{АВ}+ 2 масс.% ПКАР; в – ПИ_{АВ}+ 1 масс.% ММ облученные (D = 250 кГр); г – ПИ_{АВ}+ 5 масс.% ПЭТФ облученные (D = 250 кГр)

1 – закон Гука, 2 – эксперимент, 3 – экспоненциальная модель; 4 – параболическая модель

Рисунок 1 – Зависимости относительного удлинения от напряжения для композитных материалов

Выводы.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

Изучение влияния наполнителей позволяет создать материалы с заданными свойствами. Концентрация наполнителя и его класс, особенности их внутреннего строения и технология синтеза определяют особенности физико-механических свойств получаемых материалов. Предложены различные модели при одноосном нагружении материалов. Наилучшее согласие с экспериментом дает экспоненциальная модель.

1. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов /учебное пособие. – М., 2010. – 98 с.
2. Панова Л.Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов: учеб. пособие. – Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2010. – 68 с.
3. Кудайкулова С.К., Исаков Р.М., Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Abadie.M., Жубанов Б.А. и др. Полимеры специального назначения. – Алматы, 2006. – 310 с.
4. Кудашев С. В., Урманцев У. Р., Селезнева Г. В., Рахимова Н. А., Желтобрюхов В. Ф. Поверхностная модификация гранул полиэтилентерефталата фторсодержащими уретанами// Журнал прикладной химии. – 2012. – Т.85, №11. – С. 1860 – 1866.

5. Комаров Ф.Ф., Таипова Б.Г., Купчишин А.И., Мурадов А.Д.// Перспективные материалы. – 2013. – № 4. – С. 53 – 58.
6. Купчишин А.И., Таипова Б.Г., Купчишин А.А., Кожамкулов Б.А.// Механика композитных материалов. – 2015. – Т. 51, № 1. – С.159 – 164.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНОГО КОМПОЗИТА

А.И. Купчишин^{1,2}, Б.Г.Таипова², М. Н. Ниязов²

¹*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

²*Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан*

Преимущество композиционных материалов является возможность получения многослойных композитов с различными свойствами слоев для обеспечения заданных потребительских свойств изделия. Сочетание комбинаций соединения слоев композиционного материала (КМ) позволят получать композиционные материалы с комплексом заданных свойств – высокопрочные и электропроводные, термостойкие и экологически чистые и т.д. [1,2]. Из-за термодинамической несовместимости полимеров для подавления фазового разделения было предложено несколько подходов: включение гибких боковых групп в жесткоцепную молекулу; повышение энтропии смешения за счет использования в смесях близких по химической структуре компонентов; создание материалов, в которых жесткие сегменты и гибкая матрица химически связаны [3,4]. Пути управления микрогетерогенностью таких полимеров позволяют получать их с заданной блочной или статистической структурой. Особый интерес представляют работы, связанные с модификацией полиимидов органоинералами, например монтмориллонитом [5]. При этом повышаются стойкость к растворителям и температура стеклования, коэффициент термического расширения становится меньше. Новые перспективы создания металлических покрытий с высокой адгезией открываются в связи с возможностями химической металлизации. Для получения полиимида со специфическими свойствами используют химическое осаждение тонких пленок серебра островковой природы на модифицированной щелочью поверхности ароматического полиимида. К классическим методам металлизации относятся вакуумное напыление, и электролитическое осаждение в зависимости от класса полимера требуют особых условий физической либо химической модификации поверхности [6 – 8].

Известно, что механические и другие свойства полимеров непосредственно связаны с их структурными особенностями, поэтому прочность полимера зависит от химического строения, структуры, длины макромолекул [6]. Существуют три подхода к проблеме прочности материалов и изделий из них: механический, термодинамический и кинетический. Механический подход используется как основа различных инженерных теорий, а термодинамический и кинетический позволяют более глубоко понять неоднозначность природы разрушения полимеров [7]. Деформируемость материалов – одна из важнейших характеристик, по которой и оценивают их основные технологические и эксплуатационные свойства [8].

Так как большинство полимеров представляет собой сложные образования с различной степенью упорядоченности отрезков макромолекулярных цепей, для полиимидов основу представляют имидные группы ароматического ряда. К внешним факторам, влияющим на кинетическую подвижность макромолекулы и ее частей, относятся способ приготовления полимера, химическая структура его макромолекул и молекулярная масса, образование дефектов, их флуктуации и время жизни. В совокупности это определяет физико-химические свойства полимеров и, соответственно, область их применения.

В целях пополнения информационной базы физико-механических и других характеристик необходимых для обоснования использования тех или иных материалов в формировании новой структуры слоистых композитов возникает потребность в исследовании их прочностных свойств.

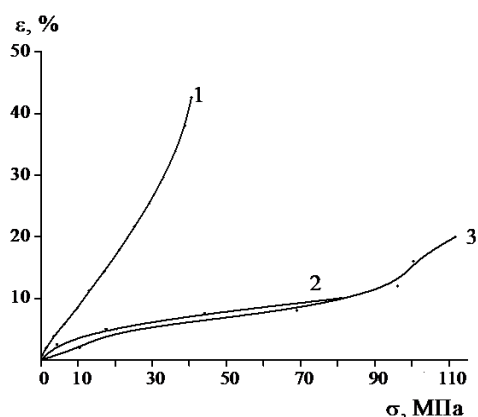
Методика эксперимента.

В качестве объекта исследования выбран композитный материал на основе полиимида (ПИ) с различной концентрацией наполнителя монтмориллонит (ММ) с односторонней металлизацией. Образцы были получены методом механического смешения, а затем производилась металлизация методом химического травления металла. Образцы для проведения данных исследований имели прямоугольную форму исходной длины 70 мм (длина рабочей части 50 мм), шириной 5 мм. Толщина образцов композитных пленок без наполнителя монтмориллонит с односторонней металлизацией составляла 60 – 65 мкм, а с концентрацией монтмориллонита 0,1 – 0,5 мас.% – 105 и 135 мкм соответственно. Исследования деформационно-прочностных характеристик данных материалов осуществлялись методом механических испытаний на растяжение на разрывной машине РМУ-0,05-1, предназначенной для испытания образцов из проволоки, металлической ленты, резины и пластмасс. Образцы деформировались при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения. Полимерные пленки испытывались на растяжение по ГОСТ 14236-81 и по ГОСТ 11262-80. Испытания на растяжение проводились при температуре (20 ± 2) °С, относительной влажности воздуха (45 ± 5) % и скорости раздвижения захватов пленки 100 мм/мин. Перемещение захвата, связанного с измерителем не превышало 0,1 мм.

Обсуждение результатов.

Как было исследовано ранее, для композитов с ММ-наполнителем наблюдается уменьшение прочности и повышение пластичности по сравнению с чистым полиимидом [9,10]. На рисунке 1 представлены зависимости ϵ от σ для необлученных композитов. Как видно из рисунка, введение второго компонента ММ и односторонняя металлизация приводят к увеличению прочности материала, но уменьшают ее пластичность.

Введение концентрации 0,1 мас. % ММ и односторонняя металлизация ведут к увеличению прочности материала на 56 %; а дальнейшее увеличение концентрации ММ (до 0,5 мас. %) – на 38 %. Отметим, что относительное удлинение уменьшается на 50 % в сравнении с чистым полиимидом и в 2 раза в сравнении с композитом ММ без металлизации.



1 – ПИ_{АВ}+ 0,5 масс. % ММ; 2 – ПИ_{АВ} с односторонней металлизацией;
3 – ПИ_{АВ}+ 0,5 масс. % ММ с односторонней металлизацией

Рисунок 1 – Зависимости относительного удлинения от напряжения для композитных материалов

В наполнителе ММ содержится межслоевая вода, которая влияет на механические свойства материала. Изготовление КМ по технологии осуществляется путем перемешивание полиимида с монтмориллонитом при 170 °С, что способствует выделению радикала -НОН- из наполнителя в матрицу, который не успевает полностью прореагировать с макромолекулами полиимида. В итоге в матрице накапливается вода и вызывает деструкцию. Односторонняя металлизация композита с ММ наполнителем приводит к улучшению прочностных свойств, что связано с методом получения этих пленок – химического травления металла. Металлический слой образуется в результате формирования металлических частиц: вначале образуются на поверхности пленки небольшие кристаллы, которые растут за счет восстановления ионов серебра, диффундирующих на поверхность по системе пористых каналов. Морфология поверхностного слоя металлизированных образцов является наноструктурированной, но неоднородной по объему поверхностного слоя. Существует определенный градиент распределения металла по объему пленки с максимальным содержанием металла на внешнем слое, убывающим по глубине материала.

Выводы.

Исходя из вышеприведенных данных, можно сделать вывод о существенном влиянии наполнителя на физико-механические свойства полимерных композиций с наноструктурами на основе полиимида и монтмориллонита. Содержание 0,5 мас.% (ММ) ведет к росту пластичности и к уменьшению прочности у необлученных полимерных пленок.

Односторонняя металлизация композитного материала с наполнителем 0,5 мас.% ММ уменьшает относительное удлинение в 2 раза в сравнении с композитом ММ без металлизации, при этом наблюдается рост прочностных свойств до 50 %, что связано с особенностями структуры этих пленок и условиями химического травления.

1. Мухаметрахимов М.Х. Применение наноструктурных материалов для изготовления трехслойных композитов с различными структурами из листового титанового сплава ВТ6 // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2013. Т. 10. № 1. С. 82-86.
2. Мухаметрахимов М.Х. Механические свойства структурных композитов из титанового сплава ВТ6// *Вестник ТГУ*. – 2013. – Т.18, вып.4. – С. 1669-1670.
3. Носов В.В. Механика композиционных материалов. Лаб. работы и прак. занятия: уч. пособие. – 2 изд., перераб. и доп. – СПб: Лань, 2013. – 240 с.
4. Сорокин С.В., Терентьев А.В., Кротов Е.А. Введение в механику деформируемого твердого тела. – СПб: СПбГМТУ, 2014. – 128 с.
5. Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Fischer H.R., Антипов Е.М. Структура формирующихся на NA⁺-монтмориллоните слоев поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами// *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2005. – Т. 47, №9. – С. 1635 – 1651.
6. Головин Ю.И., Дуб С.Н., Иволгин В.И., Коренков В.В., Тюрин А.И. Кинетические особенности деформации твердых тел в нано- и микрообъемах // *Физика твердого тела*.- 2005. – Т.47, Вып.6. – С. 961 – 972.
7. Глебовский П.А., Петров Ю.В. Кинетическая трактовка структурно-временного критерия разрушения // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т.46, вып.6. – С. 1021 – 1029.
8. Zheng Hai Bin, Wang Zhi Yuan. Polyimides derived from novel unsymmetrical dianhydride // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33, №12. – P.4310 – 4312.
9. Комаров Ф.Ф., Таипова Б.Г., Купчишин А.И., Мурадов А.Д.// *Перспективные материалы*. – 2013. – № 4. – С. 53 – 58.
10. Купчишин А.И., Таипова Б.Г., Купчишин А.А., Кожамкулов Б.А.// *Механика композитных материалов*. – 2015. – Т. 51, № 1. – С.159 – 164.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОГРЕШНОСТИ ПРИ РАБОТЕ НА МОДЕРНИЗИРОВАННОЙ РАЗРЫВНОЙ УСТАНОВКЕ РУ-50 РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

А. И. Купчишин^{1,2}, М. Н. Ниязов¹

¹Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Достык, 13, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

Введение. В практике использования измерений очень важным показателем становится их точность, которая представляет собой ту степень близости итогов измерения к некоторому действительному значению, которая используется для качественного сравнения измерительных операций [1]. А в качестве количественной оценки, как правило, используется погрешность измерений. Причем чем погрешность меньше, тем считается выше точность [2]. Процесс оценки погрешности измерений считается одним из важнейших мероприятий в вопросе обеспечения единства измерений. Естественно, что факторов, оказывающих влияние на точность измерения, существует огромное множество. Следовательно, любая классификация погрешностей измерения достаточно условна, поскольку нередко в зависимости от условий измерительного процесса погрешности могут проявляться в различных группах [3]. Кроме того, по признаку зависимости от характера проявления, причин возникновения и возможностей устранения погрешности измерений могут быть составляющими. При этом различают следующие составляющие погрешности: систематические и случайные. Систематическая составляющая остается постоянной или меняется при следующих измерениях того же самого параметра. Случайная составляющая изменяется при повторных измерениях того же самого параметра случайным образом. Обе составляющие погрешности измерения (и случайная, и систематическая) проявляются одновременно [4].

Методическая составляющая погрешности определяется несовершенством метода измерения, приемами использования СИ, некорректностью расчетных формул и округления результатов. Инструментальная составляющая появляется из-за собственной погрешности СИ, определяемой классом точности, влиянием СИ на итог и разрешающей способности СИ. Есть также такое понятие, как «грубые погрешности или промахи», которые могут появляться из-за ошибочных действий оператора, неисправности СИ или непредвиденных изменений ситуации измерений. Такие погрешности, как правило, обнаруживаются в процессе рассмотрения результатов измерений с помощью специальных критериев. Важным элементом данной классификации является профилактика погрешности, понимаемая как наиболее рациональный способ снижения погрешности, заключается в устранении влияния какого-либо фактора [5 – 7].

Для того чтобы проводить эксперименты на механические испытания полимеров и композитов нами была модернизирована разрывная машина РУ-50. Погрешность проведенных опытов на установке не должна превышать 5%. Целью данной работы является более точное определение погрешности различными методами.

Методика расчетов и обсуждение результатов

Первый метод для определения погрешности это среднеквадратичное отклонение. Среднее квадратичное отклонение — это квадратный корень из среднего арифметического всех квадратов разностей между данными величинами и их средним арифметическим. Среднее квадратичное отклонение принято обозначать греческой буквой σ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{(a_1 - a)^2 + (a_2 - a)^2 + \dots + (a_n - a)^2}{n(n-1)}}$$

Здесь:

$$a = \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_n}{n}$$

В таблице 1 показаны значения среднеквадратичного отклонения для относительных удлинений тринадцати идентичных образцов полиэтилентерефталатовой пленки.

Таблица 1 – значения среднеквадратичных отклонений на разных участках удлинения

ε, %	40	80	120	160	200	240	280	320	360
σ	1,0028	1,0008	1,0027	1,002	1,0011	1,002	1,003	1,0024	1
a	18,87	18,59	18,31	18,17	18,55	18,17	18,51	18,33	18,22

Из таблицы 1 видно, что отклонение не превышает пяти процентов, чего нам и требовалось добиться. Для наглядного сравнения все тринадцать графиков зависимости деформации от напряжения были показаны на одной координатной плоскости на рисунке 1.

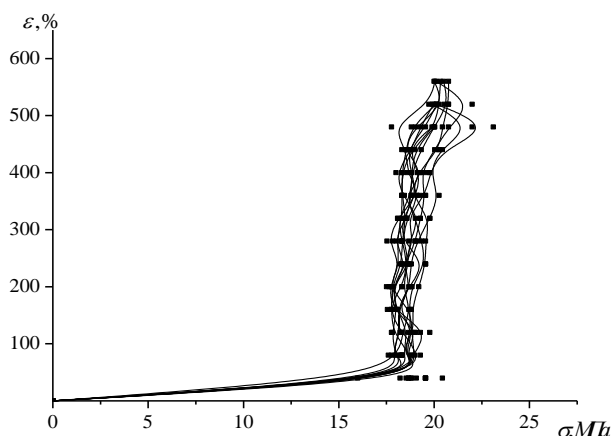


Рисунок 1 – Зависимость деформации от механического напряжения для тринадцати образцов полиэтилентерефталата

Вторым методом определения погрешности является механическое испытание пленок одного рода вещества, но различных пермеаметров. Как известно, предел прочности и максимальное относительное удлинение не зависят от параметров материала, а только от структуры и состава. Проведены опыты с политетрафторэтиленом при разной ширине образца. Полученные результаты занесены в таблицы и показаны на графиках зависимости деформации от механического напряжения.

При проведении опытов было обнаружено, что легче работать с образцами более широкими (рисунок 3), так как параметры значения силы больше. Образец стандартного размера так же как пленка размерами в два раза шире, уменьшили свою толщину на 25 мкм. А пленка шириной 1,5 см после разрыва стала иметь толщину 85 мкм, и образец шириной 2 см уменьшился в толщине на 10 мкм.

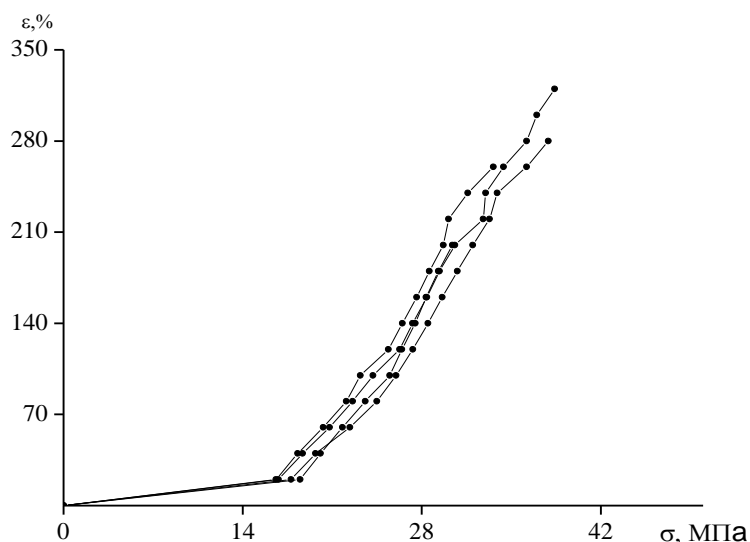


Рисунок 2 – Сопоставление зависимости деформации от механического напряжения для четырех Экспериментов

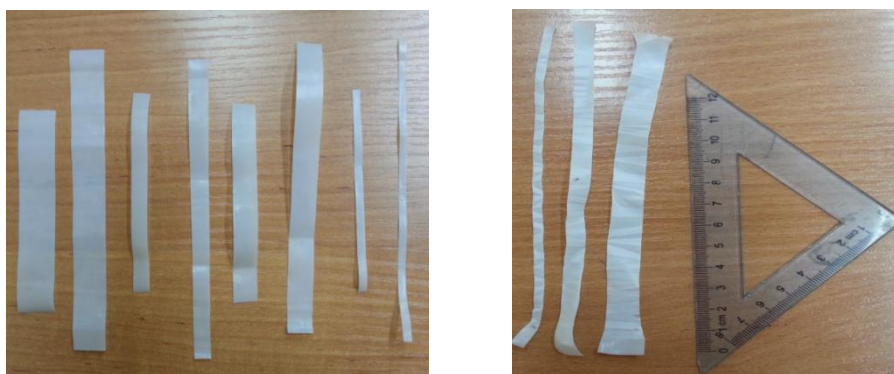


Рисунок 3 – Фото образцов неoblученного политетрафторэтилена различной толщины и длины до и после испытания на растяжение

Выводы

1. Проведены экспериментальные исследования зависимости деформации от напряжения на модернизированной разрывной установке РУ-50. Построены графики зависимости относительного удлинения от напряжения.

2. Рассчитана погрешность двумя способами. В обоих случаях погрешность не превышает пяти процентов. То есть установка отвечает всем требованиям и готова к использованию.

1. Метрология и электрорадиоизмерения в телекоммуникационных системах: Учебник для вузов / В. И. Нефёдов, В. И. Хахин, Е. В. Федорова и др.; Под ред. В. И. Нефёдова. – М.: Высш. шк., 2001. Я – 383 с.
2. Кончаловский В. Ю. Цифровые измерительные устройства: Учеб. пособие для вузов. М.: Энергоатомиздат, 1985. – 304 с.
3. Задачи и примеры расчётов по электроизмерительной технике: Учеб. пособие для вузов / Р. М. Демидова – Панферова И., В. Н. Малиновский, Ю. С. Солодов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 192 с.
4. Стрелков С. П. Механика / С. П. Стрелков / Наука, 1975. – 559 с.
5. Polyamic acids and polyimides. Synthesis, transformations and structure / Ed. by M. I. Bessonov, V. A. Zubkov. London-Tokyo: CRC Press, 1993. – 373p.

6. Пак В.М. Успехи в создании и применении композиционных материалов на основе полимерной пленки для изоляции вращающихся электрических машин // Электротехника. 2001. – № 6. – С. 15 – 21.
7. Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В., Котон М. М. Роль стабильной мезаморфной структуры в формировании свойств ароматических полиимидов // Синтез, структура и свойства полимеров / ИВС АН СССР. – Л.: Наука, 1989. – С. 36 – 48.

ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА БИОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОЗЕРА СОРБУЛАК

О.В. Есырев¹, А.А. Купчишин², А.И. Купчишин^{1,2*}, Н.А. Воронова²

¹*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

²*Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан*

Введение. Для серьезной охраны окружающей среды необходимо вести постоянный биотехнологический мониторинг флоры, к которым относятся и биоматериалы. В окружающей среде наиболее подверженными антропогенными изменениям являются растения, например осока, камыш и др. Ярким примером этого является токсические загрязнения, представляющие опасную угрозу современности. Проблемы механизмов загрязнения водоемов, влияние токсических веществ на их флору и фауну, очистка водных объектов от загрязнителей являются на сегодняшний день актуальными. Пристальное исследовательское внимание к данным проблемам сосредоточено на загрязненных объектах. Сточные воды, подвергшиеся специальной очистке в системах очистных сооружений, далее собираются в так называемых озерах-накопителях. Изучение вопросов экологии водоемов-накопителей крайне редки. В силу этого проблемы экологии водных сред регионов расположение систем очистки сточных вод требуют незамедлительного решения, поскольку являясь частью внешней среды целых областей, определяют в большой степени благополучие их населения [1 – 4].

Среди важнейших загрязняющих водоемы веществ приоритетными при экологическом и гидробиологическом мониторинге считаются тяжелые металлы (ТМ). Многие тяжелые металлы обладают биологической активностью, не подвергаются трансформации в организме гидробионтов, медленно покидают биологический цикл. Тяжелые металлы сорбируются клеточными стенками и накапливаются внутри клеток микроорганизмов-бактерий, мицелиальных грибов, дрожжей, водорослей. Сорбционная способность их по большинству ТМ сравнительно высока. В силу этого данные организмы могут, рассматривается как эффективные дешевые сорбенты для очистки вод от загрязнений. Осока, камыш, различные водоросли являются наиболее перспективными представителями для индикации изменений среды вследствие увеличения концентрации биогенных элементов. Высшие водные растения (макрофиты) в процессе роста и развития поглощают, концентрируют и переводят в хелатные формы химические элементы и тем самым снижают концентрацию токсичных металлов в водоеме и улучшают качество воды. Постоянным должно быть внимание к поиску физических факторов, воздействие которых должно сопровождаться улучшением качества воды.

Методика эксперимента

Отбор проб (осоки и камыша) для исследования проведен в местах рядом с первой плотиной Сорбулака. Для сравнения взяты пробы этих же, но экологически чистых материалов, вдали от населенных пунктов. Облучение производилось высокоэнергетическими электронами с энергией 2 МэВ до интегральной дозы $3 \cdot 10^5$ Гр. Большая доза облучения взята для выявления реакции растительных объектов на облучение. Увеличение приведено на каждом рисунке в отдельности. Для изучения

структуры проведены оптико-микроскопические исследования незагрязненных и загрязненных образцов проб биоматериалов на отражение и просвет. Измерения проводилось на автоматизированном цифровом микроскопе (АЦМ) LeicaDM 6000 M. Этот микроскоп представляет собой прецизионную хорошо выполненную систему для исследовательских целей с очень высокоразрешающими цифровыми камерами и программным обеспечением для анализа и сохранения изображений. Используется подбор разного цвета изображения (для обнаружения мелких или тонких элементов образца по контрасту). Исследования анатомического строения листьев джигиды нами проводилось согласно методическим указаниям Прозиной М.Н. [5]. Изготавливались поверхностные и давленные препараты, поперечные срезы. При этом осветление препаратов проводили глицерином, а микрофотографии сделаны на микроскопе МС-300 (увеличение $\times 63$). Изготовлено большое количество временных препаратов. Для количественного анализа выполнено измерение морфометрических показателей с помощью окуляр-микрометра МОВ-1-15 (при объективе $\times 9$, увеличении $\times 10,7$).

Экспериментальные исследования

Получено, что на загрязненных образцах четко проявляются изменения морфологии объектов. Обнаружено огромное количество темных пятен. На незагрязненных образцах стеблей осоки наблюдается структурирование материала, а на загрязненных и облученных – размытие его структуры. Выявлено, что в загрязненных и облученных образцах осоки наблюдается большее количество розеток, чем в незагрязненных. Облучение приводит к более выраженной структурированности материала.

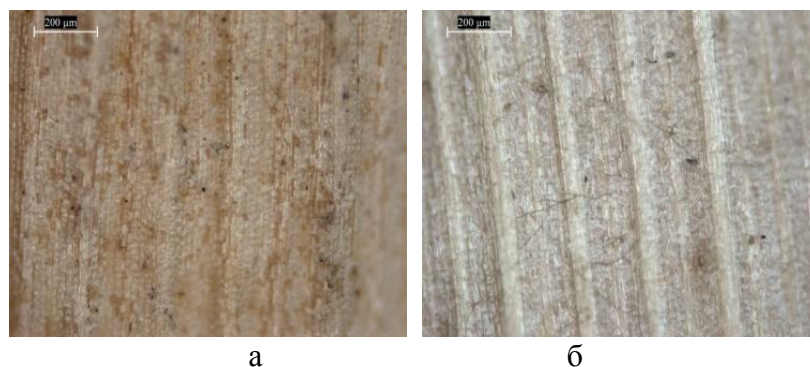
Анализ биометрии листа контрольного и загрязненного образцов осоки показал, что клетки эпидермиса осоки имеют таблитчатую форму, без каких-либо межклетников и содержат утолщенную наружную стенку, которая покрыта на поверхности кутикулой (с восковым налетом), живыми (контроль) и отмирающими (загрязненный образец) волосками (которые выполняют роль экрана для отражения части солнечных лучей). При этом среди основных однотипных клеток эпидермиса имеются высокоспециализированные элементы: это прежде всего замыкающие клетки устьиц; волоски (трихомы) – железистые и очень чувствительные, кроющие; гидатоды; моторные клетки и тому подобное. Так как сквозь имеющиеся поры и пектиновые тяжи в наружных стенках клеток эпидермиса, проникает вода, а также питательные вещества (внекорневая подкормка растений) эпидермис защищает все внутренние ткани растений от иссушения, а также механических повреждений, проникновения различной инфекции, а через систему устьиц он регулирует газообмен и транспирацию всего растения. В клетках эпидермиса загрязненного листа джигиды прослеживается накопление различных веществ: гликозидов, дубящих веществ, алкалоиды, а также тяжелых металлов, которые обладают фитонцидными свойствами. При этом железистые волоски образуют эфирные масла, смолы, слизи. Поскольку кроющие волоски синтезируют фитогормоны, ферменты, а также вещества, необходимые для нормальной деятельности растений, то их существование и функционирование является очень важным для всего организма в целом. Анализ по наличию в незагрязненных и в загрязненных образцах осоки тяжелых металлов показывает, что осока по-разному адсорбируют те или иные элементы среды, в частности и тяжелые металлы.



а – незагрязненной; б – загрязненной

Рисунок 1 – Оптические микрофотографии осоки

Наименьшая концентрация металлов наблюдается для кадмия (0,8 и 1,0 для незагрязненных и загрязненных материалов осоки соответственно), а наибольшая – для марганца (70 и 3800,0 мг/кг). Увеличение концентрации металлов наблюдается и по железу (648,0 и 720,0). Избирательная способность к адсорбированию тех или иных тяжелых металлов может быть с успехом применена для очистки различных водоемов от многих вредных элементов и соединений. Нами получено, что основными источниками поступления тяжелых металлов в водную среду Сорбулака являются промышленные и бытовые сточные воды, которые изначально содержат значительные концентрации металлов.



а – незагрязненной; б – загрязненной

Рисунок 2 – Оптические микрофотографии осоки облученной

Как известно, по абсолютному содержанию в растениях тяжелые металлы подразделяются на четыре группы: элементы повышенной концентрации (Sr, Mn, Fe, Zn), средней (Cu, Ni, Pb, Cr), низкой (Mo, Cd, Se, Co) и очень низкой (Hg). Для нашего случая в первом приближении эта закономерность подтверждается и для осоки (первая группа).

Выводы

1. Установлено, что на загрязненных образцах четко проявляются изменения морфологии объектов. Обнаружено огромное количество темных пятен. На незагрязненных образцах стеблей осоки наблюдается структурирование материала, а на загрязненных и облученных – размытие его структуры. Выявлено, что в загрязненных и облученных образцах осоки наблюдается большее количество розеток, чем в незагрязненных. Облучение приводит к более выраженной структурированности материала.

2. Анализ биометрии контрольного и загрязненного образцов осоки показывает очень сильное различие в структурных элементах для контрольных и загрязненных

материалов (эпидермис, проводящие пучки, паренхимные клетки и т.д.). На фоне зеленой матрицы четко прослеживаются темные пятна и полосы, связанные с наличием огромного количества тяжелых металлов.

1. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. – Л.: Гидрометеиздат, 1984.– 375с.
2. Тюменев, С.Д., Достай Ж.Д. Управление водоснабжением и водоотведением города Алматы/ Монография. Алматы: Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева. Монография. Институт географии, 2009. – 224. с
3. Есырев О.В., Купчишин А.И., Купчишин А.А. Ходарина Н.Н., Арюткин К.Н., Тюменев С. Исследование состава, структуры и активности материалов биосистемы антропогенного накопителя «Сорбулак»// Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Том 56, № 1/2. – С.122 – 126.
4. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: Металлургия, 1970. – 370 с.
5. Прозина М.Л. Ботаническая микротехника. – М., 1960. – 280с.

SYNTHESIS OF MICRO - AND NANODIAMONDS BY THE METHOD OF OXYGEN-ACETYLENE TORCH

B.Z. Mansurov¹, B.S. Medyanova^{1,2}, S.T. Sabitov^{1,2}, G. Partizan^{1,2}, A.B. Koshanova^{1,2}, M.E. Mansurova², B.T. Lesbayev^{1,2}

¹*The Institute of Combustion Problems, 050012, Bogenbay batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan*

²*Al-Farabi Kazakh National University, 050040, al-Farabi ave., 71, Almaty, Kazakhstan*

E-mail: mansurov_batyr@mail.ru

Abstract

The results of experiments on the synthesis of micro- and nano-diamonds by an oxy-acetylene torch on the surface of the pre-deposited copper thin films are presented in this article. The influence of thickness of a buffer copper film and the ratio of the concentrations of oxygen and acetylene on the structure of the deposited samples has been studied in the course of the conducted experiments. The studies by Raman scattering and scanning electron microscopy showed that the synthesis of micro- and nano-diamonds occurs under certain experimental conditions.

Keywords: micro- and nano-diamonds, oxy-acetylene torch, copper film, Raman scattering, scanning electron microscopy.

Introduction

In recent years, nanodiamonds are used in many scientific and technical areas due to unique set of physical, chemical and tribological properties. The high mobility of electrons, the field electron emission and magnetic properties allow to use them in electronics. Excellent tribological and mechanical properties of nanodiamonds formed the basis for the synthesis of hard coatings to create a wide variety of abrasive materials. Nanodiamond coatings are biocompatible material with human tissue and can provide improved adhesion and low wear of prosthesis. This wide range of possibilities of technological applications contributed to active search for new, more efficient and cost-effective methods for the synthesis and manufacture of diamond and diamond-like materials [1].

At present, some basic methods for the synthesis of nano- and microdiamonds, such as various kinds of physical and chemical vapor deposition (methods of crystallization from hydrogen-hydrocarbon mixtures activated by high-frequency and microwave discharges, DC plasma, thermally using an incandescent filament of refractory metal) are developed [1, 2]. In addition, the applied physical techniques: shock wave or detonation synthesis, crystallization at high pressures and temperatures, the method of magnetron sputtering are used [3, 4]. The simplest but efficient methods for producing carbon materials refers method oxy-acetylene torch, wherein the deposition occurs at atmospheric pressure, i.e. it does not require complex vacuum

and electronic equipment. This technique has several advantages compared to other methods such as high rate of synthesis, simplicity and low cost of the equipment [5, 6]. Furthermore, expensive precursors as well as high purity are not required for the synthesis.

This paper presents the results of studies of micro- and nanodiamonds obtained in the flame of oxy-acetylene torch on the surface of the copper film previously deposited on the silicon wafers by Raman scattering and scanning electron microscopy.

Experimental

Preparation and investigation of substrates

The monocrystalline silicon plates (analogue of brand KDB-20, manufacturer Sievert Wafer GmbH, Germany) 1×1 cm with orientation [100] and [111] were used as substrates and basis for copper films. The substrates were previously chemically cleaned. The treatment was carried out in a mixed solution of NH₄OH, H₂O₂ and distilled water at a volume ratio of 1:1:6.5, at a temperature of 20°C for 10 minutes, using sound waves with a frequency of 850 kHz, power 250 Watts. Further, washout in distilled water and drying were performed.

Copper films were deposited on substrates of polished silicon plates by DC magnetron sputtering in equipment VUP-5M. Sputtering was carried out in the flow of working gas Ar at a pressure of 10⁻² Torr. The flow rate of Ar was 6 cm³/min and it was controlled by the gas flow controller MCV-500SCCM. Experiments were conducted at a constant voltage on the anode target (740 V), the plasma current of 35 mA. The time of experiments was 30 and 60 minutes.

The obtained samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM) in the National nanotechnological laboratory of open type using a microscope Quanta 3D 200i.

Figure 1 shows a cross-sectional SEM image of a thin copper film on the silicon substrate grown for 30 and 60 minutes. SEM studies showed that the thickness of the copper films deposited on silicon wafer for 30 minutes is 437.2 nm, whereas thick layer with thickness of 524.6 nm is observed for deposition time of 60 minutes, regardless of Si orientation.

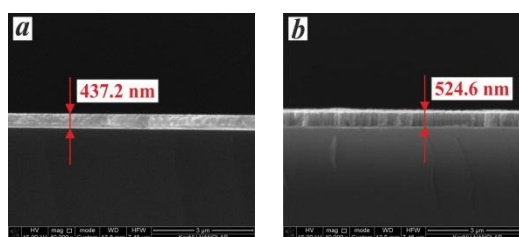


Figure 1 – Cross SEM image of thin copper film on a silicon substrate: *a* – 30 minutes, *b* – 60 minutes

Synthesis of micro- and nanodiamonds

Figure 2 presents the scheme of technological equipment for synthesis of carbon materials in the flame of oxy-acetylene torch.

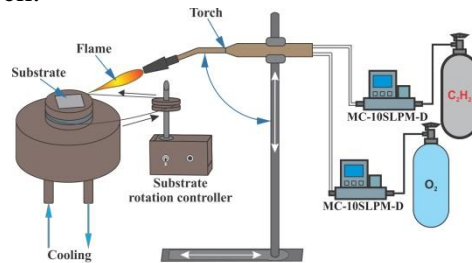


Figure 2 – The scheme of technological equipment

The construction of equipment allows to change the tilting angle of the torch nozzle to the substrate in the range from 0° to 90° and vertical distance between them. The ratio of concentrations C₂H₂:O₂ is controlled by the standard gas flow controllers MC-10SLPM-D (manufacturer "Alicat Scientific", USA). The rate of gas supply can be varied in the range of 0-10 liters/min. The diameter of the torch nozzle varies from 0.5 to 2.0 mm depending on the nozzle. The rotation of the substrate holder was provided for uniform distribution of the

deposited film. The rotation speed of the substrate is set by the controller.

A series of experiments in which the distance from the torch nozzle to the substrate ($h = 4$ mm) and the tilting angle of the flame front ($\alpha = 90^\circ$) was constant was carried out. The duration of deposition was changed from 15 to 60 minutes, the concentration ratio of oxygen and acetylene (O_2/C_2H_2) was varied from 0.85 to 0.95 in 0.01 increments.

The obtained samples were studied by SEM and Raman scattering (RS). Investigation of the samples was carried out in the National nanotechnological laboratory of open type using spectrometer NT-MDT NTegra Spectra (laser wavelength $\lambda = 473$ nm) and Quanta 3D 200i. The most interesting findings are presented below.

Results and discussion

Figure 3 shows the Raman spectra and SEM images of structures synthesized on Cu substrates deposited on Si with orientation [111] for 30 minutes. Raman spectra of the samples show characteristic peak of diamond (sp^3) in the area of 1335.4 cm^{-1} . The shift from the standard value to the $1334\text{-}1342\text{ cm}^{-1}$ may take place due to a compressive biaxial stress which occurs because of mismatch of thermal coefficient of expansion between the silicon substrate and the diamond film [7]. A peak corresponding to G group is at 1518.3 cm^{-1} in Figure 3a. G peak is observed in the range of 1511.9 and 1537.3 cm^{-1} for samples 3b and 3c. The additional peaks can be seen in the spectrum of third sample. The peak at 1406.4 cm^{-1} is a ν_3 mode of transpolyacetylene [8]. The group at 1270.4 cm^{-1} which corresponds to the phonon density of states of diamond can be observed in the case of very small particles [9]. SEM images show that the obtained carbon structures have distinct crystallographic faces. These data are in good agreement with the results of the study by Raman scattering.

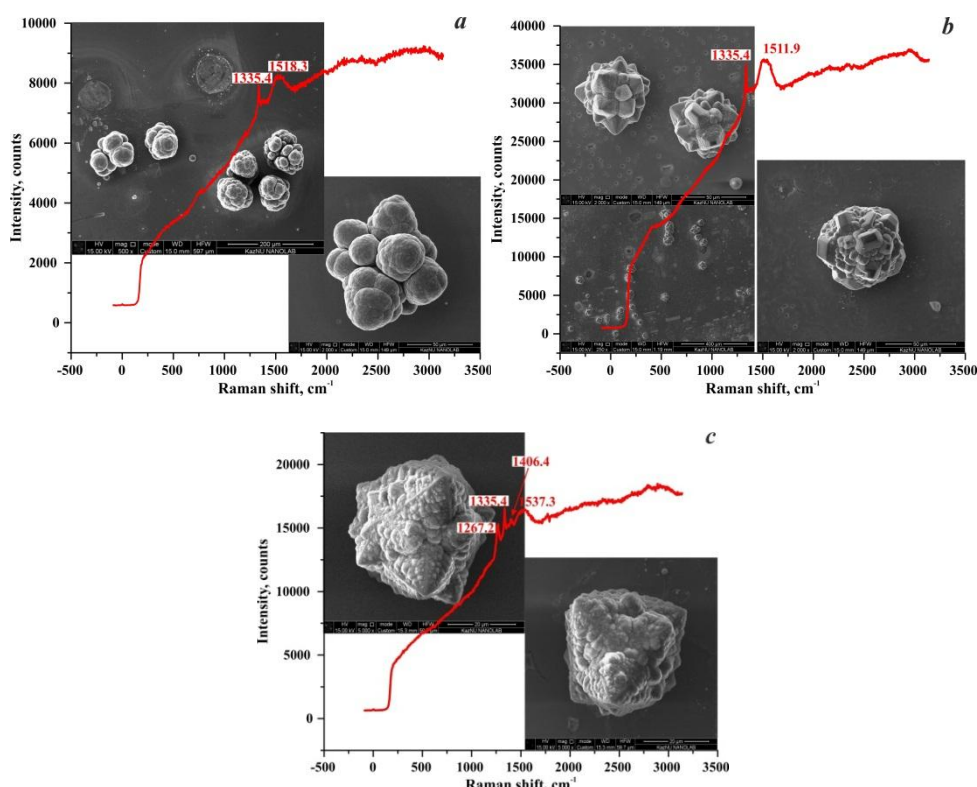


Figure 3 – Raman spectra and SEM images of carbon structures obtained on Cu (30 min) deposited on Si (111) for $h = 4$ mm: $a - C_{O_2}/C_{2H_2} = 0.93$, 30 min, $b - C_{O_2}/C_{2H_2} = 0.94$, 30 min, $c - C_{O_2}/C_{2H_2} = 0.94$, 45 min

Figure 4 shows the Raman spectra and SEM images of carbon structures obtained on Cu films grown on Si (100) for 60 minutes. All spectra showed peak at 1331.3 cm^{-1} , which is characteristic of the diamond phase. Location of G group shifted to lower frequencies over time. The second order group $2D$ can be noticed within $2788.1\text{-}2866.1\text{ cm}^{-1}$ in samples 4b-d. The presence of diamond microcrystals is confirmed by SEM images. It is obvious that the

smoothing of the crystallite faces (SEM images) and a reduction of the intensity of the diamond peak (Raman spectra) occur with an increase in the time of synthesis. This suggests that gradual graphitization of the structure takes place.

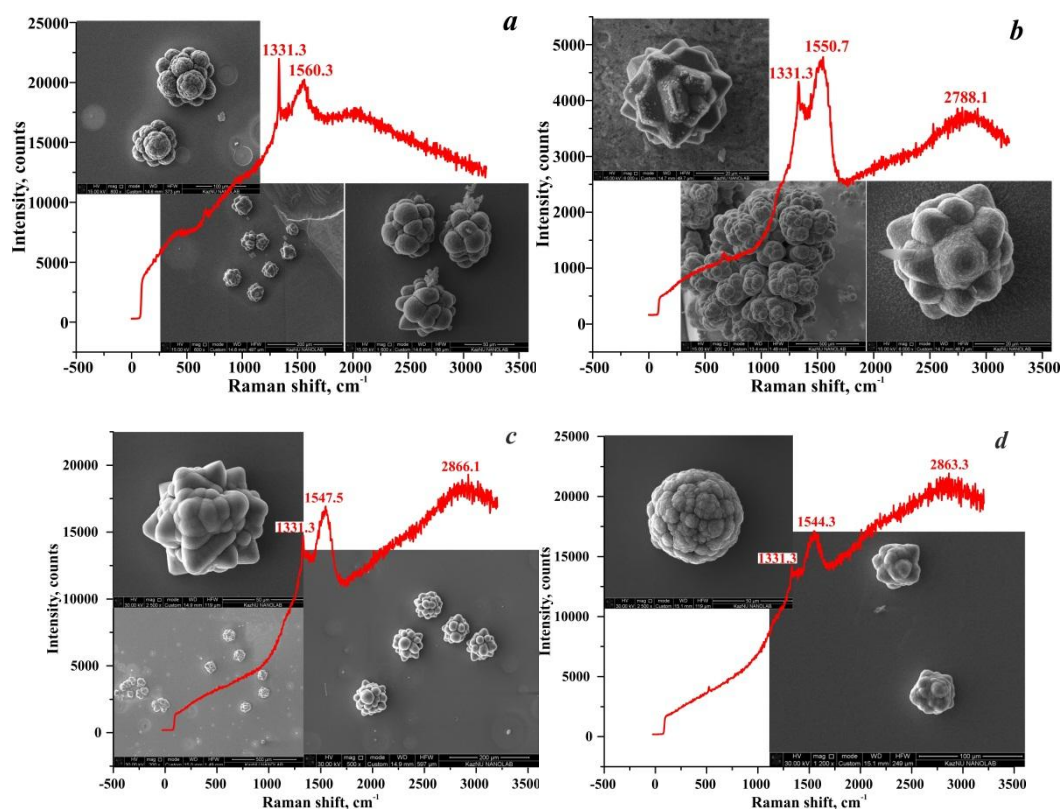


Figure 4 – Raman spectra and SEM images of carbon structures obtained on Cu (60 min) deposited on Si (100) for $C_{O_2/C_2H_2} = 0.94$, $h = 4$ mm: *a* – 15 min, *b* – 30 min, *c* – 45 min and *d* – 60 min

The results of investigations by RS and SEM show that the time of deposition of copper film and consequently its thickness mainly influence on the structure formation of diamond crystals. The shift of diamond peak is observed for films deposited for 30 minutes which may occur due to the presence of stress in the crystals. Whereas, the samples synthesized on the copper buffer layer with the thickness of 524.6 nm show the peak at 1331.3 cm^{-1} . In addition, it can be seen that in the second case the growth of diamond crystals is more massive, than the first.

Conclusion

In the course of the studies experiments on synthesis of carbon structures by the method of oxy-acetylene torch on copper films were carried out. According to the analysis by Raman spectroscopy and SEM the obtained samples have a diamond structure with well-defined crystal faces and edges.

Analysis of the results of experiments showed that the parameters rendering an important influence on the structure and morphology of the samples are:

- The time of deposition of copper film and its thickness, respectively;
- The orientation of silicon substrate;
- The concentration ratio of oxygen and acetylene.

Thus, the process parameters in which occurs the synthesis of micro- and nano-diamonds have been defined. The obtained results have a high potential for the development of efficient, low-energy, low-cost technology of synthesis of micro- and nano-diamonds without the use of expensive gas, equipment and the ability to control the structure and properties by macroscopic parameters.

1. P.W. May. Diamond thin films: a 21st-century material // *Phil.Trans. R. Soc. Lond.*, – 2000. – A 358, – P. 473-495.
2. Francisco C. B. Maia, Ricardo E. Samad, Jefferson Bettini, Raul O. Freitas, Nilson D. Vieira Junior & Narcizo M. Souza-Neto. Synthesis of diamond-like phase from graphite by ultrafast laser driven dynamical compression // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5, Article number: 11812.
3. Chengzhi Luo, Xiang Qi, Chunxu Pan, Wenge Yang. Diamond synthesis from carbon nanofibers at low temperature and low pressure // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5, Article number: 13879.
4. Mansurov B.Z., Aliyev B.A., Medyanova B.S., Kenzhegulov A., Tolegen A., Partizan G., Mansurova M.E., Mansurov Z.A. Diamond like carbon films prepared by magnetron sputtering technique // *Proceedings of the Annual International World Conference on Carbon (Carbon 2015)*, Dresden, Germany, 12-17 July, – 2015.– P. 89.
5. Mamoru Takahashi, Osamu Kamiya. Effect of nitrogen addition on synthesis of nanocrystalline diamond films on tungsten carbide substrate by flame combustion method using high purity acetylene // *Advanced Materials Research*. – 2015. – Vol. 1110. – P. 277-283.
6. С. Сабитов, А. Кошанова, Б.С. Медянова, Г. Партизан, Б.З. Мансуров, Б.А. Алиев. Синтез углеродных наноструктур на никелевых пленках методом кислородно-ацетиленовой горелки // *Горение и плазмохимия*. – 2015. – Т. 13, № 1. – С. 47-52.
7. Haitao Ye, Chang Q. Sun, Peter Hing, Hong Xie, Sam Zhang, Jun Wei. Nucleation and growth dynamics of diamond films by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition (MPECVD) // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – V. 123. – P.129-133.
8. Andrea Carlo Ferrari, John Robertson. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.*– 2004. – V. 362. – P.2477–2512.
9. Xue Feng, Christopher Matranga, Radisav Vidic and Eric Borguet. A Vibrational Spectroscopic Study of the Fate of Oxygen-Containing Functional Groups and Trapped CO₂ in Single-Walled Carbon Nanotubes During Thermal Treatment // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 19949-19954.

LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES ON NICKEL NANOPOWDERS

^{1,2}G. Partizan, ¹B.Z. Mansurov, ^{1,2*}B.S. Medyanova, ^{1,2}A.B. Koshanova, ²M.E. Mansurova,
²B.A. Aliyev, ³Xin Jiang

¹*The Institute of Combustion Problems, 050012, Bogenbay batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan*

²*Al-Farabi Kazakh National University, 050040, al-Farabi ave., 71, Almaty, Kazakhstan*

³*Institute of Materials Engineering, University of Siegen, Paul-Bonatz-Straße 9-11, 57076, Siegen, Germany*

Abstract

The article presents the results of experiments on the synthesis of carbon nanostructures by thermal chemical vapor deposition (CVD) using a nickel nanopowders obtained by electric explosion of wire as catalysts. The process parameters that are optimal for low-temperature growth of carbon nanotubes have been identified during performed experiments. Scanning electron microscopy (SEM) studies revealed the existence of a range of temperatures and pressures between the low- and high-temperature modes of synthesis in which there is no growth of carbon nanostructures. The results of Raman spectroscopy and X-ray analysis showed that samples grown at a lower temperature limit, determined in the course of the experiments have the highest crystallinity. SEM studies using SE2 mode and results of transmission electron microscopy indicate that the synthesized structures are multi-walled carbon nanotubes with the metal clusters inside the channel of the tube. The experimental modes of synthesis of carbon nanotubes by low-temperature CVD using nickel nanopowders as catalyst have been found for the first time.

1. Introduction

Since their opening, carbon nanotubes (CNTs) have been targets of numerous experimental and theoretical studies. The purposes of these experiments were study on the conditions of obtaining and analysis of their unique mechanical, chemical and electrical properties. Officially, it is assumed that the CNTs were first discovered in 1991 in the soot, which is formed on the electrodes under the arc discharge [1]. However, the existence of carbon nanotubes was reported earlier by Soviet scientists L.V. Radushkevich and V.M. Lukyanovich in 1952 [2]. These works have not attracted wide attention of the scientific community related to their publication only in Russian. Over the past two decades such methods as various types of chemical vapor deposition (CVD), the synthesis in flames of hydrocarbons and arc discharge have been developed for producing carbon nanotubes [3, 4]. Despite the fact that these methods achieved a high level of quality, they are still far from complete control of important structural features, such as the length of the nanotubes, their diameter and chirality [5].

At present, several methods of preparation of metal nanoclusters are used for the synthesis of CNTs. One of the promising methods of obtaining nanopowders (NPs) is electric explosion of wire (EEW) – a nonequilibrium process in which a conductor is dispersed under pulsed electric current and products of the explosion are mixed with the environment. Electroexplosive NPs have several advantages compared with NPs obtained by other ways: they are resistant to oxidation and sintering at room temperature, characterized by high chemical and diffusional activity during heating [6].

A widely used method of obtaining CNTs is based on a process of decomposition of gaseous hydrocarbons in the presence of catalysts. The particles of metals Ni, Co, Fe and Cu with size of several tens of nanometers are most frequently used as catalysts. The experiments are usually conducted at high temperatures (600-1200°C) and pressures below atmospheric pressure in the thermal CVD method. In this case, various precursors of hydrocarbons (methane, acetylene, benzene, etc.) often in combination with inert gases as well as hydrogen, nitrogen, etc. are used [7, 8]. Typically, the synthesis is carried out at high temperatures – 700-1000°C when nickel catalyst is used [1].

In recent years, more and more attention of researchers attracted to the low-temperature modes of obtaining carbon nanostructures (CNs) by CVD. The interest caused by several reasons. Firstly, the carbon containing source gases applied in the CVD growth processes (e.g., CH₄, C₂H₂, C₂H₄) are normally explosive. A process at lower temperatures is much safer. The low-temperature CVD process also simplifies remarkably the equipment and reduces consequently the cost. Secondly, the CVD processes are often accompanied by the coking. The process at lower temperatures mitigates the harmful deposition from the wall of a reaction chamber as well as gas channels. Finally and the most importantly, the growth at low temperatures is of great benefit to a lot of applications when the substrate material cannot withstand a high-temperature process. For example, to apply carbon nanofibers (CNFs) in semiconductor industry, the CVD process has to be compatible with the CMOS technology. It means the CVD temperatures must remain below 400-450°C to avoid mechanical deterioration [9, 10].

Synthesis of CNs at low temperature CVD modes is carried out at different temperatures from 195 to 450°C. The low-temperature CVD allows to synthesize various types of CNs, including carbon nanotubes, amorphous nanofibers, nanocoils, nanohelixs, nanosheets and branched CNs. A detailed overview of works on low-temperature synthesis of CNs is given in [9]. At present, the determined lowest temperature limit of CNs synthesis on Ni nanoparticles is 400°C [9, 11]. However, the authors of work [11] did not result in clear evidence that obtained CNs are nanotubes.

The aims of the study were determination of the lower temperature limit of the growth of carbon nanostructures on Ni EEW NPs and search for optimal conditions of low temperature (energetically favorable) synthesis using the most accessible hydrocarbons without expensive additives of inert and other gases.

2. *Experimental*

NPs were purchased from Tomsk Polytechnic University to be used as catalysts in the synthesis of carbon nanostructures. The procedure of obtaining NPs, experimental details and the results of studies on their morphology and structure are described in detail in works [12-14].

The joint studies on the structure and morphology of EEW NPs, their catalytic activity and the possibility of synthesis of CNs on them by thermal CVD were carried out at The Department of surface and technology of new materials at the Institute of Materials Science of the University of Siegen (Germany) [15, 16].

Figure 1 presents the TEM image and histogram of the size distribution of EEW Ni NPs.

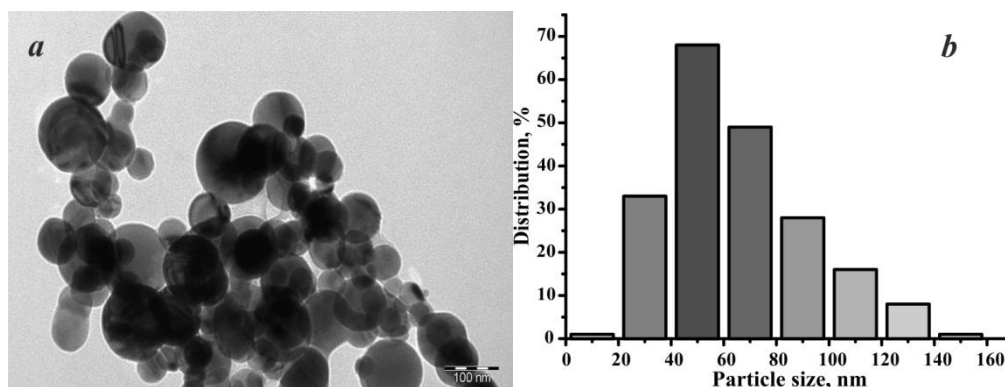


Figure 1 - TEM image of Ni NPs (a) and histogram of the size distribution (b).

Figure 1a shows that the nickel NPs are spherical. The data of the histogram show that particles with the diameter of 40-70 nm predominate in the sample, the average diameter of which is equal to 50 nm. The analysis of histogram shows that distribution of nanoparticles according to the size is Gaussian with a standard deviation value $\sigma = 36.6$ nm.

2.1 Synthesis of CNs

The growth of CNs was conducted in volume of quartz reactor with an internal diameter of 90 mm placed inside 1150 mm long horizontal three-zone tube furnace (Carbolite Limited). The catalyst was loaded into a ceramic boat and mechanical pumping is carried out by backing pump for 30 minutes (up to pressure 10 mbar) after mounting of the sample to the volume of reactor. The reactor was heated to desired temperature at a controlled rate (rate of heating varied between 5 and 10 °C/min). The working gas – acetylene was fed in the reactor to the required value of pressure after reaching the desired temperature. Pumping of residual gases and cooling the reactor to room temperature were carried out at a predetermined speed at the end of the synthesis (the time of experiments varied from 1 to 3 hours).

The scheme of technological equipment for synthesis of carbon materials by method of thermal CVD and the procedure of conduction of experiments were described in detail in work [15, 16].

2.2 Methods and apparatus for the study the morphology and structure of CNs

The field emission scanning electron microscope with ultra-high resolution of model Gemini Ultra 55 of the company Zeiss, with a device for X-ray microanalysis of the company «Thermo Scientific» was used to study the morphology of the samples. Two basic modes of shooting InLens and SE2 were selected for the study. InLens method provides the best resolution of SEM images of the surface morphology or cross section of the scanned sample. Shooting mode SE2 is the most preferred for obtaining accurate characteristics of the surface topography of the scanned sample. Investigations were carried out at the Institute of Materials Science of the University of Siegen (Germany).

The samples were investigated by Raman spectroscopy using spectrometer NT-MDT NTegra Spectra (laser wavelength $\lambda = 473$ nm) at The National Nanotechnology Laboratory of open type (Almaty, Kazakhstan).

Research by infrared (IR) spectroscopy was performed in the laboratory of physical and chemical research of chemical faculty of KazNU with a spectrometer Spectrum 65 FT-IR

Spectrometer (in transmission mode).

The study on the structure of CNs is carried out by the method of X-ray analysis using diffractometers Philips X'Pert PRO MRD (Institute of Materials Science of the University of Siegen, Germany) and Rigaku D/max/2400 XRD (Shenyang National Laboratory of Materials Science, Chinese Academy of Sciences). Radiographs of samples were obtained using copper radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) in digital form. Processing of X-ray spectra to determine the angular position and intensity of the reflection was performed in program OriginPro 8.1. PCPDFWIN program with the base of diffractometric data PDF-2 was used for the phase analysis.

The analysis of samples by transmission electron microscopy (TEM) was performed at the Institute of Nuclear Physics (Almaty, Kazakhstan) with a transmission electron microscope JEOL JEM-2100F.

3. Results and discussion

3.1 SEM studies

The experiments were performed at different temperatures (200-700°C) and pressures (100-300 mbar) to determine the optimal conditions for CNs synthesis and lower temperature limit. Experiments have shown that the lower temperature limit of CNs synthesis is 325°C throughout the investigated range of pressure. It is evident that catalytic decomposition of acetylene does not occur at lower temperatures. The carbonization of clusters is predominantly observed at a temperature of 375°C and higher. Thus, the optimum experimental parameters for low temperature synthesis were determined during the preliminary experiments: temperature is 325-375°C, pressure is 100-300 mbar. Further, more detailed studies were carried out in these experimental ranges.

Figure 2 shows SEM images of CNs (with different shooting modes – InLens and SE2) obtained at temperatures of 325-375°C and a pressure of 100 mbar.

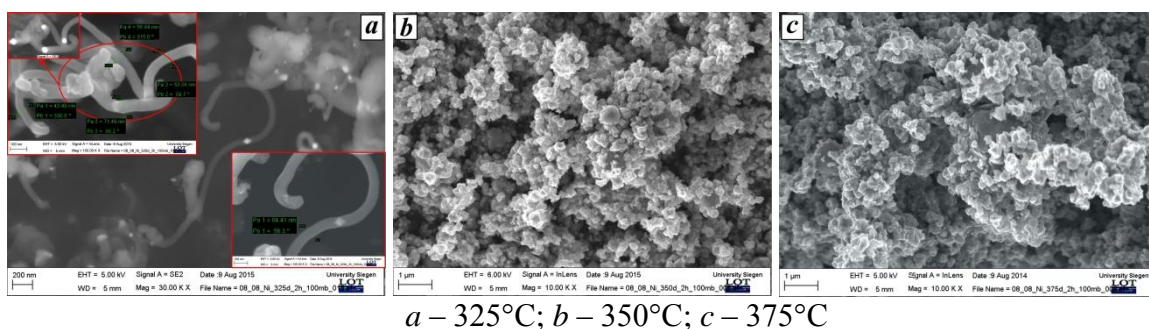


Figure 2 – SEM images of CNs on EEW nickel NPs (100 mbar) at different magnifications

As seen from SEM images the stable growth of CNs occurs precisely at a low temperature (325°C). However, they have different diameters (50-100 nm) and morphology (from spiral to direct). The carbonization of metal clusters is observed at temperatures of 350 and 375°C (Figures 2b, c).

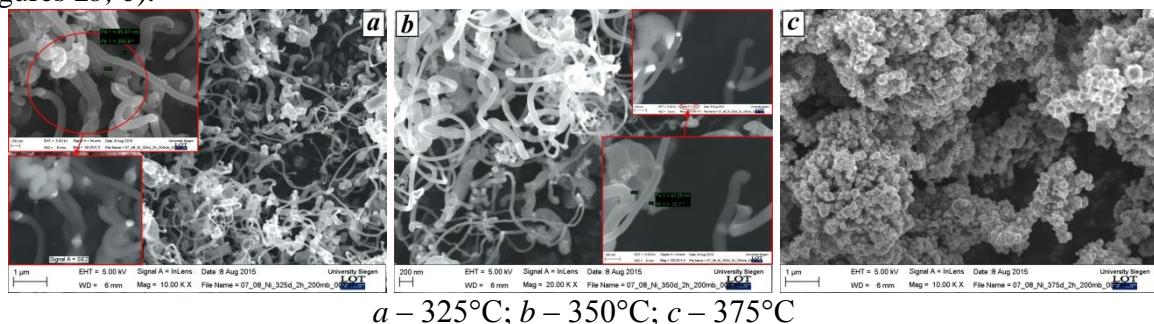


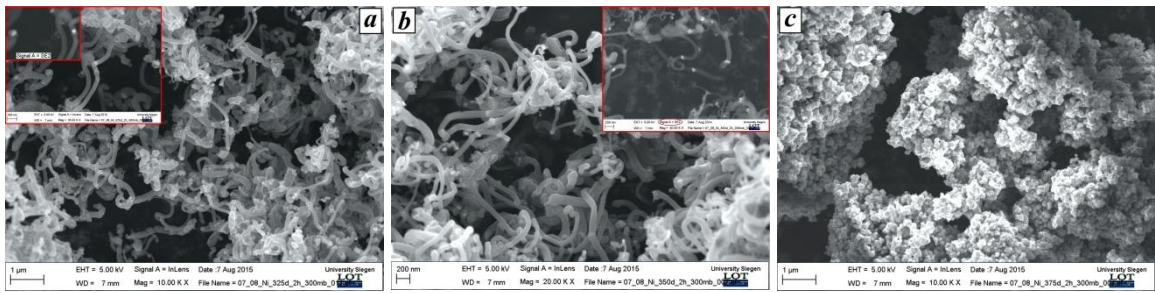
Figure 3 – SEM images of CNs (200 mbar) and their fragments

Figure 3 shows SEM images of CNs synthesized at a pressure of 200 mbar.

Unlike the pressure of 100 mbar the stable growth of CNs also occurs at a temperature of 350°C at 200 mbar. The carbonization of metal clusters is observed at 375°C (Figure 3c),

however, short CNs (300 nm) with large diameters (100-200 nm) are present.

Figure 4 shows SEM images of CNs obtained at a pressure of 300 mbar.



a – 325°C; *b* – 350°C; *c* – 375°C

Figure 4 – SEM images of CNs (300 mbar) at different magnifications

The results of experiments at a pressure of 300 mbar were similar to the previous 200 mbar and the stable growth of CNs occurred at temperatures 325 and 350°C. The carbonization of metal clusters and presence of short CNs with large diameter are observed at a temperature of 375°C.

Thus, SEM studies showed that there is a range of temperatures and pressures (325-375°C, 100-300 mbar) at which a low-temperature synthesis of CNs from vapor occurs. The experimental results clearly indicate the existence of a temperature range between the low and high temperature (standard) synthesis modes in which there is no growth of CNs.

3.2 Results of Raman scattering

Figure 5 shows the Raman scattering spectra (RS) of CNs obtained at different temperatures and pressures.

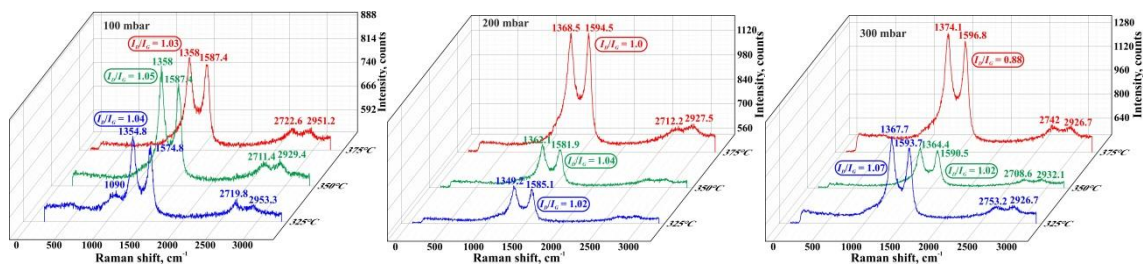


Figure 5 – RS spectra of CNs on Ni NPs

All spectra of samples obtained at the synthesis temperature of 325°C show predominantly two first order groups *D* and *G*. These groups are located in the range of 1349.2-1367.7 cm^{-1} and 1574.8-1593.7 cm^{-1} , respectively. But the intensity of the *D* peak is slightly higher than that of the *G* peak, which indicates the presence of disorder. This peak is commonly referred to peak of disorder or peak of defects [17]. Also, there is a second-order harmonic *2D* at 2719.8-2753.7 cm^{-1} , which is an overtone of group *D* [18]. This group is an indicator of the presence of long-range order in the sample and appears due to two-phonon secondary scattering, leading to the formation of inelastic phonon [19]. It may be associated with a degree of crystallinity of the carbon nanotubes [20]. The intensity of these peaks depends on the properties of the metal nanotubes [21].

Peaks of low intensity can also be seen in the region of 2926.7-2953.3 cm^{-1} , which location corresponds to the mode *D + G* (the sum of the frequencies of two zones: *D* and *G*), which is also a consequence of the disorder. This mode usually appears in graphene, but its presence in the spectra of the samples is explained by the fact that nanotubes are rolled up graphene sheets and the presence of this peak is possible [22]. Furthermore, sufficiently blurred peak is observed in the range of 1090 cm^{-1} in the first sample, which can be attributed to nickel oxide as CNs were grown on NPs of this metal and its location corresponds to 2LO mode of nickel oxide [23].

D peak is shifted to higher frequencies 1358-1364.4 cm^{-1} , indicating increase of disorder in

the spectra of samples obtained at 350°C. Group *G* is observed at 1581.9-1590.5 cm^{-1} . Group *2D* is within 2708.6-2711.4 cm^{-1} , which is not much different from the location of the same peak in the spectra of samples synthesized at 325°C. The mode *D + G* is observed at 2929.4-2932.1 cm^{-1} . It can be said that only a slight shift of the *D* peak is observed with increase of temperature by 25°C.

The slight shift of all peaks, except mode *D + G* is observed for the samples obtained at 375°C. Groups *D* and *G* are in the region of 1358-1374.1 cm^{-1} and 1587-1596.8 cm^{-1} , respectively. The group *2D* is shifted to 2740 cm^{-1} in the sample synthesized at a pressure of 300 mbar. According to [24] shifts in the Raman spectra of different carbon materials may occur due to the nature of the structure, the sp^2 configuration, length and bond angle, the ratio of sp^2/sp^3 , disordered structure of the material and its content.

The ratio of intensities of *D* and *G* bands makes it possible to estimate the presence of defects and the purity of the nanotubes, *i.e.* directly make conclusions about their quality [25, 26]. These values (I_D/I_G , see Fig. 5) were considered for all samples. So it can be said that nanotubes grown at 325°C and 300 mbar have the highest crystallinity.

3.3 IR spectroscopy of CNs

Samples were studied in a range from 400 to 4000 cm^{-1} for the identification of functional groups on the surface of the obtained CNs. Figure 6 presents infrared spectrum of the sample synthesized at a pressure of 300 mbar and a temperature of 325°C.

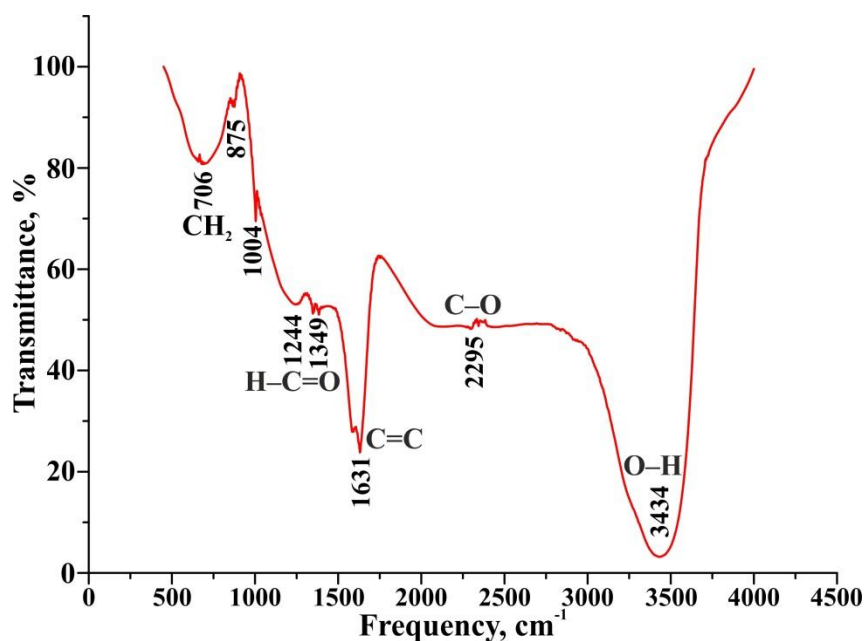


Figure 6 – IR spectrum of CNs synthesized at a pressure of 300 mbar

The group in the region of 706 cm^{-1} corresponds to CH_2 vibrations. The amplification of signal within 1004 cm^{-1} may be due to C–O stretching. The appearance of the peak at 2295 cm^{-1} can be result of formation of CO_2 . Peaks at 1244 and 1349 cm^{-1} can be attributed to H–C=O vibrations. The peak at 1631 cm^{-1} corresponds to C=C stretching of carbon nanotubes. The broad peak at 3434 cm^{-1} appears due to O–H stretching of the hydroxyl groups, which can be attributed to the oscillation of the carboxyl groups [27].

3.4 X-ray analysis of CNs

Figure 7 shows the X-ray spectra of CNs samples synthesized at a pressure of 300 mbar.

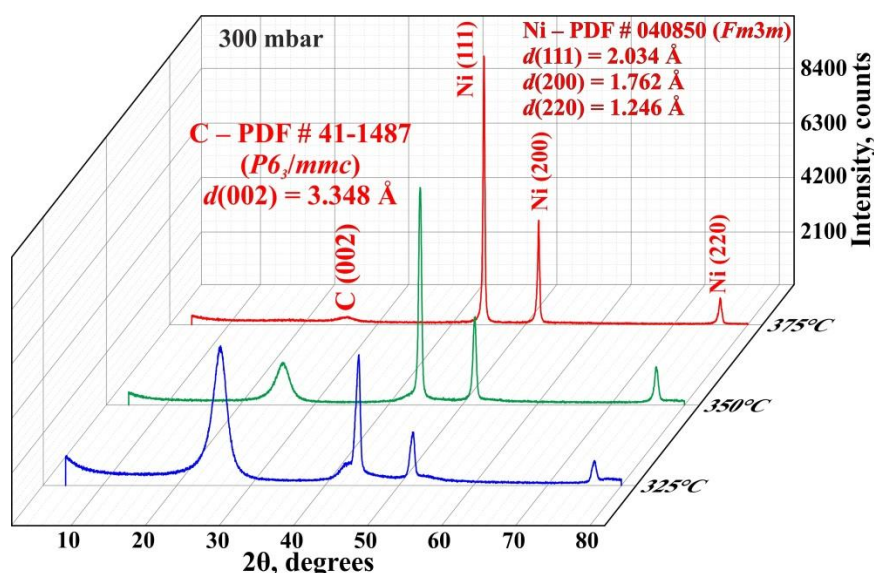


Figure 7 – X-Ray spectra of CNs, synthesized at a pressure of 300 mbar

The diffraction patterns of all samples present reflection from plane (002) ($2\theta \approx 26.38^\circ$, PDF #41-1487) which is the most characteristic of graphite. It is also observed that the intensity of the graphite peak increases with decreasing temperature. The most intense peak, characteristic of carbon nanotubes is observed for the sample obtained at the synthesis temperature of 325°C . It is consistent with the results of Raman spectroscopy given above.

3.5 TEM studies of CNs

The samples synthesized at a pressure of 300 mbar and a temperature of 325°C were further studied by TEM based on analysis of SEM images, Raman spectra and diffraction patterns. Figure 8 shows TEM images of these samples.

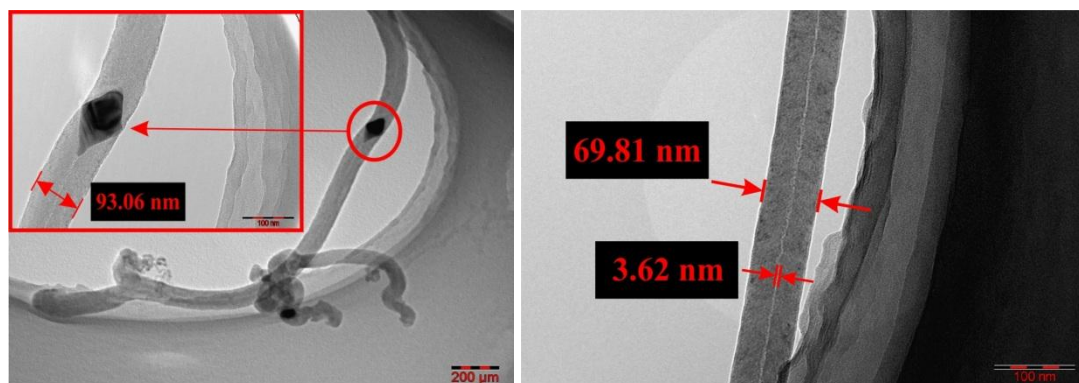


Figure 8 – TEM images of CNs synthesized at a pressure of 300 mbar and a temperature of 325°C

As seen in TEM images (figure 8) obtained CNs are multiwall nanotubes with metal clusters inside the channel of tube. This agrees well with the results of X-ray diffraction and Raman spectroscopy and correlate with SEM images taken in mode SE2. In this case the diameter of the channel is very narrow (3.62 nm). The left figure indicates that CNT coats Ni nanocrystal. Location of nickel cluster allows to suggest about a mixed mechanism of CNT growth. Obviously, the diffusion of carbon is not only passes through the volume of the cluster, but also on the surface.

4. Conclusion

The conducted experiments demonstrated the possibility of using Ni NPs, obtained by the EEW as catalysts for growth of CNs. Stable growth of CNs is carried out at temperatures significantly lower than commonly used by thermal CVD. Experiments have shown that the lower temperature limit is 325°C . The massive growth of CNs is observed in the entire investigated range of pressures at the same temperature. SEM studies clearly indicate the

existence of a temperature range between the low and high temperature (standard) synthesis modes in which there is no growth of CNs.

Raman spectroscopy showed that nanostructures grown on NPs at 300 mbar and 325°C have the highest crystallinity according to intensities of the groups *D* and *G*. These findings are consistent with the results of X-ray analysis. SEM studies in SE2 mode and TEM results confirmed that the obtained CNs are multiwall nanotubes with metal clusters inside the channel. Thus, experimental modes of low-temperature synthesis of carbon nanotubes using nickel nanopowders as catalyst have been found for the first time.

The results obtained in the course of research have a high potential for the development of efficient, low-energy, low-cost technology for obtaining CNTs and CNFs, without the use of expensive gas and the ability to control the structure and properties of macroscopic parameters of CNs. The synthesized CNTs do not have high crystallographic properties (degree of crystallinity, the geometric orientation and etc.) However, use of such CNs is promising in the fields of industry, which do not require structural perfection (such as reinforcing component in the concrete, polymers, plastics, ceramics and other materials; the basis for active sorbents; composite materials in the manufacture of medical prostheses).

Acknowledgements

The authors thank Izbassarova A.R. for preparation of the manuscript for publication and Nemkayeva R.R. for analysis of the obtained results by Raman spectroscopy. This work was performed with partial financial support of grants of Committee of Science of the Ministry of Education and Science of Republic of Kazakhstan No. 3823/ГФ4.

1. Iijima, S.; Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **1993**, *363*, 603-605.
2. Radushkevich, L. V.; Lukyanovich, V. M. About carbon structure formed by the thermal decomposition of carbon monoxide in an iron contact. *Journal of Physical Chemistry* **1952**, *26*, 88-95 (in Russian).
3. Xia, J. H.; Jiang, X.; Jia, C. L. The size effect of catalyst on the growth of helical carbon nanofibers. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 223110-1-223110-3.
4. Merchan-Merchan, W.; Saveliev, A. V.; Kennedy, L.; Jimenez, W. C. Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures. *Progress in Energy and Combustion Science* **2010**, *36*, 696-727.
5. Buranova, Yu. S. Physics, electronics, nanotechnology. *Proceedings of MIPT* **2011**, *3*, 30-41 (in Russian).
6. Lerner, M. I.; Svarovskaya, N. V.; Psakhie, S. G.; Bakin, O. V. The technology of obtaining, characteristics and some application fields of electroexplosive metal nanopowders. *Russian Nanotechnologies* **2009**, *4*, 56-68 (in Russian).
7. J Pakdee, U.; Srabua, S.; Phongphala, A.; Pawong, C. Effects of Catalyst on Carbon Nanotubes Synthesized by Thermal Chemical Vapor Deposition Method. *Applied Mechanics and Materials* **2015**, *804*, 47-50.
8. Haroon Ur, R.; Kaichao, Yu.; Muhammad Naveed, U.; Muhammad Naveed, A.; Khalid, Kh.; Nasir, A.; Muhammad Tariq, J. Catalyst role in chemical vapor deposition (CVD) process: a review. *Rev.Adv.Mater.Sci.* **2015**, *40*, 235-248.
9. Ma, Y.; Yang, N.; Jiang, X. One-Dimensional Carbon Nanostructures: Low-Temperature Chemical Vapor Synthesis and Applications. In *Carbon Nanoparticles and Nanostructures*. N. Yang et al., Eds.; Springer International Publishing: Switzerland, 2016; 336 p.
10. Ma, Y.; Weimer, Ch.; Yang, N.; Zhang, L.; Staedler, Th.; Jiang, X. Low-temperature growth of carbon nanofiber using a vapor-facet-solid process. *Materials Today Communications* **2015**, *2*, 55-61.
11. Na, N.; Kim, D. Y.; Yeong-Gi, S.; Yuichi, I.; Suguru, N. Simple and engineered process yielding carbon nanotube arrays with 1.2×10^{13} cm⁻² wall density on conductive underlayer at 400°C. *Carbon* **2015**, *81*, 773-781.
12. Lerner, M. I. Electroexplosive nanopowders of inorganic materials: production technology, characteristics, application areas: dis. ... Doc.tech.sci: 01.04.07, Tomsk, 2007, 325 p (in Russian).
13. Ilyin, A. P. Development of electroexplosive technology of nanopowders in the High Voltage Research Institute at Tomsk Polytechnic University. *Bulletin of TPU* **2003**, *306*, 133-139 (in Russian).
14. Partizan, G.; Mansurov, B. Z.; Medyanova, B. S.; Koshanova, A. B.; Aliyev, B. A. Study of electroexplosive nickel nanopowders. *Combustion and plasma chemistry* **2016**, *14*, 27-34. In print (in Russian).
15. Partizan, G.; Mansurov, B. Z.; Medyanova, B. S.; Aliyev, B. A.; Jiang, X. Synthesis of carbon nanostructures by thermal CVD on nickel nanoparticles. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* **2015**, *88*, 1451-1458.
16. Partizan, G.; Mansurov, B. Z.; Medyanova, B. S.; Koshanova, A. B.; Aliyev, B. A.; Jiang, X. Synthesis of carbon nanostructures on iron nanopowders obtained by electric explosion of conductors. *Eurasian Chemical-*

- technological Journal 2015, 17, 200-207.
17. Hodkiewicz, J. Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy. Thermo Fisher Scientific 2010, Application note: 51901.
 18. Bokobza, L.; Zhang, J. Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. Express Polymer Letters 2012, 6, 601–608.
 19. Lehman, J. H.; Terrones, M.; Mansfield, E.; Hurst, K. E.; Meunier, V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. Carbon 2011, 49, 2581–2602.
 20. Syazwan, A. M. Z.; Suriani, A. B.; Saifollah, A.; Zulkarnain, Z.; Siti, H. S.; Mohamad, R. Raman Spectroscopic Study of Carbon Nanotubes Prepared Using Fe/ZnO-Palm Olein-Chemical Vapour Deposition. Journal of Nanomaterials 2012, 2012, 1-6.
 21. Kim, K. K.; Park, J. S.; Kim, S. J.; Geng, H. Z.; An, K. H.; Yang, C-M. et al. Dependence of Raman spectra G' band intensity on metallicity of single-wall carbon nanotubes. Phys Rev B. 2007, 76, 1–8.
 22. Zheng, Ya.; Andrew, R. B. Characterization of graphene by Raman spectroscopy. OpenStax CNX 2010; <http://cnx.org/contents/f06226c5-c2a4-4798-9c75-b016acea73cd@2>.
 23. Mironova-Ulmane, N.; Kuzmin, A.; Steins, I.; Grabis, J.; Sildos, I.; Pars, M. Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO. Journal of Physics: Conference series 2007, 93, 012039.
 24. Ferrari, A. C.; Robertson, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 2004, 362, 2477–2512.
 25. Zeng, B.; Gao, M.; Liu, Sh.; Pan, T.; Huang, Zh.; Lin, Yu. Thermal chemical vapor deposition of layered aligned carbon-nanotube films separated by graphite layers. Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science 2013, 210, 1128-1132.
 26. Costa, S.; Borowiak-Palen, E.; Kruszyńska, M.; Bachmatiuk, A.; Kaleńczuk, R. J. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy. Materials Science-Poland 2008, 26, 433-441.
 27. Abuilawi, F. A.; Laoui, T.; Al-Harhi, M.; Ali Atieh, M. Modification and functionalization of multiwalled carbon nanotube (MWCNT) via fischer esterification. The Arabian Journal for Science and Engineering 2010, 35, 37-48.

THICKNESS EFFECT ON THE OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF NANOSIZED Ge-Sb-Te FILMS CONTAINING Bi

S. A. Dyussebayev¹, O.Yu. Prikhodko¹, A. Sazonov², Zh.K. Tolepov¹,
N.Zh. Almasov¹, S.Ya. Maksimova¹, N. Guseinov¹, K.N. Turmanova¹

IETP, ¹*al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan*, *Sanzhar Dyussebayev*
²*University of Waterloo, Waterloo, Canada*, sanzhar.dyussebaev@gmail.com

Introduction

The Ge-Sb-Te (GST) nanosized films of chalcogenide glassy semiconductors (ChGS) is a promising material for new generation of non-volatile memory cells such as Phase Change Memory (PCM). This memory based on the reversible transformation "glass-crystal" [1]. From the large variety of GST systems the most suitable material for PCM devices is Ge₂Sb₂Te₅ compound. In order to enhance device's parameters the GST material is subjected by the metal doping [2,3]. On the other hand the optical and electrical parameters of nanosized films is determined by their thickness.

This paper presents the experimental study results of the thickness effect on the optical band gap E_g , conductivity σ and parameters of the switching effect in nanosized Ge₂Sb₂Te₅<Bi> films.

Experimental study

Preparation of the films was carried out on ion-plasma DC magnetron cosputtering of combined target of ChGS and Bi. The composition of the films was controlled by the scanning electron microscope Quanta 3D 200i with energy-dispersive analysis (EDS) (fig. 1).

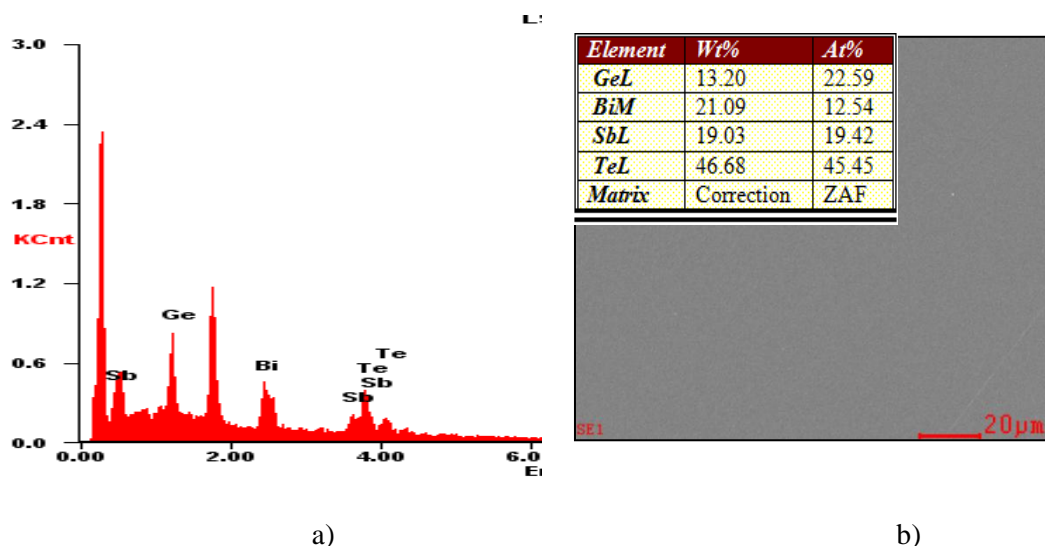


Figure 1 - Typical energy-dispersive spectrums (a) and SEM-imaging of the surface of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5<12 \text{ at.}\% \text{Bi}>$ (b)

The film's thickness d was controlled also by scanning electron microscopy, and determined by scanning of the pattern structure: crystalline $\text{Si}/\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5<\text{Bi}>$ film and ranged from 200 to 50 nm. Concentration of Bi in films wasn't exceed 12 at.%.

The film's structure was studied by the transmission electron microscopy on Titan (FEI) equipment using the high resolution imaging (HRTEM).

Optical and electrical properties of the films were investigated on Shimadzu UV3600 and picoammeter Keithley-6485 respectively.

Results and discussion

For ChGS films the composition results determined that atoms of bismuth impurity in the matrix of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5<\text{Bi}>$ replaced Te atoms.

The results of transmission electron microscopy has shown that films of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ have an amorphous structure. In contrast, the structure of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5<\text{Bi}>$ films at concentration from 6 to 12 atm. % was presented by the amorphous matrix with monocrystalline metal nanoclusters of the Bi with average size 8 nm.

Figure 2 shows the effect of the impurity concentration of bismuth and the thickness on the optical band gap E_g and the conductivity σ (at $T = 300 \text{ K}$) of the nanosized $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5<\text{Bi}>$ films.

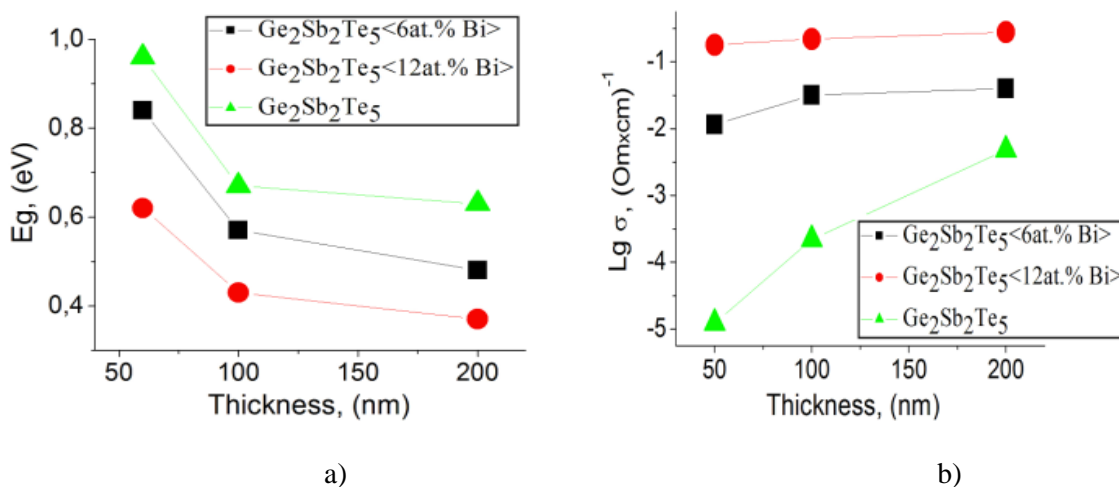


Figure 2 - Dependence of the optical band gap E_g (a) and conductivity $E\sigma$ (b) films on their thickness

It is important to emphasize that the increase of the impurity concentration in films and reducing of d-parameter leads to significant enhancement of switching effect parameters: reduction of the threshold voltage U_{th} and switching time t_{sw} . Established above changes of the optical and electrical parameters of $Ge_2Sb_2Te_5<Bi>$ films was related to the size effect (thickness reduction).

Conclusion

Studied the influence of the thickness on the optical and electrical properties of nanosized $Ge_2Sb_2Te_5<Bi>$ films. It was found that with reduction of d-parameter from 200 to 50 nm lead to increase of E_g and reduction of E_σ , U_{th} and t_{sw} . The most significant changes of the above parameters appeared on decreasing of film's thickness from 100 to 50 nm, which was related to occurrence of the size effect.

1. J. Tominaga et. al., Jap. J. of App. Phys. Vol. 48, p.03A05 (2009).
2. S. Kozyukhin et. al, Canadian Jour.of Phys. Vol. 92, p.684-689 (2014)
3. S. Park et. al., Applied Surface Science Vol. 258, 9786– 9791 (2012)

This work was carried out on No-4607/GF4 grant of Committee of Science of ESM RK.

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК АМОРФНОГО УГЛЕРОДА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ

С.Л. Михайлова, Е.С. Мухаметкаримов, О.Ю. Приходько, К. Даутхан,
С.Я. Максимова, Н.К. Манабаев, Р.Р. Немкаева

ННЛОТ, КазНУ им. аль-Фараби

Получение алмазоподобных пленок с нанокластерами серебра а-С:Н<Ag> является актуальной задачей материаловедения [1, 2]. Известно, что алмазоподобные пленки имеют ряд полезных механических свойств, таких как высокая твердость, износостойкость, низкий коэффициент трения. Путем внедрения металлических наночастиц в алмазоподобную матрицу, можно модифицировать ее электрические, оптические и механические свойства [3]. Помимо улучшения механических свойств в пленках а-С:Н<Ag> наблюдаются и абсолютно новые эффекты. Например, алмазоподобные пленки легированные серебром а-С:Н<Ag> обладают интересным оптическим эффектом – резонансным поглощением электромагнитного излучения в видимой области спектра [4]. Положение максимума резонансного поглощения в частотном диапазоне, в общем случае, зависит от оптических характеристик алмазоподобной матрицы и диаметра нанокластеров серебра. Другой не менее важный эффект, наблюдаемый в пленках а-С:Н<Ag>, связан с реализацией перколяционного механизма проводимости. Увеличивая концентрацию серебряных кластеров в алмазоподобной матрице пленок можно добиться значительного скачка в электропроводности существенно не изменив ее механических свойств.

В данной работе методом ионно-плазменного магнетронного со-распыления комбинированной мишени, состоящей из графита и серебра, были получены пленки аморфного алмазоподобного углерода с нанокластерами серебра а-С:Н<Ag>. Распыление проводилось в смеси газов $Ag(96\%)+CH_4(4\%)$ при давлении 0,4 Па и мощности плазмы 30 Вт. Пленки осаждались на кварцевые и кремниевые подложки. Концентрация Ag в пленках определялась методом энерго-дисперсионного анализа на СЕМ Quanta 3D 200i и достигала 20 ат.%.

Предварительными исследованиями структуры пленок а-С:Н<Ag> методом ПЭМ было установлено, что в их матрице находятся изолированные нанокластеры серебра со средним размером ~2,3 нм.

На рисунке 1 показаны спектральные зависимости оптической плотности пленок а-С:Н<Ag> при разной концентрации серебра. Из рисунка следует что, при увеличении концентрации серебра в пленках а-С:Н<Ag> интенсивность резонансного поглощения существенно возрастает, и наблюдается небольшое смещение максимума резонансного поглощения в область больших длин волн

Проводимость пленок σ измерялось на образцах с планарным расположением электродов при напряженности электрического поля 100 В/см в области линейности вольт-амперных характеристик с использованием пикоамперметра KEITHLEY 6485.

На рисунке 2 показана зависимость величины проводимости пленок а-С:Н<Ag> от концентрации серебра. Из рисунка следует, что существенный, более чем на 6 порядков величины, рост проводимости наблюдается при увеличении концентрации а-С:Н<Ag> в пленках от 0 до 7 ат.%. При дальнейшем увеличении концентрации Ag до 20 ат. % проводимость возрастает незначительно, достигая значения $5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Такой характер изменения проводимости высокоомного материала с увеличением концентрации нанокластеров металла характерен для перколяционных систем [5]. В соответствии с [5] порог перколяции x_c , в пленках а-С:Н<Ag> наблюдается при ~ 4 ат. % Ag.

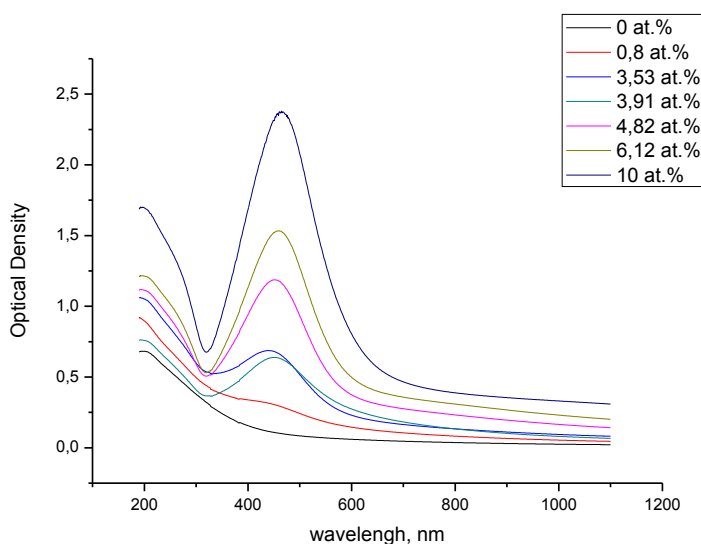


Рисунок 1 – Спектральная зависимость оптической плотности пленок а-С:Н<Ag> для различной концентрации серебра

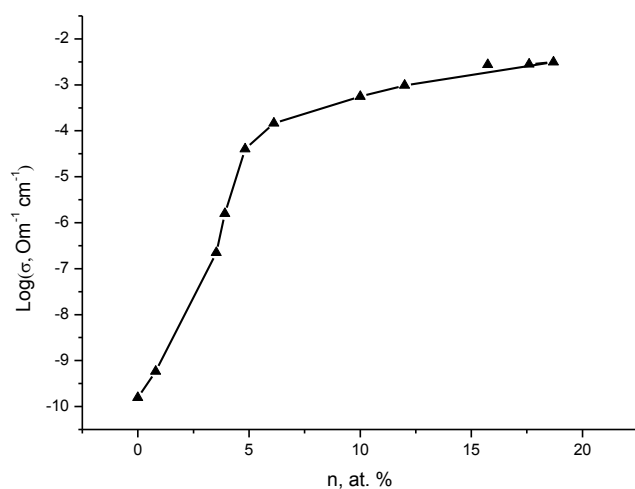


Рисунок 2 – Концентрационная зависимость проводимости пленок а-С:Н<Ag>

Важно отметить, что резонансное поглощение в пленках а-C:H<Ag> ярко выражено при 10 ат. % Ag, т.е., за пределами перколяционного перехода.

Таким образом, полученные результаты показывают возможность управления оптическими и электрическими свойствами пленок а-C:H в широком пределах путем их модифицирования примесью серебра.

Работа выполнена в рамках гранта 4608 ГФ/4 Комитета Науки МОН РК.

1. Senour Abdolghaderi, Electrical percolation threshold in Ag-DLC nanocomposite films prepared by RF-sputtering and RF-PECVD in acetylene plasma, J Mater Sci: Mater Electron, DOI 10.1007/s10854-016-4620-4, 2016.
2. Venkatesh M., Taktak S., and Meletis E. I. Characterization of Nanocomposite a-C:H/Ag Thin Films Synthesized by a Hybrid Deposition Process //The Physics of Metals and Metallography.- 2015. -Vol. 116(8). -P.781-790.
3. Savvides N. Diamond like thin films and their properties// Material science forum. – 1989. –Vol. 52-53. – P.412.
4. Sarsembinov Sh.Sh., Prikhodko O.Yu., Ryaguzov A.P., Maksimova S.Ya., Daineko E.A. Electronic properties of diamond-like carbon films modified by silver nanoclusters// Phys. Status Solidi. – 2010. - Vol. 7, № 3-4. - P. 805-807.
5. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. - М.: Наука, 1979. - 416 с.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА а-C:H<Sn_x> ПЛЕНОК ПРИГОТОВЛЕННЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ

А.П. Рягузов, Р.Р. Немжаева, Р.К. Алиаскаров, Н.Р. Гусейнов

Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Аморфный гидрогенизированный углерод (а-C:H) является одним из перспективных материалов в полупроводниковой электронике. В зависимости от методов и условий синтеза существенно меняется его структура, принимая атомное строение соответствующее полимероподобной, графитоподобной или алмазоподобной модификации. Кроме этого, возможно получение гетероморфных пленок со структурой, состоящей из областей разной модификации фазового состояния. Гетероморфные а-C:H пленки характеризуются определенными присущими только им свойствами. Синтез в углеродной матрице изолированных наночастиц не карбидообразующих элементов разной химической природы существенно влияет на формирование электронной плотности структуры и, соответственно, на свойства а-C:H пленок [1].

В данной работе рассматривается модификация а-C:H пленок наночастицами олова. Олово, может формировать две основные \square и \square структуры. \square модификация \square алмазоподобная структура с гранцентрированной кубической решеткой, \square модификация – тетрагональная структура. \square -Sn и \square -Sn проявляют полупроводниковые и металлические свойства, соответственно. В \square состоянии олову выгоднее находиться в виде мельчайших частичек, в то же время \square -Sn имеет плотную упаковку атомов. Поэтому, при размерах менее 100 нм олово может быть в \square и \square модификациях в зависимости от условий синтеза.

Синтез а-C:H<Sn_x> пленок проводился с использованием охлаждаемого магнетрона с несбалансированной плазмой и регулируемой по величине индукцией (\vec{B}) магнитного поля. Подаваемое напряжение от источника постоянного тока и электрон-ионный ток в плазме разряда дополнительно корректировались изменением \vec{B} в процессе синтеза

пленок. Удельная мощность (P_d) ионно-плазменного разряда принимала значения 2,0 Вт/см², 2,5 Вт/см² и 3,0 Вт/см². При синтезе пленок использовали смесь газов в соотношении 92Ar:4CH₄:4H₂. Чистота газов аргона, метана, водорода и графитовой мишени соответствовало 99.999 ат.%, чистота олова - 99,9 ат.%. Рост a-C:H<Sn_x> пленок осуществлялся при трех температурах (T_{sub}) 50, 150 и 250°C и давлении смеси газов 0,7 Па на кремниевые подложки (100). Время распыления комбинированной мишени из графита и олова составляло 45 мин. Толщина пленок примерно равнялась 60±20 нм в зависимости от удельной мощности разряда. Концентрация олова в a-C:H пленке менялась от 0,35 до 2,3 ат.% в зависимости от условий синтеза и количества Sn на углеродной мишени.

Исследования структуры аморфных углеродных пленок методом рамановской спектроскопии (RS) были проведены на установке NTegra Spectra (NT-MDT, Russia) с использованием синего лазера с длиной волны излучения 473 nm (2.62 eV). Во избежание воздействия лазерного излучения, мощностью 1,5 мВт, на атомную структуру пленок экспонирование осуществлялось в движении со скоростью 10 мкм/с.

Рамановская спектроскопия является основным методом исследования локальной атомной структуры углеродных пленок. Известно [2, 3], что спектры RS a-C:H характеризуются основным G пиком в области 1540 – 1600 см⁻¹, плечом или D пиком в низкочастотной области 1350 – 1400 см⁻¹ и обертоном второго порядка в диапазоне частот 2900 – 3200 см⁻¹. В зависимости от положения G и D пиков и их интенсивности, a-C:H пленки характеризуются полимероподобной, графитоподобной или алмазоподобной атомной структурой.

На рисунке 1 представлены типичные спектры a-C:H пленок синтезированных при удельной мощности плазменного разряда 2,0 и 3,0 Вт/см², и при трех температурах подложки. Из рисунка 1(а) видно, что при $P_d=2,0$ Вт/см² и $T_{sub} = 50^\circ\text{C}$ положение основного G пика 1555 см⁻¹, что характеризует полимероподобную структуру с высоким процентным содержанием sp³ гибридных связей. Увеличение наклона RS в высокочастотной области говорит о фотолюминесценции (ФЛ), которая характеризует излучательные переходы между краями зон. В углеродной пленке края зон и плотность локализованных состояний внутри запрещенной зоны и вблизи уровня Ферми формируются π электронами sp² узлов. Введение водорода приводит к пассивации болтающихся π электронов и уменьшению плотности внутризонных состояний, что приводит к увеличению излучательных переходов. Увеличение температуры синтеза приводит к смещению G пика в высокочастотную область и увеличению интенсивности G и D пиков. Появление D пика говорит о существовании в структуре пленки шестигранных углеродных колец с определенной степенью свободы, что и приводит к появлению дыхательной моды, при этом смещение G пика в высокочастотную область свидетельствует об увеличении колебаний растяжения молекулярных sp²-sp² связей. При $T_{sub} = 250^\circ\text{C}$ в RS наблюдается появление обертонов второго порядка на частоте 2950 см⁻¹ и 3200 см⁻¹, что соответствует колебаниям C-H и C-C связей, соответственно.

Увеличение удельной мощности плазмы при распылении углеродной мишени приводит к существенному изменению рамановских спектров при температурах синтеза менее 150°C. Положение G пика при 1550 см⁻¹ говорит об увеличении sp³ узлов и соответственно переход из полимероподобной в алмазоподобную фазу в a-C:H пленке. Это подтверждает и уменьшение почти в 2 раза ФЛ. Увеличение температуры синтеза приводит к графитизации структуры.

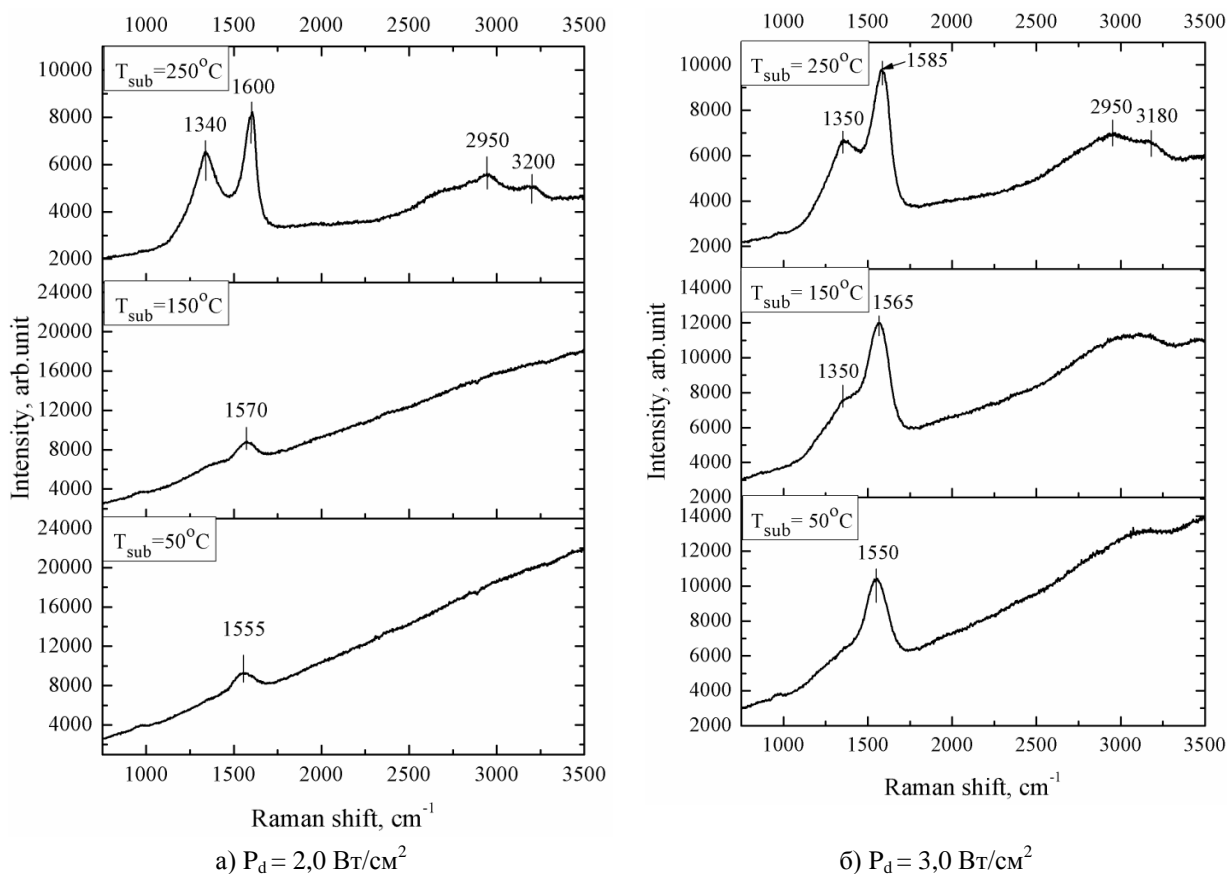


Рисунок 1 – Рамановская спектроскопия a-C:H пленок при различных условиях синтеза

Введение олова методом со-распыления комбинированной мишени существенно влияет на энергетический спектр электронов a-C:H пленки. Олово не образует химические связи с атомами углерода, поэтому в углеродной матрице формирует нанокластеры. В зависимости от условий синтеза структура нанокластеров Sn принимает \square или \square модификацию, что существенно влияет на фотолюминесценцию. Для примера на рисунке 2 показано влияние нанокластеров олова при концентрации $0,40 \pm 0,05$ ат.%. Как видно из рисунка 2(а) ФЛ возросла по сравнению с ФЛ в a-C:H пленке (рисунок 1а) более чем в два раза при температуре синтеза 50°C . Смещение G пика в высокочастотную область на 5 cm^{-1} говорит о влиянии растущих нанокластеров Sn на формирование структуры углеродной пленки в процессе синтеза. Увеличение ФЛ вызвано изменением энергетического спектра и плотности локализованных состояний внутри запрещенной зоны и это связано с появлением нанокластеров \square -Sn. При удельной мощности плазменного разряда $3,0\text{ Вт/см}^2$ (рисунок 2б) и 50°C G пик смещается в низкочастотную область, что говорит об увеличении sp^3 узлов. Уменьшение ФЛ свидетельствует о присутствии в запрещенной зоне дополнительных разрешенных состояний благодаря существованию \square -Sn нанокластеров в гидrogenизированной углеродной пленке.

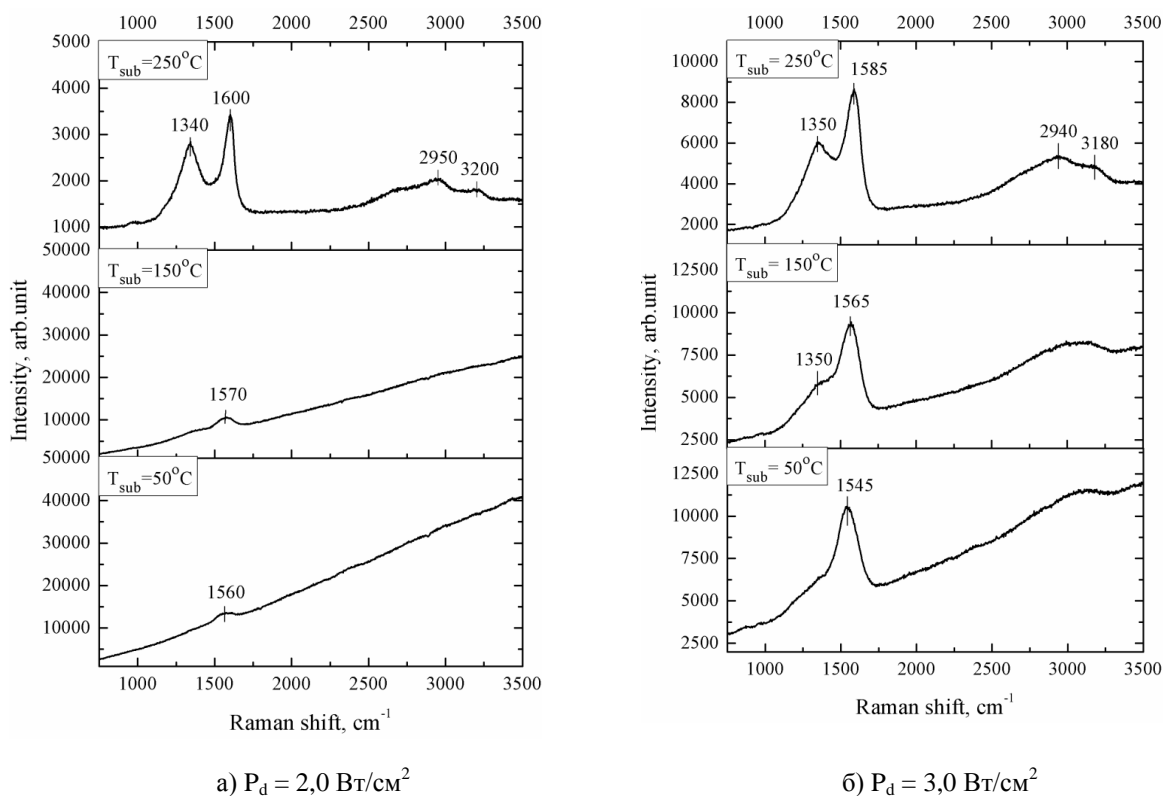


Рисунок 2 – Рамановская спектроскопия a-C:H<Sn_x> при концентрации X_{Sn}=0,40±0,05 ат.%

Интересный факт наблюдаем при температуре синтеза 250°C (рисунки 1 и 2). Положение G и D пиков и обертона второго порядка не меняют своего положения, но видно, что происходит существенное уменьшение ФЛ. При удельной мощности 2,0 Вт/см² интенсивность ФЛ уменьшается в 4 раза, а при P_d = 3,0 Вт/см² в 2 раза. Т.е. при концентрации X_{Sn}=0,40±0,05 ат.% влияние □□Sn нанокластеров на плотность электронных состояний в аморфной гидрогенизированной углеродной пленке существенно. Нужно отметить, что при дальнейшем увеличении концентрации олова, ФЛ увеличивается. Можно предположить, что в аморфной углеродной матрице в зависимости от размеров нанокластеров Sn и условий синтеза образование □ или □ модификации олова не равнозначно. При малых значениях концентрации Sn и энергии синтеза, в основном формируется □ модификация структуры нанокластера олова. Увеличение концентрации Sn более 1 ат.% и существенно высокие значения энергии синтеза, такие как P_d = 3,0 Вт/см² и T_{sub}=250°C, приводят к преобладающему росту нанокластеров □ фазы. Температура синтеза играет наиболее существенную роль в процессе формирования пленки и нанокластеров олова, что отражено в таблице. Можно видеть, что увеличение T_{sub} приводит к смещению положения G пика в высокочастотную область. Формирование структуры пленки при T_{sub}=250°C происходит в основном из sp² узлов.

Таблица – Положение G пика при различных значениях P_d, T_{sub} и X_{Sn}.

	2,0 Вт/см ²			2,5 Вт/см ²			3,0 Вт/см ²		
X _{Sn} , ат.%	0,00	0,40±0,05 ат.%	2,10±0,15 ат.%	0,00	0,40±0,05 ат.%	2,10±0,15 ат.%	0,00	0,40±0,05 ат.%	2,10±0,15 ат.%
50°C	1555	1560	1570	1550	1560	1560	1550	1545	1545
150°C	1570	1570	1585	1560	1565	1565	1565	1565	1565
250°C	1600	1600	1595	1590	1580	1585	1585	1585	1585

В таблице приведены значения G полосы при концентрации Sn в пять раз больше, т.е. $X_{Sn}=2,10\pm 0,15$ ат.%. Существенное изменение положения G пика с изменением концентрации Sn происходит при $P_d=2,0$ Вт/см² и это возможно связано с формированием полимероподобной матрицы. В тоже время при $T_{sub}=50^\circ\text{C}$ видно, что увеличение P_d при синтезе углеродных пленок с концентрацией олова $2,10\pm 0,15$ ат.% приводит к смещению G пика в низкочастотную область. Т.е. мощность плазменного разряда определенным образом влияет на процесс роста и на формирование углеродной матрицы вокруг нанокластеров Sn и на структуру самих нанокластеров. При температурах синтеза 150°C и 250°C нанокластеры олова при данной концентрации не оказывают существенного влияния на локальную структуру a-C:H пленки. □□-Sn модификация сформированная при малых значениях T_{sub} приводит к увеличению sp^3 узлов, на что указывает смещение G полосы в низкочастотную область. Уменьшение ФЛ с увеличением P_d при $X_{Sn}=0,40\pm 0,05$ ат.% можно связать с влиянием наночастиц олова на распределение плотности разрешенных состояний внутри запрещенной зоны.

Можно заключить, что олово, относящееся к классу не карбидообразующих веществ, встроенное нанокластерами в углеродную матрицу оказывает влияние на структуру a-C:H пленки в зависимости от условий синтеза. Основное влияние на формирование структуры a-C:H пленки оказывает температура синтеза и удельная мощность плазменного разряда. Отличие в фазовом состоянии нанокластеров олова определяет распределение электронной плотности. Это, как следствие, приводит к существенному влиянию на распределение электронной плотности углеродной пленки, что и приводит к изменению фотолюминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК, по гранту в области «Фундаментальные проблемы в материаловедении» (Grant No.3219/GF4).

1. Sh.Sh.Sarsembinov, O.Yu.Prikhodko, A.P.Ryaguzov, S.Ya. Maksimova et al. Electronic properties of diamond-like carbon films modified by silver nanoclusters. Phys. Status Solidi C. 7, 805 (2010).
2. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. Mater. Sci. Eng., R 37, 129 (2002).
3. Ryaguzov A.P., Yermekov G.A., Nemkayeva R.R., Guseinov N.R., Aliaskarov R.K. Visible Raman spectroscopy of carbon films synthesized by ion-plasma sputtering of graphite. J.Mater.Res., Vol.31, No.1 (2016).

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТЫХ ПЛЕНОК Ti_3C_2 МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ

О.Е. Кайполдаев, М.Ж. Буранбаев, А.Д. Мурадов, К. Тауасаров, Г.А. Байгаринова,
Е.С. Мухаметкаримов, Н.Р. Гусейнов

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

В данной работе описан метод получения МАХ-фазы (Ti_3AlC_2), где М-переходный металл, А-элемент А группы и Х-карбид, либо нитрид данного материала, который имеет кристаллическую структуру с гексагональной решеткой. МАХ-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений с формальной стехиометрией $M_{n+1}AX_n$, где М-это переходный металл (Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf и Ta), А это: Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Cd, In, Sn, Tl или Pb, а Х это углерод или азот, $n=1,2,3$. Слоистые тройные карбиды и нитриды проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики. Вытравливание А элемента с МАХ фазы и расслоение с целью получения слоистых 2D материалов с карбидами и нитридами переходных металлов приводит к получению материалов со стехиометрией $2DM_{n+1}X_n$, которые были названы «MXenes» (так как А элемент был удален с МАХ фазы, а суффикс «ene» показывает связь с

2Dматериалами, в том числе и с графеном) [1]. В зависимости от метода вытравливания А слоя, расслоения слоев в ультразвуке и создания пор в структуре [2] материала возможно контролирование дефектности структуры, размеров слоев, расстояния между слоями. В работе описываются технологии травления А-слоя различными методами(с помощью HF, LiF+HCl). Материал подвергался данной обработке с целью получения слоистых структурированных порошков карбида титана, которые имеют высокую удельную поверхность. Методом вакуумной фильтрации были получены пленки, которые исследовались с помощью Рамановской спектроскопии, энерго-дисперсионного анализа, сканирующего электронного микроскопа и рентгеноструктурного анализа. Был произведен анализ полученных результатов. Были получены различные пленки $Ti_3C_2T_x$, различными методами травления(HF, HCl+LiF). Также была получена пленка путем травления в $CuSO_4$ пористого $Ti_3C_2T_x$. В зависимости от метода вытравливания Рамановские спектры одинаковых материалов отличаются друг от друга. Это объясняется дефектностью структуры, расстоянием между слоями и пористостью материала.

Полученные материалы благодаря таким свойствам, как высокая удельная поверхность, могут найти применение в создании суперконденсаторов.

-
1. M. W. Barsoum, MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides, John Wiley & Sons, 2013.
 2. C. E. Ren, M. Zhao, T. Makaryan, J. Halim, M. Boota, S. Kota, B. Anasori, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, ChemElectroChem, Volume 3, Issue 5, Pages 689–693.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНКИ ДИОКСИДА ТИТАНА С ПОМОЩЬЮ ХИМИЧЕСКОГО ПАРООСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРА $TiCl_4$

Ш. Жанаділдаева, С.Б. Алдабергенова, Г.К. Мусабек
К.К. Диханбаев, Е.Т. Таурбаев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

Введение

В последнее время полупроводник TiO_2 рассматривается в качестве отличного фотокаталитического материала из за его долговременной термодинамической стабильности, сильной мощности окисления и нетоксичности соединения, что привлекает особое внимание ученых[1].

Но из за того, что окись титана (TiO_2) является широкозонным полупроводником, например для структуры анатаза 3,2 эВ, а для рутила 3,0 эВ, его диапазон поглощения света расположен только в ультрафиолетовым (УФ) диапазоне длине волны. Исходя из этого, для эффективного использования солнечного света в видимой области образец TiO_2 вводят для легирования различных металлических и неметаллических [2] элементов, это улучшает fotocувствительность образца, а также повышает высокую фотокаталитическую активность пленки в видимой области[3].

В мире проводятся активные поиски конструирования высоко эффективного фотокатализатора научными обществами, из них одним из многообещающих подходов является формирование наноструктуры, зарядное разделение частиц TiO_2 в пространстве и поглощение солнечного света в широком диапазоне [4].

Здесь в качестве перспективного покрытия используется наоструктурный смешанный диоксид титана, из за его сравнительной дешевизны, широкой поверхности и высокой степени окисления биологическими или органическими веществами [5].

Также из за повышения рекомбинационной скорости электронно-дырочной фотогенерации в легированных TiO_2 частицах уменьшается фотокаталитическая квантовая эффективность и прекращается выделение водорода [6]. Поэтому в данной работе чистая TiO_2 пленка формируется на поверхности стекла и обсуждается ее оптоэлектронные характеристики.

Методика проведения эксперимента

В качестве образцов использовались подложки из кварцевого стекла и кремния. Вначале поверхности кварцевого стекла и кремни очистили в этиловом спирте и в ацетоне. Затем образцы были погружены в перекисно-аммиачном растворе с последующей промывкой в дионизированной воде и высушили. Предварительно муфельный печь с кварцевым реактором была разогрета до $500^\circ C$, после этого образцы поместили в рабочую зону кварцевого реактора. Процесс проведения химического испарения показан на рисунке 1.

Пропускаем аргоновый газ через трубку, давление контролируется с помощью барбатера, заполненный глицерином, газ проходит через стеклянную посуду с $TiCl_4$ раствором и направляется на поверхность образца, расположенного в предварительно нагретом реакторе печи.

Для синтеза пиролиза мы повысили температуру печи до $500^\circ C$. Режим проведения процесса 10 минут при $500^\circ C$. Раствор $TiCl_4$ испаряется при температуре $500^\circ C$ и осаждается на поверхность образца из кварцевого стекла, а раствор Cl выходит с помощью фильтра. Данным способом мы получили диоксид титана на поверхности подложки методом осаждения химическим испарением.

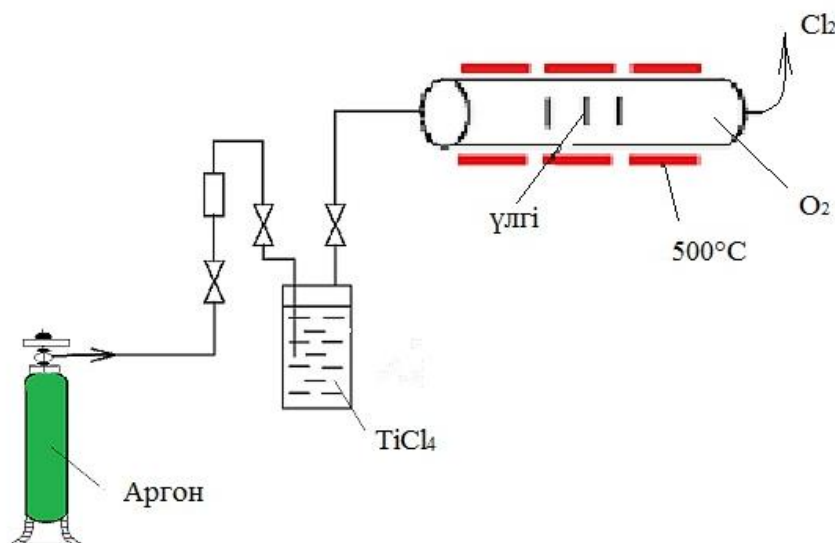
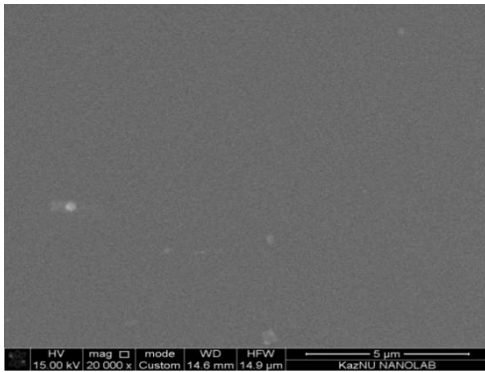


Рисунок 1– Процесс осаждения химическим испарением

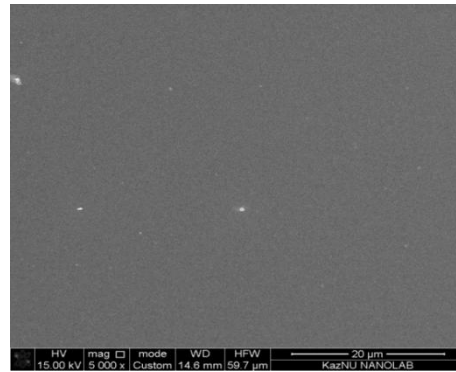
Исследование структуры диоксида титана

В проведенном эксперименте рассматривается структура анатаза окиси титана, мы показываем анатазную структуру покрытия в ходе исследований Рамановского спектра.

Морфологическая структура диоксида титана показана в следующих рисунках (рисунки 2, 3, 4, 5). Морфология покрытия исследована на сканирующем электронном микроскопе, из за низкого разрешения микроскопа была снята микроструктура. На рисунке 2 окись титана был осажден на поверхность монокристаллического кремния, из за того, что окись титана прозрачная (прозрачность определяем при исследований спектра пропускания света) и толщина диоксида титана очень тонкая, мы видим только изображение поверхности кремния.



а – масштаб 5 μm,



б – 20 μm

Рисунок 2- Структура окиси титана осажденного на поверхность кремния

Внизу на рисунке 3 показано поперечное сечение диоксида титана осажденного на поверхность кремния, ясно показана, что толщина диоксида титана на верхней поверхности кремния составляет 239,2 нм. Равномерно сформированный слой изображен в виде пленки с белыми полосками.

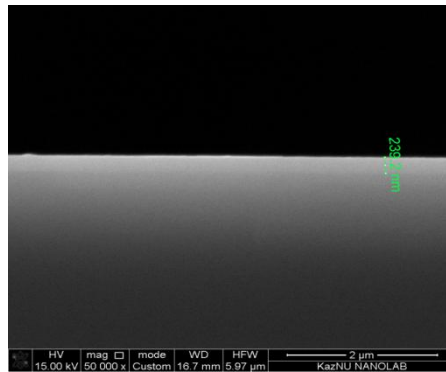
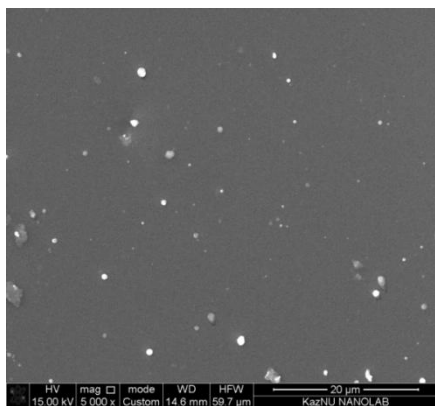
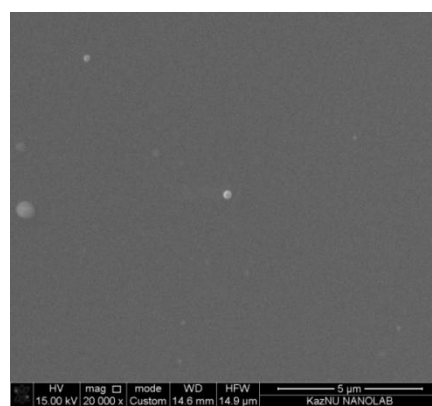


Рисунок 3 – Поперечное сечение диоксида титана

На рисунке 4 изображена морфология диоксида титана при высокой концентрации осаждения в двух увеличенных масштабах. Поэтому мы наблюдали скопление точек окиси титана на поверхностной структуре.



а – масштаб 20 μm,



б – 5 μm

Рисунок 4 –Морфология диоксида титана при высокой концентрации

На рисунке 5 суретте изображено поперечное сечение диоксида титана при уровне высокой концентрации. Здесь толщина полученной пленки составляет 349,7 нм.

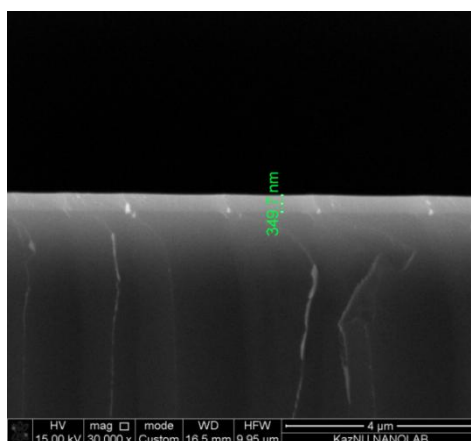


Рисунок 5- Поперечное сечение диоксида титана при уровне высокой концентрации

Рамановский спектр и коэффициент пропускания света полученных пленок TiO_2

В данной работе для определения спектров комбинационного рассеяния света приготовленных образцов была измерена Рамановская спектроскопия пленок диоксида титана. Рамановский спектр был снят в диапазоне чисел волны 200 см^{-1} - 3000 см^{-1} . При малых частотах числа волны диоксида титана мы видим два основных пика, первый расположен при числе волны 200 см^{-1} , а второй при 720 см^{-1} .

Эти пики показывают, что диоксид титана имеет анатазную фазу, а пики (маленькие пики) расположенные между ними изображают фазовые структуры окиси титана.

На следующем рисунке 6 показан спектр комбинационного рассеяния диоксида титана при высокой концентрации. Здесь в среднем диапазоне числа волны возникают два пика, они расположены в числах волны 1200 см^{-1} и 1530 см^{-1} .

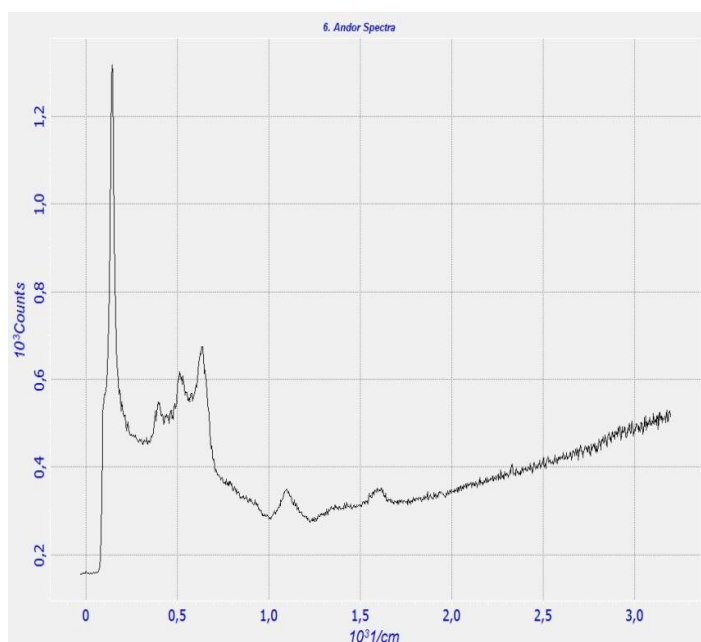


Рисунок 6- Анатазная структура диоксида титана при уровне высокой концентрации

Одним из основных спектров оптического покрытия диоксида титана является измерение его способности пропускания света. На следующем рисунке 7 изображен спектр пропускания света при длинах волн 250 нм и 1592 нм покрытия диоксида титана.

В данном рисунке мы наблюдали интерференционную кривую спектра в видимой области длине волны, именно при интервале 300 нм – 800 нм, это показывает, что толщина пленки диоксида титана маленькая, потому что оптическая толщина диоксида титана определяется из следующей формулы:

$$d = \frac{\lambda}{4n} \quad (1)$$

где, d – толщина TiO_2 , λ – длина волны, n – показатель преломления.

Коэффициент пропускания света диоксида титана составляет около 70-75 %. Этот показатель определяет прозрачность диоксида титана. Такие оптические слои можно активно использовать в солнечных элементах в качестве антиотражающих слоев.

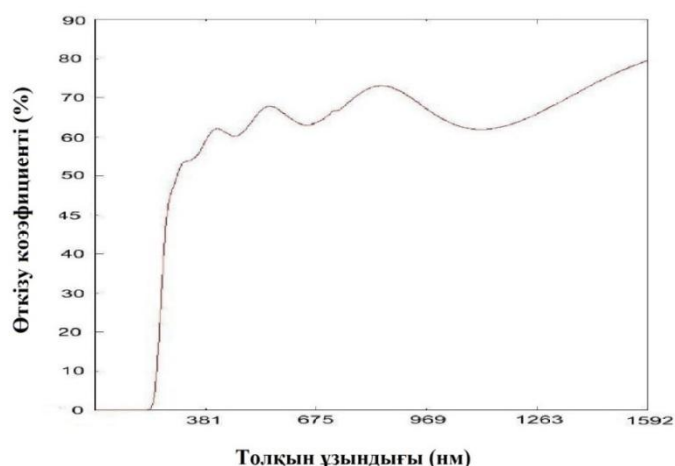


Рисунок 7– Спектр пропускания света

Определение коэффициента отражения

Теперь рассмотрим спектр отражения покрытия диоксида титана осажденного на поверхность кремния. На следующем 9 рисунке была снята зависимость коэффициента отражения окиси титана от длины волны в диапазоне от 200 нм до 1320 нм в широкой области спектра. Как было сказано в предыдущем разделе экспериментальной методики спектр отражения был измерен на спектрометре «Shimadzu».

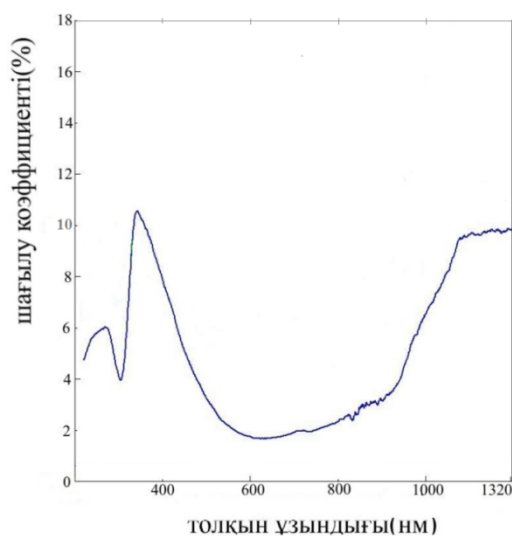


Рисунок 8- Спектр отражения покрытия диоксида титана (TiO_2)

Спектр отражения в видимой области, то есть при длинах волн от 470 нм до 900 нм коэффициент отражения уменьшается на 2%, а в коротковолновой области коэффициент отражения повышается на 9%, затем при длинах волн меньше 300 нм резко уменьшается. Причиной этого является то, что коротковолновые лучи могут активно отражаться на кристаллах оксида титана.

Резкое увеличение спектра отражения в длинноволновой области происходит в результате активного отражения на задней поверхности кремния длинноволновых лучей. В целом коэффициент отражения при всех длинах волн составляет около ~4,3%.

Заключение

1. Размер поперечного сечения диоксида титана осажденного на поверхность кремния составляет 239,2 нм. Размер поперечного сечения нанокристаллов диоксида титана, образованного в процессе проведения при высоком уровне концентрации TiCl_4 составляет 349,7 нм.

2. При маленьких частотах числа волны первый из основных пиков диоксида титана располагается при числе волны 150 см^{-1} , второй расположен в области 720 см^{-1} . Эти пики показывают, что диоксид титана соответствует анатазной фазе. Число волны диоксида титана, образованного в процессе проведения при высоком уровне концентрации TiCl_4 в среднем диапазоне появляется два пика, они расположены при числах волны 1200 см^{-1} и 1530 см^{-1} .

3. Коэффициент пропускания диоксида титана составляет около 70-75 %. Этот показатель определяет прозрачность диоксида титана. Такой оптический слой можно активно использовать в солнечных элементах в качестве антиотражающего слоя.

4. Спектр отражения в видимой области, то есть при длинах волн от 470 нм до 900 нм коэффициент отражения уменьшается на 2%, а в коротковолновой области коэффициент отражения повышается на 9%, затем при длинах волн меньше 300 нм резко уменьшается. Причиной этого является то, что коротковолновые лучи могут активно отражаться на кристаллах оксида титана. Резкое увеличение спектра отражения в длинноволновой области происходит в результате активного отражения на задней поверхности кремния длинноволновых лучей. В целом коэффициент отражения при всех длинах волн составляет около ~4,3%.

-
1. Kharlamova M.V., Kolesnik I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Preparation and Characterization of Iron-doped Mesoporous Titania. E-MRS Spring Meeting, France, Strasbourg, May 2008, book of abstracts, P. 14-60
 2. Gopal K. Mor, Karthik Shankar, Maggie Paulose, Oommen K. Varghese and Craig A. Grimes, "Use of Highly-Ordered TiO_2 Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells", Nano Letters 2006, Vol. 6, No. 2, P. 215-218.
 3. The chemistry of metal CVD/ ed. by Toivo Kodas and Mark Hampden-Smith. - Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo:VCH, 1994.
 4. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение, 2000. М., Наука.
 5. Garshev A.V., Kolesnik I.V., Ovchinnikov A.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. New gold precursors for Au/ TiO_2 catalysts. The 5-th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications GOLD-2009 26 – 29 July 2009, book of abstracts, P. 248.
 6. Xiaoli Cui, Xiaoyan Zhang, Mingxuan Sun. Novel TiO_2 and its Nanocomposites //Electrochemistry Communications, 2008, 10/3. P. 367-371.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ МЕДИ И ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ИХ РАЗМЕРЫ

Ж.Т. Накысбеков, М.Ж. Буранбаев, М.Б. Айтжанов, Г.С. Суяндыкова, М.Т. Габдуллин

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, пр. аль-Фараби, 71
jhasulan@list.ru

Аннотация. Исследованы закономерности роста порошков меди и их геометрия от параметров процесса электролиза. Рассмотрено влияние электрических параметров электролиза на формирование порошков меди. Определены методы получения субмикронных порошков и наночастиц меди. Методом оптической и электронной микроскопий определены формы и размеры получаемых порошков меди. Показано, что порошки меди сферической формы складываются в дендритную структуру. Определено влияние электронного облучения на размеры медных порошков

Ключевые слова наночастицы меди, электролиз, электронное облучение, субмикронные порошки

Введение

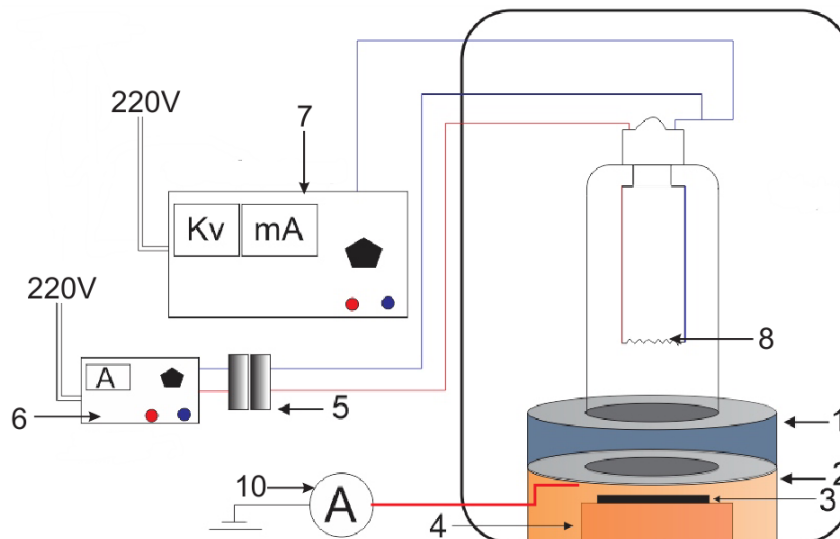
Металлические порошки используются в таких отраслях производства, как: порошковая металлургия, при создании антифрикционных [1], фрикционных [2], конструкционных, электротехнических материалов; гальванопластика [3], при изготовлении копий изделий и покрытий драгметаллами; сельское хозяйство, в качестве биоактивных добавок [4]; медицина, как составляющие бактерицидных тканей и мазей. В настоящее время в технике используются в основном порошки с размерами частиц более 10 мкм, при переходе размера порошков из микронной в субмикронную область ($d < 1$ мкм) структурные характеристики и свойства порошков изменяются, так как доля поверхностных атомов становятся соизмеримы с долей атомов в объеме. При переходе в нано область изменение структурных характеристик и свойств порошков наиболее выражена, доля поверхностных атомов соизмеримо или даже больше атомов в объеме, реакционная способность частиц становятся больше. Благодаря таким свойствам синтез субмикронных и нанопорошков являются актуальной задачи современного материаловедения. Из методов синтеза порошков металлов наибольшими перспективами, на наш взгляд, обладают электрохимические методы [5], которые за счет варьирования выбора условий электролиза, в первую очередь, силы тока и напряжения между электродами дают возможность управления скоростью электродных реакций и за счет этого производительностью, химическим составом, размерами и формой получаемых продуктов.

Методика эксперимента

Для синтеза порошков меди методом электролиза использовался электролит медного купороса: H_2O (900ml) + H_2SO_4 (100ml) + Cu_2SO_4 (70g). Анод – медный стержень с диаметром 4 мм погруженная в электролит на 2см (поверхность анода $2,5 \text{ см}^2$), катод – титановая пластина с системой охлаждения покрытая диэлектриком с открытой окошкой в форме квадрата с ребром 1 см (площадь открытой поверхности 1 см^2).

Экспериментальная установка для облучения электронами собрана в вакуумной камере ВУП 5 (рисунок 1). Облучение электронами проводилась в высоком вакууме. На вольфрамовую нить подавался ток с напряжением 6 В, вследствие термоэлектронной эмиссии из вольфрама вырываются электроны. Электроны ускоряются вследствие

отталкивания высоким отрицательным напряжением подаваемой на нить накала. Электроны облучают образец, на порошке меди происходит переизбыток электронов и частицы меди отталкиваются друг от друга. Это заметно по движению порошков меди. Чтобы порошки не разлетелись по камере, нужно помещать их в кварцевый цилиндр. Электроны покидают камеру через миллиамперметр в землю.



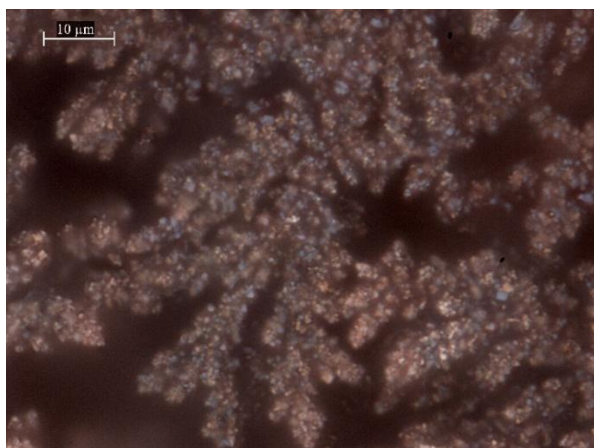
1-кварцевый цилиндр, 2-кварцевый диск с отверстием в центре, 3-облучаемый образец (порошок меди), 4-диэлектрик (фторопласт), 5-трансформатор низкого напряжения (состоит из двух обмоток которые отдалены друг от друга на 2 см для того чтобы не было пробоя высокого напряжения 9), 6-Латр (Лабораторный Автотрансформатор Регулируемый), 7-трансформатор высокого напряжения (напряжение постоянное), 8-вольфрамовая нить накала, 9-провод высокого напряжения (соединен с 8)

Рисунок 1 – схема экспериментальной установки для облучения электронами

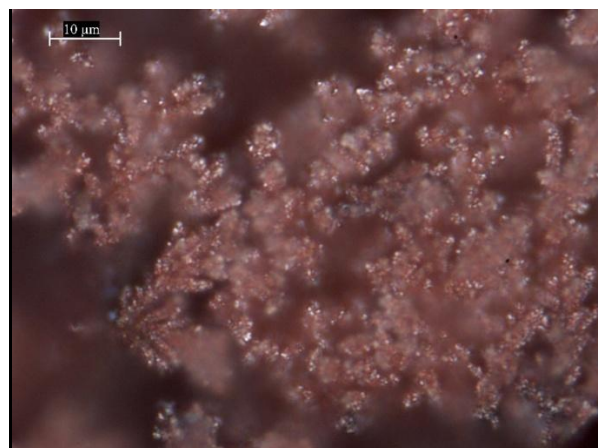
Результаты экспериментов и их обсуждение

Было установлено, что при электролизе порошки меди растут в виде дендритных структур, которые состоят из частиц меди сферической формы.

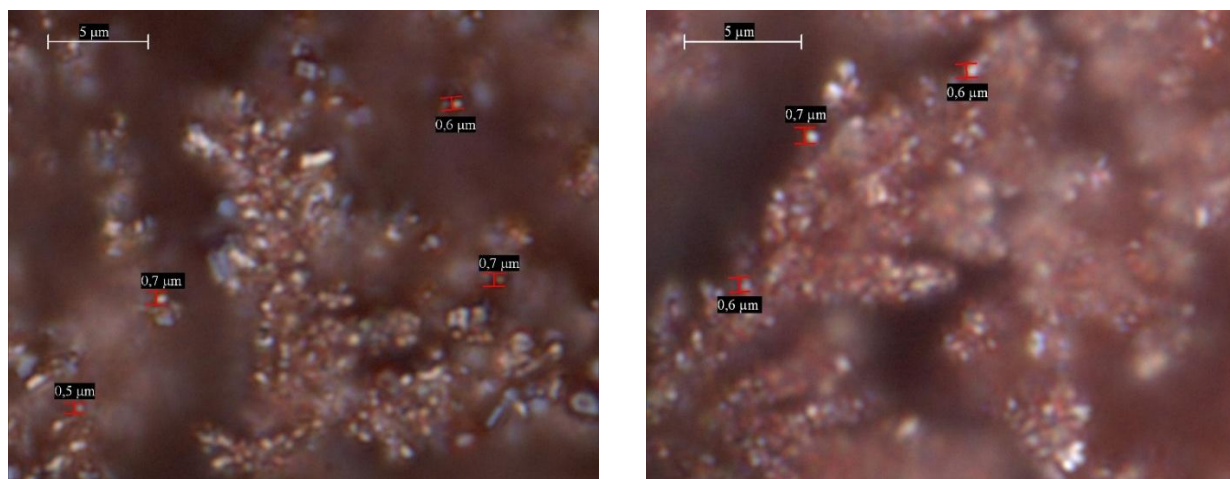
На рис.1. показано микрофотография субмикронных порошков меди снятые на цифровом материаловедческом микроскопе Leica DM 6000. На рис.1. показано сравнение порошков меди полученных при одинаковых напряжениях ($U=11.3В$) но при разной силе тока, методом электролиза.



а)



б)



а) I=4 А, увеличение 10 мкм, б) I=8 А, увеличение 10 мкм,
 в) I=4 А, увеличение 5 мкм, с размерами частиц меди, г) в) I=8 А, увеличение 5 мкм, с размерами частиц меди

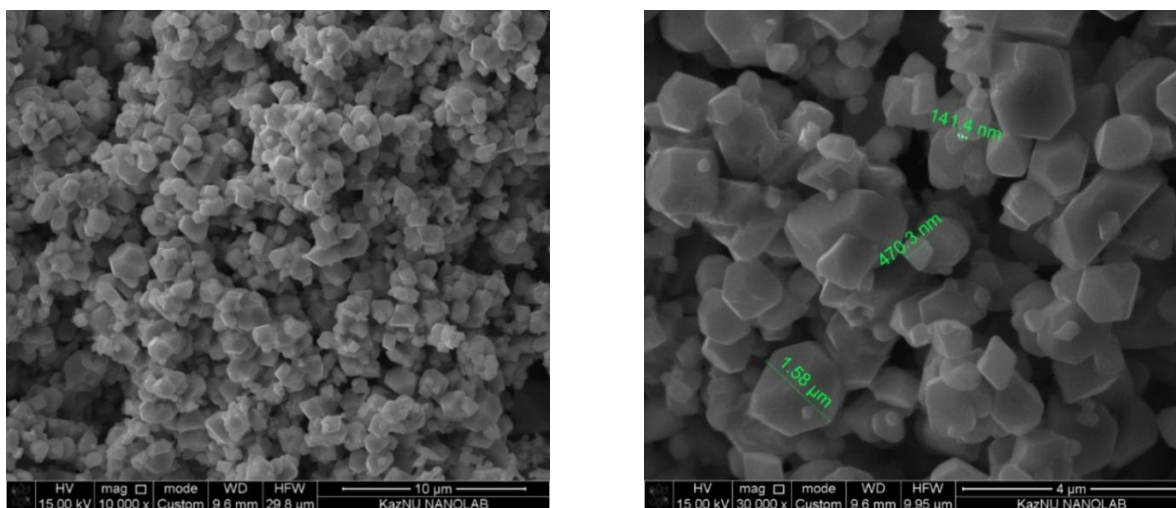
Рисунок 2 – Микрофотография субмикронных порошков меди

Как видно из рисунка 2, при одинаковых напряжениях (11.3В), но с разными силами тока (а-4А; б-8А) размеры порошков отличаются. При токе 4А размеры порошков 500нм (есть и меньше, порядка 250-300нм), а при 8А размеры частиц меди около 600 нм.

Из вышеизложенного, можно сделать вывод, что сила тока и размеры частиц, полученных при электролизе обратно пропорциональны. Это может быть обусловлено тем, что при электролизе через границу металл-электролит проходят электрические заряды, которые в результате электрохимической реакции ионизируют атомы на поверхности анода и эти атомы под действием кулоновского взаимодействия осаждаются на катоде. Чем больше ток, тем больше зарядов и соответственно больше атомов ионизируются и осаждаются на катоде. Это приводит к увеличению размеров получаемых частиц.

Экспериментально было определено, что при определенном пороге силы тока, на поверхности катода растут не порошки, а покрытие. Это можно объяснить тем, что при низкой плотности тока ионы металла, которые осаждаются на катоде, не образуют дендритную структуру, вследствие чего ионы металлов упорядочиваются на катоде в виде кристаллической структуры (медной пленки).

Полученные порошки меди имеют выраженную полидисперсность, вследствие нестабильности параметров процесса, в том числе электрических. Для стабилизации электрических параметров был использован реостат (потенциометр). Полученные порошки меди при стабильных электрических параметрах имеют более однородную по размерам частицы. На рисунке 3 показано микрофотография субмикронных порошков меди, снятая на многофункциональном растровом электронном микроскопе Quanta 3D 200i.



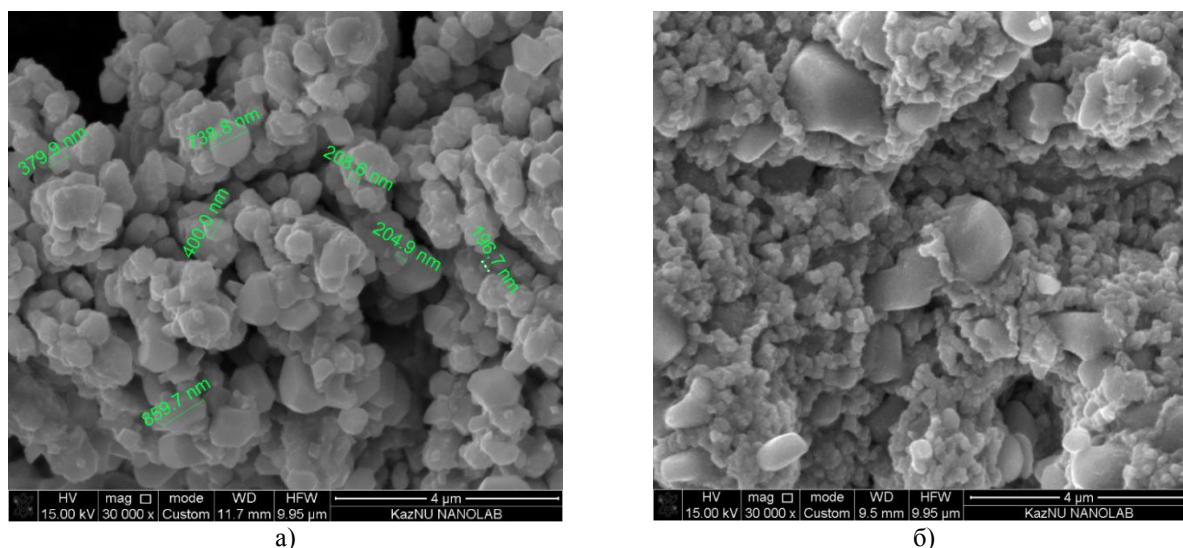
а) увеличение 10 мкм, б) увеличение 4 мкм, показаны размеры частиц меди

Рисунок 3 – Микрофотографий порошков меди снятые на электронном микроскопе

На рисунке 3 изображены микрофотографий субмикронных порошков меди, полученных методом электролиза, при $U=30V$, $I=1A$. Как видно на рисунке 3 субмикронные порошки меди имеют частицы меди с размерами 100 нм и меньше.

На рисунка 4 показаны электролитические порошки меди до и после электронного облучения.

Как видно из рисунка 4 до облучения средний размер порошков меди было 400-700 нм, после облучения средний размер частиц меди уменьшилось до 100-200 нм, то есть 3-4 раза. Но появились агломераты больших размеров, 1-3 мкм. Агломераты появились из-за термического эффекта, то есть они спеклись вследствие высокой температуры. Порошки облучались в течение 30 минут, высокое напряжение было $U=5kV$, поток электронов в секунду $n \sim 10^{19}$ ($I=1 \dots 2mA$).



а) порошок меди до облучения; б) порошок меди после облучения электронами

Рисунок 4 – электролитические порошки меди до и после электронного облучения

Выводы

1. Порошки меди, получаемые методом электролиза, имеют дендритную структуру.

2. При напряжений 30В и силе тока 1А получают медные субмикронные порошки с наночастицами меди.
3. Электронное облучение приводит к уменьшению размеров порошков 3-4 раза и образованию агломератов.

-
1. Zhang Y.D., Yan J.S., Yu L.G., Zhang P.Y., 2010. Effect of Nano-Cu Lubrication Additive on the Contact Fatigue Behavior of Steel. TribolLett., 37: pp.203–207.
 2. Jeongseok Oh, Changkyu Rhee, 2008. Tribological Performance of Cu-Ni Alloy Nanoparticles Synthesized using a Pulsed-Wire Evaporation Method. metals and materials International, 14: pp.425-432.
 3. Ю.Д. Гамбург Гальванические покрытия. Справочник по применению. – Москва: Техносфера, 2006. – 216 с.
 4. Гарасько Е. В., Тесакова М. В., Чуловская С. А., Парфенюк В. И. Применение наноразмерных медьсодержащих порошков в качестве эффективных биоцидных препаратов. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. №10. с. 116 -119.
 5. Parthasarathy P., Virkar A. V., 2010. Electrochemical Coarsening of Copper Powder in Aqueous Media. Journal of The Electrochemical Society, 5: pp.768-775

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Ж.Т. Накысбеков, Буранбаев М.Ж., Айтжанов М.Б., Габдуллин М.Т.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, пр. аль-Фараби, 71
jhasulan@list.ru

Аннотация. Исследованы закономерности роста порошков меди и их геометрия от параметров процесса электролиза. Показано, что при стабилизациях электрических параметров можно получить монодисперсные порошки. Определены методы получения субмикронных порошков и наночастиц меди. Методом оптической и электронной микроскопий определены формы и размеры получаемых порошков меди. Показано, что порошки меди сферической формы складываются в дендритную структуру.

Ключевые слова: наночастицы меди, электролиз, субмикронные порошки, электрохимический метод

Введение

Металлические порошки используются в таких отраслях производства, как: порошковая металлургия, при создании антифрикционных [1], фрикционных [2], конструкционных, электротехнических материалов; гальванопластика [3], при изготовлении копий изделий и покрытий драгметаллами; сельское хозяйство, в качестве биоактивных добавок [4]; медицина, как составляющие бактерицидных тканей и мазей. В настоящее время в технике используются в основном порошки с размерами частиц более 10 мкм, при переходе размера порошков из микронной в субмикронную область ($d < 1$ мкм) структурные характеристики и свойства порошков изменяются, так как доля поверхностных атомов становятся соизмеримы с долей атомов в объеме. При переходе в нано область изменение структурных характеристик и свойств порошков наиболее выражена, доля поверхностных атомов соизмеримо или даже больше атомов в объеме, реакционная способность частиц становятся больше. Благодаря таким свойствам синтез субмикронных и нанопорошков являются актуальной задачи современного материаловедения. Из методов синтеза порошков металлов наибольшими перспективами, на наш взгляд, обладают электрохимические методы [5], которые за счет варьирования выбора условий электролиза, в первую очередь, силы тока и напряжения между электродами дают возможность управления скоростью электродных реакций и за счет

этого производительностью, химическим составом, размерами и формой получаемых продуктов.

Методика эксперимента

Для синтеза порошков меди методом электролиза использовался электролит медного купороса: H_2O (900ml) + H_2SO_4 (100ml) + Cu_2SO_4 (70g). Анод – медный стержень с диаметром 4 мм погруженный в электролит на 2см (поверхность анода $2,5 \text{ см}^2$), катод – титановая пластина с системой охлаждения покрытая диэлектриком с открытой окошкой в форме квадрата с ребром 1 см (площадь открытой поверхности 1 см^2).

Было установлено, что при электролизе порошки меди растут в виде дендритных структур, которые состоят из частиц меди сферической формы.

На рис.1. показано микрофотография субмикронных порошков меди снятые на цифровом материаловедческом микроскопе Leica DM 6000. На рис.1. показано сравнение порошков меди полученных при одинаковых напряжениях ($U=11.3\text{В}$) но при разной силе тока, методом электролиза.

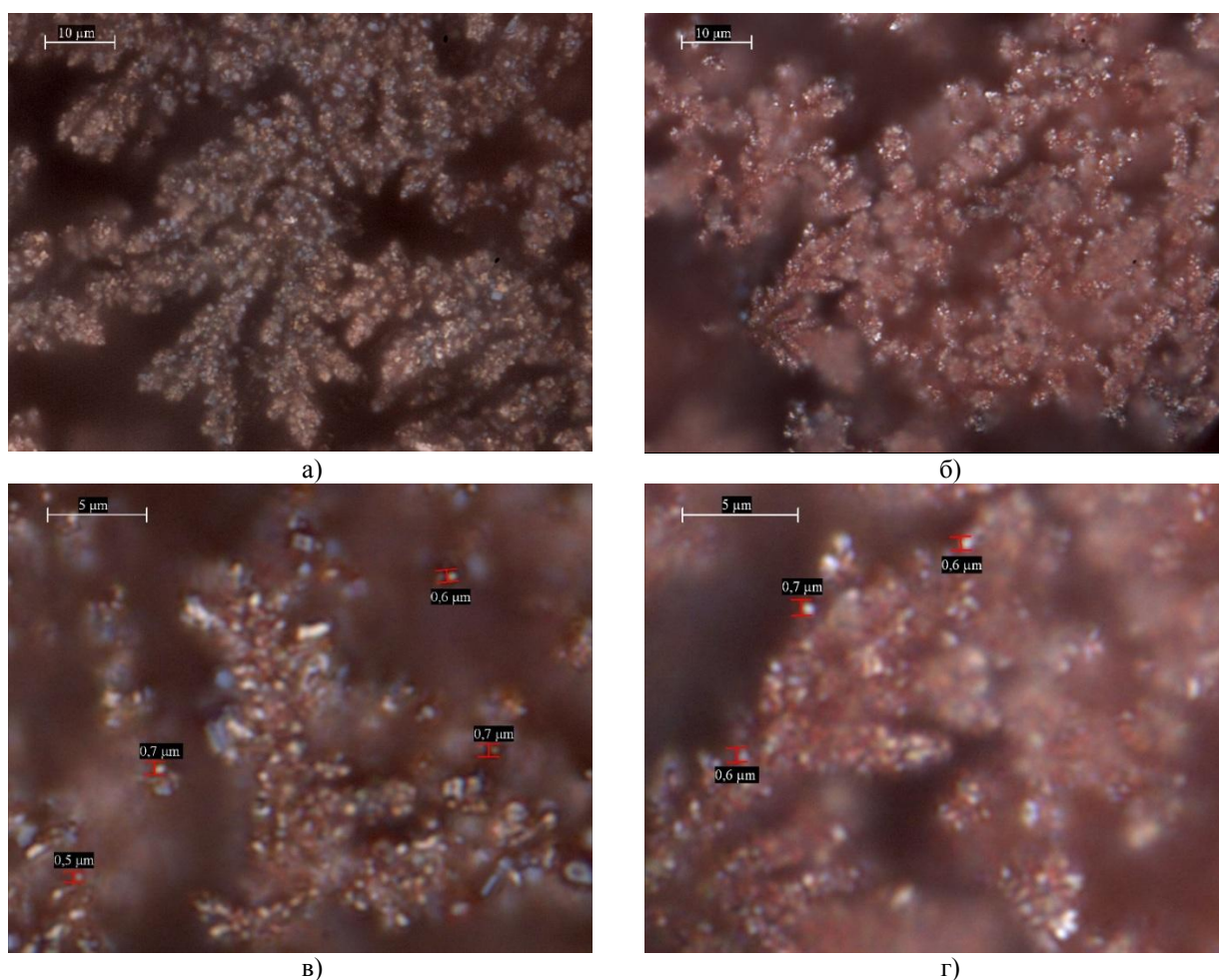


Рисунок 1 - Микрофотография субмикронных порошков меди; а) $I=4 \text{ А}$, увеличение 10 мкм, б) $I=8 \text{ А}$, увеличение 10 мкм, в) $I=4 \text{ А}$, увеличение 5 мкм, с размерами частиц меди, г) в) $I=8 \text{ А}$, увеличение 5 мкм, с размерами частиц меди

Как видно из рисунка 1, при одинаковых напряжениях (11.3В), но с разными силами тока (а-4А; б-8А) размеры порошков отличаются. При токе 4А размеры порошков 500нм (есть и меньше, порядка 250-300нм), а при 8А размеры частиц меди около 600 нм.

Из вышеизложенного, можно сделать вывод, что сила тока и размеры частиц, полученных при электролизе обратно пропорциональны. Это может быть обусловлено тем, что при электролизе через границу металл-электролит проходят электрические заряды, которые в результате электрохимической реакции ионизируют атомы на поверхности анода и эти атомы под действием кулоновского взаимодействия осаждаются

на катоде. Чем больше ток, тем больше зарядов и соответственно больше атомов ионизируются и осаждаются на катоде. Это приводит к увеличению размеров получаемых частиц.

Экспериментально было определено, что при определенном пороге силы тока, на поверхности катода растут не порошки, а покрытие. Это можно объяснить тем, что при низкой плотности тока ионы металла, которые осаждаются на катоде, не образуют дендритную структуру, вследствие чего ионы металлов упорядочиваются на катоде в виде кристаллической структуры (медной пленки).

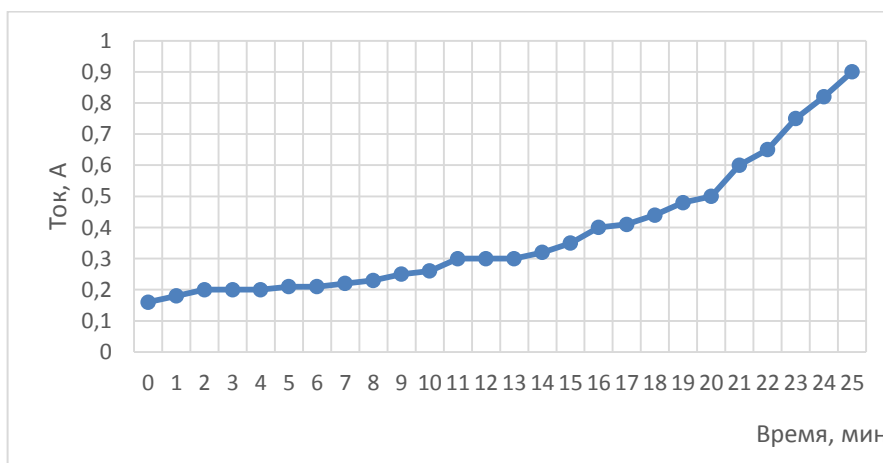


Рисунок 2 - Изменения силы тока по времени при стабильном напряжении $U=8V$, время электролиза 25 минут

В процессе электролиза сила тока со временем растет, это можно объяснить тем, что после начального слоя порошков, поверхность катода меняется, площадь рабочей поверхности растет, так как поверхность катода перестает быть гладкой. Чем больше шероховатость меди на катоде, тем больше рабочая поверхность и больше сила тока. На рис.2 показаны изменения силы тока от времени.

Полученные порошки меди имеют выраженную полидисперсность, вследствие нестабильности параметров процесса, в том числе электрических (рис.2.). Для стабилизации электрических параметров был использован реостат (потенциометр). Полученные порошки меди при стабильных электрических параметрах имеют более однородную по размерам частицы. На рис.3 показано микрофотография субмикронных порошков меди, снятая на многофункциональном растровом электронном микроскопе Quanta 3D 200i.

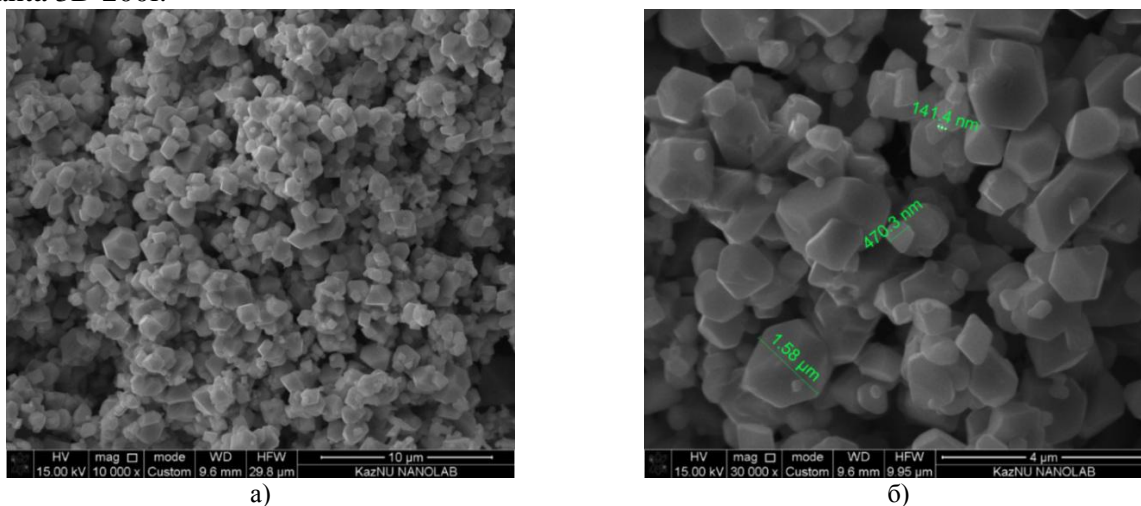


Рисунок 3 - Микрофотографии порошков меди снятые на электронном микроскопе: а) увеличение 10 мкм, б) увеличение 4 мкм, показаны размеры частиц меди

На рис.3 изображены микрофотографий субмикронных порошков меди, полученных методом электролиза, при $U=30V$, $I=1A$. Как видно на рисунке 3 субмикронные порошки меди имеют частицы меди с размерами 100 нм и меньше.

На рис.4 представлены микрофотографий порошков меди, полученных при разных концентрациях электролита, $U=11,3 В$.

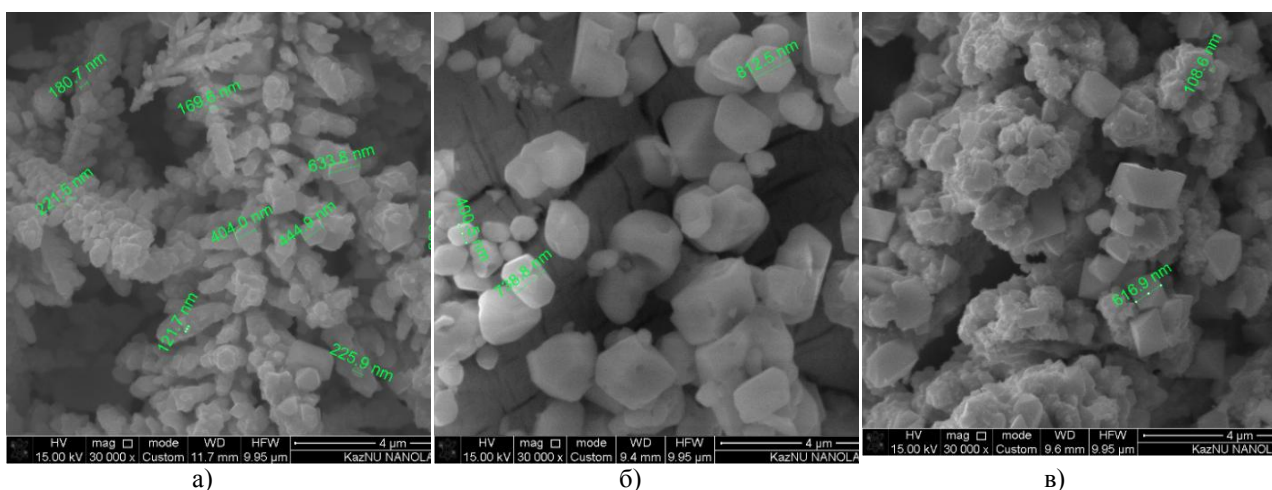


Рисунок 4 - Зависимость полученных порошков от концентраций электролита: а) H_2O (900ml) + H_2SO_4 (100ml) + Cu_2SO_4 (70g); б) H_2O (950ml) + H_2SO_4 (50ml) + Cu_2SO_4 (35g); в) H_2O (975ml) + H_2SO_4 (25ml) + Cu_2SO_4 (17,5g)

Снижение концентраций электролита в два раза (образец б) привело к увеличению размеров частиц меди, при снижении концентраций электролита в четыре раза (образец в) ухудшились геометрические формы получаемых порошков, но были частицы меньшие по размеру по сравнению с образцом б. Лучший показатель по размерам и форме порошков у образца а.

Выводы

1. Порошки меди, получаемые методом электролиза, имеют дендритную структуру.
2. Снижение концентраций электролита ведет к увеличению размеров частиц и к ухудшению геометрической формы.
3. При электролизе сила тока растет со временем, стабилизация электрических параметров увеличивает однородность частиц.
4. При напряжениях 30В и силе тока 1А получают медные субмикронные порошки с нано размерными частицами.

1. Zhang Y.D., Yan J.S., Yu L.G., Zhang P.Y., 2010. Effect of Nano-Cu Lubrication Additive on the Contact Fatigue Behavior of Steel. TribolLett., 37: pp.203–207.
2. Jeongseok Oh, Changkyu Rhee, 2008. Tribological Performance of Cu-Ni Alloy Nanoparticles Synthesized using a Pulsed-Wire Evaporation Method. Metals and materials International, 14: pp.425-432
3. Ю.Д. Гамбург Гальванические покрытия. Справочник по применению. – Москва: Техносфера, 2006. – 216 с.
4. Гарасько Е. В., Тесакова М. В., Чуловская С. А., Парфенюк В. И. Применение наноразмерных медьсодержащих порошков в качестве эффективных биоцидных препаратов. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. №10. с. 116 -119.
5. Parthasarathy P., Virkar A. V., 2010. Electrochemical Coarsening of Copper Powder in Aqueous Media. Journal of The Electrochemical Society, 5: pp.768-775

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА ГРАФЕН-ПОЛИМЕР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

Ильин А.М., Кудряшов В.В., Тулегенова М.А., Мырзабекова М.М.

ННЛОТ КазНУ им. аль-Фараби

Многие трудности, связанные с использованием графена исходят из его довольно закрытой электронной структуры. Это приводит к слабому взаимодействию между поверхностью графена и атомами многих потенциально выгодных матричных материалов. Гидрофобность и химическая инертность графена обусловлены сильными ковалентными sp^2 С-С связями по сравнению со слабым взаимодействием поверхностей этих наноструктур с атомами других веществ. Кроме того, слабые Ван-дер-Ваальсовы связи являются причиной легкого скольжения графеновых слоев между собой [1]. Все эти недостатки сокращают применимость этого материала без предварительной обработки (as-grown). Для преодоления этих недостатков предлагается функционализировать получаемый графен такими методами, как радиационная модификация.

Так называемые "мостиковые" радиационные дефекты в малослойном графене могут существенно улучшить способность к связыванию поверхности графена с атомами многих веществ, представляющих интерес, в частности, с полимерными материалами, за счет формирования дополнительных прочных ковалентных связей.

Графеновые структуры рассматриваются как перспективные материалы для широкого круга будущих технологий, связанных с производством новых композиционных материалов, хранителей и носителей водорода для водородной энергетики, электронных устройств, электрических источников, в частности, литий-ионных батарей [2].

Образцы графена были получены методом CVD на никелевой подложке, после чего были перенесены на диэлектрическую подложку Si/SiO₂ и охарактеризованы рамановской спектроскопией и оптической микроскопией. Создание радиационных дефектов проводилось на электронном микроскопе FEI Quanta 3D 200i, площадь облучения составляла 100 мкм², а доза облучения 10¹⁸ e⁻/см². Для создания композита использовался полимер PMMA, который наносился на подложку методом «spin-coating». Вид композита представлен на оптической микрофотографии (Рис. 1а).

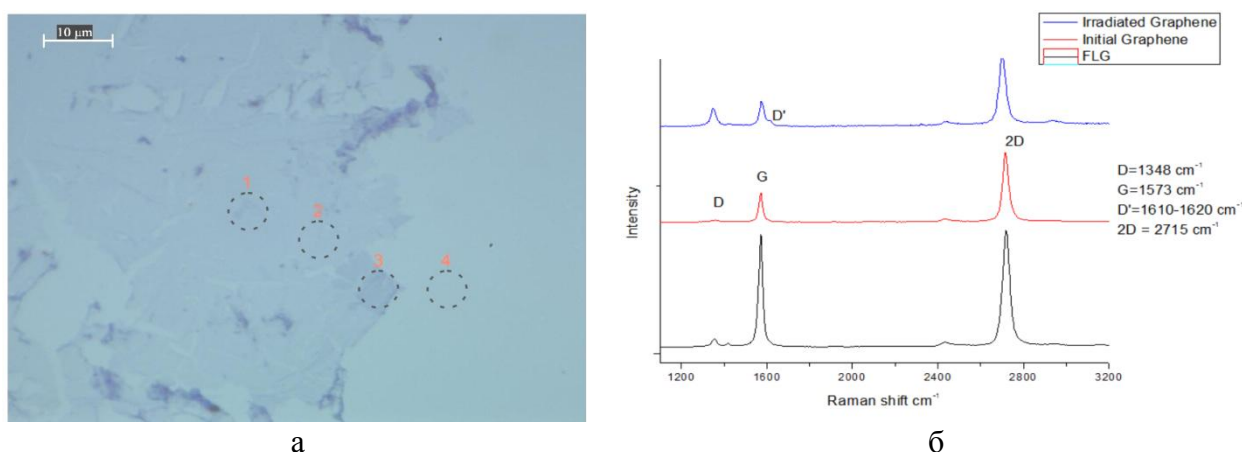


Рисунок 1 Оптическая микрофотография композита графен-полимер (а) и рамановские спектры исходного и облученного графена и FLG (б)

С помощью атомно-силового микроскопа проводился качественный анализ механических характеристик композита графен-полимер, путем вдавливания индентора (зонда) и измерения глубины проникновения зонда в полученный композит. В данной

работе использовался зонд с алмазным покрытием и радиусом закругления 100 нм, модель DCP-11 фирмы NT-MDT. Были выбраны четыре области для сравнения механических свойств композита: 1) облученный графен + PMMA 2) графен + PMMA 3) FLG (3-4 слойный графен) + PMMA 4) Si/SiO₂ + PMMA. Данные области выделены на АСМ изображении (Рисунок 2) и на оптической микрофотографии представленной выше.

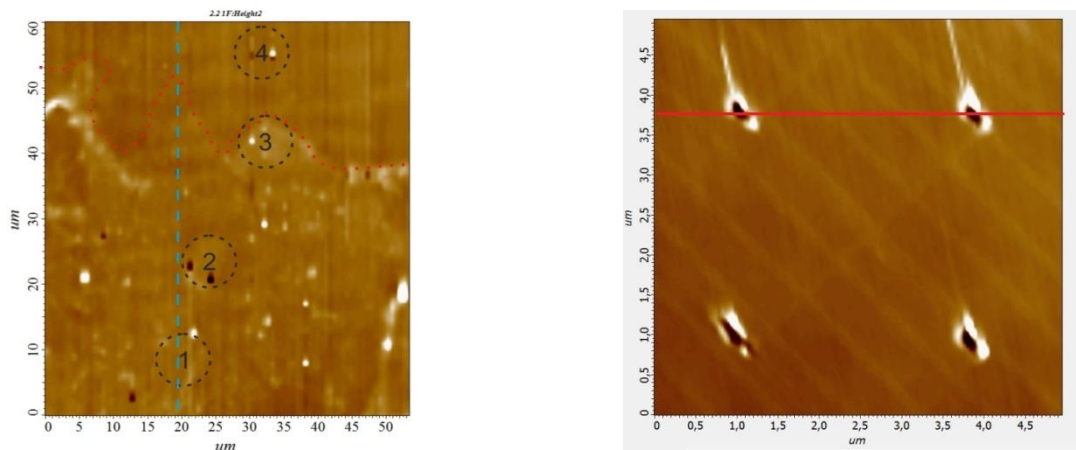


Рисунок 2 Морфология поверхности композита графен-полимер, и область индентирования

Результаты измерения показали существенное изменение глубины проникновения индентора в образец. На рисунке 3(а) указана глубина проникновения индентора в различных областях композита графен-полимер.

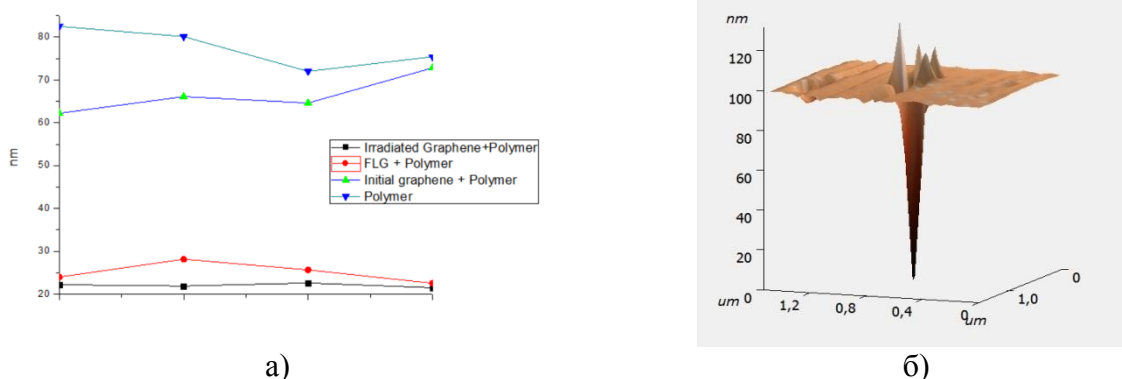


Рисунок 3. Зависимость изменения глубины проникновения индентора в композит, от выбора типа композита графен-полимер(а) 3D изображение вдавленной поверхности (б)

Из рисунка видно, что графен существенно повлиял на механические свойства композита, а облученный графен привел к 3-х кратному увеличению твердости композита графен-полимер.

1. Rajatendu Sengupta, Mithun Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, Anil K. Bhowmick. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. Progress in Polymer Science 36 (2011) 638–670.
2. J.J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang, V. Meunier, B.G. Sumpter, A. Srivastava, M. Conway, A.L. Mohana Reddy, J. Yu, R. Vajtai, Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors. Nano Letters 11 (2011) 1423–1427.

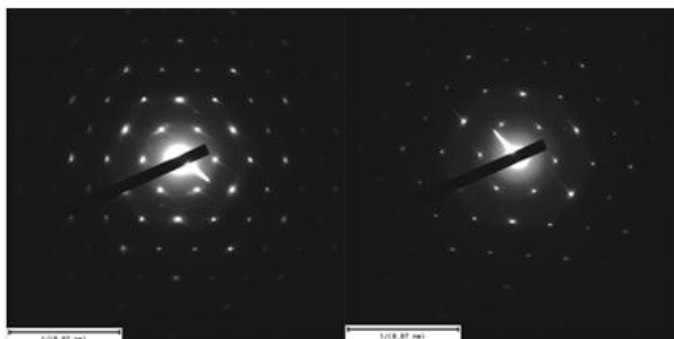
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА

¹Ильин А.М., ¹Кудряшов В.В., ¹Тулегенова М.А., Gary Beall*

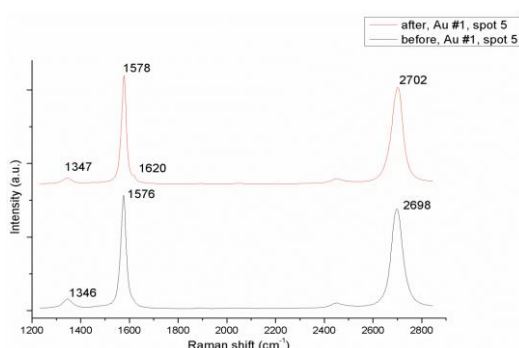
*Texas State University, San-Marcos, USA , ¹ННЛОТ КазНУ им. аль-Фараби

Хорошо известно, что графен и малослойные графеновые структуры рассматриваются как многообещающие элементы для нанoeлектроники, суперчувствительных сенсоров, в водородной энергетике и даже как элемент для упрочнения композиционных материалов. Моделирование углеродных наноструктур показывает, что присутствие дефектов может улучшать физико-механические свойства. Более того, в некоторых случаях радиационное воздействие может служить как технологический инструмент для контролируемого изменения свойств углеродных наноструктур.

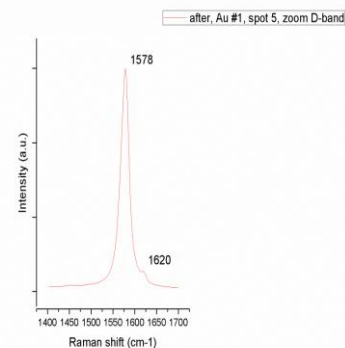
Образцы графена были получены методом химического осаждения из газовой фазы, в качестве подложки использовался полированный никель, шероховатость которого составляла 20 нм. После синтеза на никелевой подложке, образцы малослойного графена были перенесены на золотую сетку для ПЭМ (Au grid, 200M). С помощью электронного микроскопа JEOL 2010f, проводилось облучение электронами с энергией 200 кэВ, током пучка 50 мкА и временем экспозиции 30 мин. Были сняты электронограммы до и после облучения. Используя программное обеспечение ImageJ, была проведена расшифровка электронограмм, которая показала изменение межплоскостного расстояния. Анализ рамановских спектров показал изменения структуры полученных образцов после облучения, а именно, изменение интенсивности D пика и появление пика D' характерного для дефектного малослойного графена.



а)



б)



в)

Рисунок а) Электронограммы малослойного графена (исходного и облученного малослойного графена) б) рамановские спектры (до и после облучения) в) рамановский спектр высокого разрешения

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

<i>А.А. Бетекбаев, Д.А. Калыгулов, Д.М. Скаков, Б.Н. Мукашев</i> Высокотехнологические производства по созданию «зелёной», кремниевой фотоэнергетики в Казахстане.....	3
<i>А.А. Шерченков, С.А. Козюхин, А.В. Бабич, А.О. Якубов, П.И. Лазаренко, С.П. Тимошенков, Н.Е. Коробова</i> Кинетика кристаллизации тонких пленок материала фазовой памяти на основе соединения $Ge_2Sb_2Te_5$	7
<i>С.Е. Кумекоев, Н.К. Саитова, Е.О. Сыргалиев, И.Н. Ясиевич.</i> Спектры фотолюминесценции углеродсодержащих наноструктурных объектов.....	12
<i>О.П. Максимкин</i> Эволюция структуры, фазового состава и физико-механических свойств облученных реакторных сталей в процессе деформации.....	13
<i>А.И. Купчишин</i> О решении уравнений каскадно-вероятностного процесса (больцмана) каскадно-вероятностным методом.....	14
<i>А. Дробышев, Ю. Стржемечный, А. Алдияров, Е. Коршиков, Д. Соколов</i> О некоторых особенностях фазовых переходов газ – твердое тело при низких температурах.....	17
<i>N.D. Sakhnenko, M.V. Ved', I.Yu. Yermolenko, S.I. Zubanova</i> Surface morphology of Fe-Co-Mo electrolytic coatings.....	20
<i>З.Ж. Жанабаев, К.К. Диханбаев</i> Эффективные параметры пористого слоя полупроводниковых солнечных элементов.....	24
<i>A.B. Akanaev and B.A. Akanaev</i> Terahertz radiation detector based on nanostructure of tunneling transition in semiconductor system GaAs + NiSb.....	30
<i>С.А. Козюхин, А.Р. Тамеев, Г.Л. Русинов, В.К. Иванов</i> Твердотельные сенсibilизированные солнечные элементы: достижения, тенденции, проблемы.....	34

СЕКЦИОННОЕ ЗАСЕДАНИЕ

<i>Д.И. Бакранова, С.А. Кукушкин, К.Х. Нусупов, А.В. Осипов, Н.Б. Бейсенханов</i> Структура и фазовый состав эпитаксиальных пленок SiC, выращенных методом замещения атомов.....	37
--	----

<i>С.А. Оразбаев, Т.С. Рамазанов, М.Т. Габдуллин, М.К. Досболаев, Д.Б. Омирбеков</i> Влияние температуры газа на размеры и структуры пылевых наночастиц.....	38
<i>M.V. Ved, N.D. Sakhnenko, A.V. Karakirkchi</i> Mixed cobalt containing peo-coatings on aluminum alloy.....	40
<i>А.К. Жубаев, Е.А. Кантарбай</i> Моделирование мессбауэровских спектров фаз бинарной системы железо-олово.....	44
<i>Х.А. Абдуллин, М.Т. Габдуллин, Т.С. Рамазанов, Д.В. Щур, Д.Г. Батрышев, Д.В. Исмаилов, Е. Ерланулы</i> Гидрогенизация фуллеренов как способ хранения водорода.....	51
<i>Ф.Р. Капсаламова, Б.К. Кенжалиев, В.Г. Миронов</i> Фазовые превращения в порошковом сплаве Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C, полученного методом механохимического легирования.....	54
<i>Қ.Ж. Төлепберген., К.К. Диханбаев, Е., Шабдан, А.С Джунусбеков, С. Сайланбек, Ш.Б. Байганатова, А.И. Бондарев</i> Создание солнечного элемента на основе TiO ₂ сенсibilизированного красителем	56
<i>А.А. Мархабаева, Х.А. Абдуллин, В.М. Лисицын, Р.Р. Немкаева, Г.А. Байгаринова</i> Фотолюминесценция и фотокаталитическая активность вольфрамата цинка.....	60
<i>Ж.О. Мукаш, Н.К. Саитова, Л.В. Гриценко, С.Е. Кумекоев, Х.А. Абдуллин</i> Разработка гидротермального метода синтеза плёнок ZnO:В и исследование их свойств.....	65
<i>К.М. Мукашев, Б.А. Курбанова</i> Профиль распределения дефектов по глубине прохождения заряженных частиц.....	70
<i>К.М. Мукашев, А.Е. Мтсбекова</i> Термические и энергетические явления в металлах, насыщенных водородом	74
<i>Аймаганбетова З.К., Шункеев К.Ш., Жантурина Н.Н., Бармина А.А., Л.Н. Мясникова., Д.М. Сергеев, Ш.Ж.Сагимбаева</i> Деформационно-стимулированная люминесценция кристаллов KCl, KBr и KI.....	78
<i>З.К. Аймаганбетова, К.Ш. Шункеев, Н.Н. Жантурина, А.А. Бармина Л.Н. Мясникова Д.М. Сергеев Ш.Ж. Сагимбаева</i> Термостимулированная люминесценция кристаллов KCl, KBr И KI в поле упругой и пластической деформации.....	86
<i>Т. Кульсартов, Е. Чихрай, В. Шестаков, И. Кенжина, С. Аскербеков, Ж. Файзуллаева, Ж. Заурбекова</i> Ванадий қоспалары негізіндегі жүйелерде сутегі	93
<i>А.С. Дегтярева Э.К. Тундыбаева, С.Ж. Иманкулова, Д.К. Себепова</i> Конфигурационная структура металлических жидкостей.....	94

<i>В. С. Антощенко, А. А. Мигунова, Ю. В. Францев, О. А. Лаврищев, Р. Р. Немкаева</i> Фазовая трансформация при синтезе пленок оксидов меди.....	96
<i>А. Э. Наривский, Г. Ш., Яр-Мухамедова, Н. В. Маркова</i> Влияние особенностей селективного растворения сплава 06ХН28МДТ на его стойкость к мкк в высокоокислительной среде.....	103
<i>В. С. Минаев, С. П. Тимошенко, Н. Е. Коробова, В. В. Калугин</i> Изучение стеклообразующей способности халькогенидных стекол и прогнозирование новых материалов для элементов фазовой памяти.....	110
<i>В. З. Габдракипов, А. А. Купчишин, А. И. Купчишин, К. Б. Тлебаев</i> Исследование оптических свойств облученных полимерных материалов и их моделирование на ЭВМ.....	116
<i>А. И. Купчишин, А. А. Купчишин, Н. А. Воронова</i> Моделирование на ЭВМ радиационных дефектов в материале.....	118
<i>А. И. Купчишин, А. А. Купчишин, Н. А. Воронова</i> Об определении концентрации дефектов методом позитронного зондирования	121
<i>А. И. Купчишин, А. А. Купчишин, Е. В. Шмыгалева, Т. А. Шмыгалева</i> Моделирование на ЭВМ процессов радиационного дефектообразования в железе, облученном ионами.....	124
<i>А. И. Купчишин, Б. Г. Таипова, А. А. Купчишин, Н. А. Воронова, В. И. Курдюшкин</i> О некоторых моделях разрушения полимерных материалов.....	128
<i>А. И. Купчишин, Б. Г. Таипова, М. Н. Ниязов</i> Исследование механических свойств многослойного композита.....	131
<i>А. И. Купчишин, М. Н. Ниязов</i> Определение погрешности при работе на модернизированной разрывной установке РУ-50 различными способами.....	134
<i>О. В. Есырев, А. А. Купчишин, А. И. Купчишин, Н. А. Воронова</i> Влияния электронного облучения на биофизические параметры озера Сорбулак.....	137
<i>В. Z. Mansurov, B. S. Medyanova, S. T. Sabitov, G. Partizan, A. B. Koshanova, M. E. Mansurova, B. T. Lesbayev</i> Synthesis of micro - and nanodiamonds by the method of oxygen-acetylene torch	140
<i>G. Partizan, B. Z. Mansurov, B. S. Medyanova, A. B. Koshanova, M. E. Mansurova, B. A. Aliyev, Xin Jiang</i> Low-temperature synthesis of carbon nanotubes on nickel nanopowders	144
<i>S. Dyussebayev, O. Prikhodko, A. Sazonov, Zh. Tolepov, N. Almasov, S. Maksimova, N. Guseinov, K. Turmanova</i> Thickness effect on the optical and electrical properties of nanosized Ge-Sb-Te films containing Bi.....	152

<i>С.Л. Михайлова, Е.С. Мухаметкаримов, О.Ю. Приходько, К. Даутхан, С.Я. Максимова, Н.К. Манабаяев, Р.Р. Немкаева</i> Оптические и электрические свойства пленок аморфного углерода, модифицированных серебром.....	154
<i>А.П. Рязузов, Р.Р. Немкаева, Р.К. Алиаскаров, Н.Р. Гусейнов</i> Влияние условий синтеза на структуру и свойства а-С:H<Sn _x > пленок, приготовленных ионно-плазменным методом на постоянном токе.....	156
<i>О.Е. Кайполдаев, М.Ж. Буранбаев, А.Д. Мурадов, К. Тауасаров, Г.А. Байгаринова, Е.С. Мухаметкаримов, Н.Р. Гусейнов</i> Технология получения слоистых пленок Ti ₃ C ₂ методом вакуумной фильтрации	160
<i>Ш. Жанадилдаева, С.Б. Алдабергенова, Г.К. Мусабек, К.К. Диханбаев, Е.Т. Таурбаев</i> Формирование пленки диоксида титана с помощью химического пароосаждения из раствора TiCl ₄	161
<i>Ж.Т. Накысбеков, М.Ж. Буранбаев, М.Б. Айтжанов, Г.С. Суюндыкова, М.Т. Габдуллин</i> Особенности формирования электролитических порошков меди и влияние электронного облучения на их размеры.....	167
<i>Ж.Т. Накысбеков, М.Ж. Буранбаев, М.Б. Айтжанов, М.Т. Габдуллин</i> Синтез наночастиц меди методом электролиза.....	171
<i>Ильин А.М., Кудряшов В.В., Тулегенова М.А., Мырзабекова М.М</i> Изучение механических свойств композита графен-полимер с использованием атомно-силового микроскопа.....	175
<i>Ильин А.М., Кудряшов В.В., Тулегенова М.А., Gary Beall</i> Исследование влияния электронного облучения на структуру малослойного графена.....	177