

Міністерство освіти і науки України
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імення Ігоря Сікорського»

О.Т. Богорош
С.О. Воронов
Р.І. Петришин
В.М. Крамар
О.Г. Шайко-Шайковський

СКЛО, СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКИ, ГРАФЕН, ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ НАДПРОВІДНИКИ

Частина 6

Навчальний посібник



Чернівці
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича
2022

УДК 620.2(075.8)

С 43

Друкується за ухвалою Вченої ради
Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича
(протокол № 5 від 2704.2022 року)

Рецензенти:

О.Е. Васильсва, професор кафедри прикладної математики і механіки Львівського державного університету безпеки життєдіяльності, доктор технічних наук, професор;

Р.М. Пелешак, професор кафедри фізики Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, доктор фіз.-мат. наук, професор.

С 43 Скло, сегнетоелектрики, графен, високотемпературні надпровідники. – Ч. 6: навч. посіб. /О.Т. Богорош, С.О. Воронов, Р.І. Петришин, В.М. Крамар, О.Г. Шайко-Шайковський (за заг. ред. О.Г. Шайко-Шайковського). Чернівці : Чернівець. нац. ун-т ім. Юрія Федьковича. 2022. 312 с.

ISBN

Навчальний посібник – шоста частина із серії “Від традиційних до нових матеріалів” містить огляд сучасних підходів, шляхів і технологій створення перспективних матеріалів, призначених для використання у різних галузях науки і техніки. Потреба у таких матеріалах виникає, наприклад, у сучасних наукових дослідженнях, що здійснюються за екстремальних умов – надвисоких тисків, та температури.

Посібник присвячений для поглиблення знань здобувачів першого (бакалаврського), другого (магістерського) та третього (освітньо-наукового) рівнів вищої освіти з питань, важливих для розуміння сучасних тенденцій в розвитку матеріалознавства і машинобудування, конструюванні нових зразків техніки та розробці новітніх технологій. Кожний розділ посібника є автономним, що робить зручним його використання здобувачами різних рівнів вищої освіти та різних спеціальностей. У заключній частині кожного розділу міститься перелік питань для самостійного контролю глибини засвоєння навчального матеріалу.

Посібник може бути корисним для спеціалістів у галузі сучасного матеріалознавства та розробників сучасних технологій захисту поверхонь деталей машин, надання їм потрібних механічних, електричних, магнітних і оптичних властивостей.

УДК 620.2(075.8)

© Богорош О.Т., 2022

© Воронов С.О., 2022

© Петришин Р.І., 2022

© Крамар В.М., 2022

© Шайко-Шайковський О.Г., 2022

© Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, 2022

ISBN 978-966-423-713-7

ЗМІСТ

Вступ.....	8
1.Новітні полімерні матеріали та сегнетоелектрики.....	10
1.1.Полілактид.....	10
1.1.1. Виробництво.....	11
1.1.2. Властивості.....	13
1.1.3. Застосування.....	15
1.1.4. Властивості біодеградації.....	20
2. SHRILK.....	23
2.1. Опис.....	23
2.2. Застосування.....	24
2.3. Забруднення та недоліки матеріалу.....	25
2.4. Висновки та перспективи.....	26
Контрольні питання.....	27
3.Сегнетоелектрики полівінілденфториду (ПВДФ).....	29
3.1. Основна частина та загальні відомості.....	29
3.1.1. Полівінілденфторид.....	31
3.1.2. Гнучка пам'ять сегнетоелектричного полімеру.....	34
3.1.3. Сегнетоелектричні польові транзистори.....	36
3.1.4. Пам'ять сегнетоелектричного конденсатора на основі наноструктур.....	40
3.1.5. Сегнетоелектрична резистивна пам'ять.....	44
3.1.6. Сегнетоелектричні полімерні перетворювачі Енергії.....	46
3.2. Пристрої для збирання енергії.....	46
3.2.1. Багатофункціональні датчики.....	50
3.2.2. Висновки та перспективи.....	55
Контрольні питання.....	57
4. Скло, ситали.....	60
4.1. Загальні відомості.....	60
4.2. Скло та інші матеріальні вироби на основі розплавів.....	62
4.3. Скло та його властивості.....	63
4.4. Виробництво ситалів.....	64
4.4.1. Види ситалів.....	66
4.4.2. Схема режиму термообробки скла для отримання ситалів.....	69
4.4.3. Використання ситалів.....	70

4.4.4. Електроізоляційні ситали	71
4.4.5. Використання ситалів в ювелірній справі	71
4.4.6. Стоматологічні ситали.....	73
4.5. Висновок	75
Контрольні питання.....	76
5. Моноалюмінід нікелю NiAl.....	79
5.1. Вступ, загальні відомості	79
5.2. Бета-фаза на основі моноалюмініду нікелю	80
5.2.1. Легування β-фази.....	87
5.2.2. Дифузія в β-фазі.....	91
5.3. Мартенситне перетворення в системі Ni-Al.....	94
5.3.1. Структурні особливості мартенситного Перетворення β-фази різного ступеня пересичення нікелем, кобальтом,хромом	99
5.3.2. Леговані мартенситні сплави на основі β-фази.....	106
5.4. Висновок.....	108
Контрольні питання.....	108
6. Аморфний літій.....	110
6.1. Вступ. Загальні відомості	110
6.2. Літійфосфороксинітрит (LiPON)	111
6.3. Аморфний оксид на основі LiSiCON.....	123
6.4. Висновки	136
6.5. Рекомендації	137
Контрольні питання.....	137
7. Штучні композиційні матеріали	139
7.1. Вступ. Загальні відомості	139
7.2. Будова композиційних матеріалів	140
7.3. Дисперсно-зміцнені композиційні матеріали	142
7.4. Будова волокнистих композиційних матеріалів.....	144
7.5. Види і властивості волокнистих ущільнювачів.....	145
Контрольні питання.....	147
8. Антифрикційні матеріали	149
8.1. Природа фрикційності та антифрикційності.....	149
8.2. Металеві антифрикційні матеріали	150
8.3. Природні антифрикційні матеріали	151
8.4. Полімерні антифрикційні матеріали	152
8.5.Термопластичні матеріали	153

8.6. Термореактивні полімерні матеріали	159
8.7. Самозмазуючі полімерні композитні матеріали.....	165
8.8. Металокерамічні антифрикційні матеріали	168
8.9. Антифрикційні покриття.....	168
8.10. Висновок	169
Контрольні питання.....	172
9. Графен у галузях промисловості.....	172
9.1. Вступ. Загальні відомості	172
9.2. Будова графену	173
9.3. Отримання графену.....	174
9.4. Властивості графену	174
9.4.1. Електронні властивості	175
9.4.2. Оптичні властивості	176
9.5. Використання графену.....	176
9.5.1. Перспективи в електроніці	176
9.5.2. Використання в акумуляторах	177
9.5.3. Безпілотники	177
9.6. Потенційні можливості використання графену.....	177
9.6.1. Електроніка.....	177
9.6.2. Оптоелектроніка	181
9.6.3. Дослідження космосу.....	183
9.6.4. Очищення води	184
9.6.5. Автомобілебудування.....	186
9.6.6. Медицина.....	187
9.6.7. Промисловість.....	189
9.6.8. Військово-промисловий комплекс	190
9.7. Небезпека графену.....	190
9.8. Висновки.....	191
Контрольні питання.....	191
10. Особливості феромагнітних 2D матеріалів на прикладі CrI ₃ (об'ємний трийодид хрому CrI ₃).....	194
10.1. Вступ. Загальні відомості	194
10.1.1. Особливості виготовлення CrI ₃	195
10.1.2. Електричні властивості	202
10.1.3. Оптичні властивості	206
10.2. Висновки.....	213
10.3. Рекомендації.....	214

Контрольні питання.....	215
11. Напівпровідники PEDOT:PSS	217
11.1. Вступ. Загальні відомості	217
11.2. Властивості PEDOT:PSS	218
11.2.1. Термоелектричні властивості.....	218
11.2.2. Оптичні властивості.....	219
11.3. Застосування PEDOT:PSS.....	219
11.3.1. Використання органічних полімерів в електроніці	219
11.3.2. Використання в медицині.....	221
11.3.3. Використання PEDOT:PSS в органічних сонячних батареях.....	222
11.4. Переваги та недоліки PEDOT:PSS	224
11.5. Висновок	224
Контрольні питання.....	225
12. Високотемпературні надпровідники	227
12.1. Вступ. Огляд літератури	227
12.2. Високотемпературні надпровідники.....	227
12.2.1. Поведінка надпровідників в зовнішніх магнітних полях. Надпровідники другого роду	231
12.2.2. Поведінка тонких плівок ВТНП у магнітному полі. Модель Коффі-Клема	238
12.3. Вимірювання характеристик високотемпературних надпровідників	243
12.3.1. Методика вимірювання поверхневого імпедансу і аналіз вимог до вимірювальних резонаторів.....	243
12.3.2. Атестація плівок по НВЧ втратам	246
12.4. Висновки.....	249
Контрольні питання.....	249
13. Високотемпературні надпровідникові матеріали.....	251
13.1. Вступ. Загальні положення.....	251
13.2. Фізика надпровідних матеріалів.....	252
13.2.1. Теорія Бардина – Купера – Шріффера	253
13.2.2. Класифікація надпровідних матеріалів за магнітними властивостями	253
13.2.3. Класифікація надпровідних матеріалів.....	256
13.2.4. Магнітні явища у надпровіднику.....	258

13.3. Високотемпературна надпровідність	260
13.3.1. Природа високотемпературної надпровідності.....	262
13.3.2. Високотемпературні надпровідні матеріали	262
13.3.2.1. Купрати	264
13.3.2.2. Надпровідники на основі заліза.....	264
13.4. Приклади використання надпровідників.....	265
13.4.1. Надпровідні магніти.....	267
13.4.2. Контакти Джозефсона	267
13.4.3. Надпровідниковий електродвигун	271
13.5. Висновок.....	272
Контрольні питання.....	273
14. Провідні досягнення в науці. Спінові асиметрії для утворення слабких бозонів	274
14.1. Вступ. Загальна інформація.....	276
14.2. Розуміння тонких плівок.....	279
14.3. Топологічні ізолятори	285
14.3.1. Конструкція	287
14.3.2. Як працює лазер	288
14.4. Висновки.....	289
Контрольні питання.....	290
Література	293

Вступ

Людство вдосконалюється використовуючи на практиці знання, набуті попередніми поколіннями. Завдяки фінансовим вкладенням у наукові дослідження країни навчилися створювати новітні речовини та матеріали для вирішення величезної кількості завдань у сфері економіки, захисту навколишнього середовища, охорони здоров'я, оборони та ін. Більшість такої інформації в різних країнах має гриф секретності з міркувань захисту пріоритетів, здобуття конкурентних переваг, економічної та оборонної безпеки. Тому багато наукових розробок закрито від загального огляду. Однак тим, хто володіє сучасними знаннями, вдається розкривати тонкощі деяких технічних або технологічних інновацій.

З метою ознайомлення читача з такими інноваціями авторами підготовлений даний навчальний посібник, укладений за результатами системного пошуку в спеціальній літературі та Інтернеті.

Наука як ніяка інша сфера людської діяльності потребує достовірної та своєчасної інформації. Без цього ні науковий, ні технологічний прогрес просто неможливий. У давні часи поширення інформації в науковому середовищі відбувалося або в процесі особистого спілкування, або обміну листами і трактатами. Пізніше з'явилася така форма, як науковий журнал. У наш час журналів стає все більше, а їх підписні ціни аж ніяк не символічні. Аналогічна ситуація характерна і для інших джерел наукової інформації – монографій, збірників праць, препринтів і т.п.

Водночас, масове поширення електронних носіїв і засобів комунікації (насамперед, Інтернету) докорінно змінює можливості доступу до інформації, в т.ч. і наукової. Все більше журналів і інших публікацій переводяться в електронний формат (або взагалі спочатку з'являються в електронній формі) і розміщуються на відповідних веб-сайтах. Це значно прискорює процес пошуку потрібної інформації, проте не робить її легкодоступною. Адже число публікацій, які перебувають у вільному доступі (в архівах електронних препринтів, на персональних сторінках авторів і т. д.), незрівнянно менше числа платних ресурсів.

Як зробити наукову інформацію доступнішою? Ця тема все частіше обговорюється на сторінках журналів і на інтернет-форумах. Нещодавно такий форум став працювати і на сайті одного з найбільших в світі наукових журналів Nature (www.nature.com/nature/focus/accessdebate). Щотижня на форумі публікуються виступи відомих вчених, бібліотекарів, видавців, бізнесменів, у яких дається аналіз існуючого стану справ, тенденцій і можливостей в організації відкритого доступу до наукових публікацій.

В минулому році стартував проєкт Public Library of Science (PloS, www.plos.org), тобто "Публічна наукова бібліотека", в рамках якого вже почав виходити журнал з біології "PLOS Biology" з відкритим доступом. Він, як вважають, цілком зможе конкурувати з найбільшими журналами цього профілю. Дослідження, проведене журналом Nucleic Acids Research серед своїх авторів, показало, що 48%, в принципі, готові платити 300-500 доларів за свої публікації. Заперечують, зазвичай, громадяни країн, що розвиваються, студенти, аспіранти, молоді вчені та інші, оскільки для них кілька сотень доларів – сума чимала. Для них, як читачів, відкритий доступ, звичайно, благо, але для них же, як для авторів, він може обернутися посиленням інформаційної нерівності.

У даному навчальному посібнику висвітлено такі питання: нові матеріали в металургії, біметали і матеріали порошкової металургії, матеріали для авіації та космосу, новітні надміцні матеріали, новий вид енергії для мікро- і наноелектроніки, матеріал, що сам розтягується для електроніки, перовскитні нанонитки для сонячних батарей, новий матеріал для лазерних технологій, новітні матеріали, здатні змінювати колір, композиційні матеріали з новими властивостями. На завершення наводяться рекомендації для самостійної пізнавальної діяльності студентів.

Члени авторського колективу відзначають ініціативну роль доктора технічних наук, професора О.Т. Богороша та його особистий внесок у підготовку серії навчальних посібників, одним з яких є дане видання.

1. НОВІТНІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ ТА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКИ

Біопластик – пластмаса, виготовлена з рослинного або іншого біологічного матеріалу замість нафти. Його також часто називають пластиком на біологічній основі.

Він може бути виготовлений шляхом вилучення цукру з таких рослин, як кукурудза та цукровий очерет для перетворення його на полімолочну кислоту (PLA), або може бути виготовлений з полігідроксиалканоатів (PHA), створених з мікроорганізмів. Пластика PLA зазвичай використовується в упаковці харчових продуктів, тоді як PHA часто використовується у виробі медичного призначення таких, як шовний матеріал та серцево-судинні пластири [1].

Оскільки PLA часто надходить з тих самих великих промислових об'єктів, де виробляють такі продукти, як етанол, це найдешевше джерело біопласту. Це найпоширеніший тип, а також використовується в пластикових пляшках, посуді та текстилі.

"Аргументом [для пластмас на біологічній основі] є невід'ємна цінність зменшення вуглецевого сліду", - каже інженер-хімік Рамані Нараян з Університету штату Мічиган, який досліджує біопластик.

1.1. Полілактид

Полімолочна кислота відрізняється від більшості термопластичних полімерів тим, що отримується з відновлюваних ресурсів, таких як кукурудзяний крохмаль або цукровий очерет. Більшість пластмас, навпаки, отримують в результаті дистиляції та полімеризації невідновлюваних запасів нафти.

Полімолочна кислота біологічно розкладається і має характеристики, подібні до поліпропілену (PP), поліетилену (PE) або полістиролу (PS). Він може бути виготовлений із вже існуючого виробничого обладнання (того, що було розроблено та спочатку використовувалось для пластмас нафтохімічної промисловості). Це робить виробництво порівняно економічно

вигідним. Відповідно, PLA має другий за обсягом виробництво будь-якого біопластику (найпоширеніший, як правило, цитується як термопластичний крохмаль) [2].

Існує широкий спектр застосувань полімолочної кислоти. Деякі з найпоширеніших видів використання включають пластикові плівки, пляшки та біологічно розкладні медичні пристрої (наприклад, гвинти, шпильки, стержні та пластини, які, як очікується, біодеградують протягом 6-12 місяців). Більше про прототипи медичних виробів (як біологічно розкладаються, так і постійні) читайте нижче. PLA стискається під нагріванням і, отже, придатний для використання в якості термоусадочної упаковки. Крім того, легкість розплавлення полімолочної кислоти дає змогу застосовувати цікаві програми для 3D-друку (а саме “втрата PLA-лиття” про яку можна прочитати нижче). З іншого боку, низька температура склування робить багато типів PLA (наприклад, пластикові стаканчики) непридатними для утримання гарячої рідини.



Рис. 1. Медичні гвинти вироблені з полілактиду

1.1.1. Виробництво

Мономер зазвичай виготовляється з ферментованого рослинного крохмалю, такого як кукурудза, маніок, цукрова тростина або м'якоть цукрових буряків. Кілька промислових шляхів забезпечують корисний (тобто високомолекулярний) PLA. Використовуються два основні мономері: молочна кислота

та циклічний ді лактид. Найбільш поширеним шляхом до PLA є полімеризація лактиду, що відкриває кільце, з різними металевими каталізаторами (як правило, октоат олова) у розчині або у вигляді суспензії. Каталізована металом реакція має тенденцію спричиняти рацемізацію PLA, зменшуючи її стереорегулярність порівняно з вихідним матеріалом (зазвичай кукурудзяним крохмалем). Пряма конденсація мономерів молочної кислоти також може бути використана для отримання PLA. Цей процес потрібно проводити при температурі менше 200° С; вище цієї температури утворюється мономер лактидного ентропійного фавориту. Ця реакція утворює один еквівалент води на кожному етапі конденсації (естерифікації). Реакція конденсації є оборотною і підлягає рівновазі, тому видалення води потрібно для утворення високомолекулярних видів. Видалення води за допомогою вакууму або азеотропної дистиляції необхідне для стимулювання реакції до поліконденсації. Таким чином можна отримати молекулярну масу 130 кДа. Ще більшої молекулярної маси можна досягти, ретельно кристалізуючи сирий полімер із розплаву. Таким чином, кінцеві групи карбонової кислоти та спирту концентруються в аморфній області твердого полімеру, тому вони можуть реагувати. Таким чином можна отримати молекулярну вагу 128–152 кДа [3].

Полімеризація рацемічної суміші L- і D-лактидів зазвичай призводить до синтезу полі-DL-лактиду (PDLLA), який є аморфним. Використання стереоспецифічних каталізаторів може призвести до гетеротаксичного PLA, який, як було встановлено, виявляє кристалічність. Ступінь кристалічності, а отже, і багато важливих властивостей, значною мірою регулюється співвідношенням використаних енантіомерів D до L і меншою мірою від типу використовуваного каталізатора.

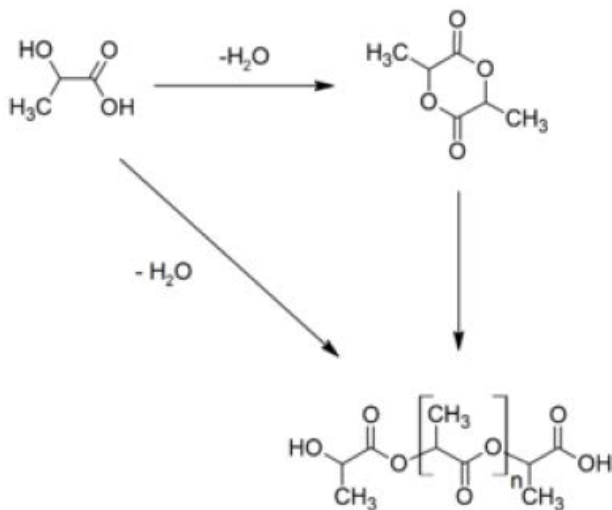


Рис. 2. Отримання полімеру з мономера полілактиду

Окрім молочної кислоти та лактиду, О-карбоксиангідриду молочної кислоти ("lac-OCA"), також академічно використовується п'ятичленна циклічна сполука. Ця сполука є більш реакційноздатною, ніж лактид, оскільки її полімеризація зумовлена втратою одного еквівалента вуглекислого газу на еквівалент молочної кислоти. Вода не є побічним продуктом. Також повідомляється про прямий біосинтез PLA, подібний до гідроксиалканоатів. Інший метод, розроблений, полягає в контакті молочної кислоти з цеолітом. Ця реакція конденсації є одноетапним процесом і протікає приблизно на 100 ° С нижче температури.

1.1.2. Властивості

Хімічні властивості. Завдяки хіральній структурі молочної кислоти існує кілька різних форм полілактиду: полі-L-лактид (PLLA) – продукт, що є результатом полімеризації L, L-лактиду (також відомого як L-лактид). PLA розчинний у розчинниках, гарячому бензолі, тетрагідрофурані та діоксані.

Фізико-механічні властивості. Полімери PLA варіюються від аморфного склоподібного полімеру до напівкристалічного та висококристалічного полімеру з температурою переходу у склоподібний стан 60–65° С, температурою плавлення 130-180° С та модулем розтягування 2,7–16 GPa. Термостійкий PLA витримує нагрівання до 110° С. Основні механічні властивості PLA знаходяться між властивостями полістиролу та PET. Температуру плавлення PLLA можна підвищити на 40-50° С, а температурний інтервал можна збільшити приблизно з 60° С до 190° С шляхом фізичного змішування полімеру з PDLA (полі-D-лактидом). PDLA та PLLA утворюють надзвичайно регулярний стереокомплекс із підвищеною кристалічністю. Стабільність температури максимізується, коли використовується суміш 1:1, але навіть при менших концентраціях 3–10% PDLA все ще спостерігається значне поліпшення цього ефекту. В останньому випадку PDLA діє як зароджуючий агент, збільшуючи тим самим швидкість кристалізації. Біодеградація PDLA відбувається повільніше, ніж для PLA, завдяки більшій кристалічності PDLA. Модуль згину у PLA вище, ніж у полістиролу, і PLA завдяки цьому створює хорошу герметичність в ущільненнях..

Кілька таких технологій, як відпал, додавання зародкових речовин, формування композитів з волокнами або наночастинками, розширення ланцюга та впровадження зшивних структур були використані для посилення механічних властивостей полімерів PLA. Полімолочна кислота може бути перероблена, як і більшість термопластів, у волокно (наприклад, за допомогою звичайних процесів прядіння розплаву) та плівку. PLA має подібні механічні властивості з полімером PETE, але має значно нижчу максимальну температуру безперервного використання. Завдяки високій поверхневій енергії, PLA легко друкується, що робить його широко використовуваним у тривимірному друці. Міцність на розрив для тривимірного друкованого PLA була попередньо визначена. Існує також полі (L-лактид-со-D, L-лактид) (PLDLLA), що використовується як платформа PLDLLA / TCP для кісткової інженерії [2,3].

Органічні розчинники та розчинні речовини. PLA розчинний у ряді органічних розчинників. Етилацетат, завдяки легкості

доступу та низькому ризику використання, являє тут найбільший інтерес. Нитка тривимірного принтера PLA розмоктується при замочуванні в етилацетаті, що робить його корисним розчинником для очищення екструдерних головок для 3D-друку або видалення опор PLA. Температура кипіння етилацетату досить низька, щоб також згладжувати PLA в паровій камері, подібно до використання пари ацетону для згладжування ABS. Інші безпечні розчинники для використання включають пропіленкарбонат, який є більш безпечним, ніж етилацетат, але його важко придбати комерційно. Також може використовуватися піридин, однак це менш безпечно, ніж етилацетат та пропіленкарбонат. Він також має виразний поганий запах риби.

1.1.3. Застосування

PLA – одна з двох найпоширеніших пластмас, що використовується на машинах FDM (3D-друк), і зазвичай доступна у вигляді нитки для 3D-друку; інший поширений пластик 3D-принтера – ABS. Нитка PLA для 3D-друку, як правило, доступна у безлічі кольорів. Полімолочну кислоту можна обробляти з ЧПК, але вона, як правило, недоступна у вигляді листового матеріалу або стрижня. Однак він, як правило, доступний у вигляді тонкої плівки для термоформування або у вигляді пластикових гранул для лиття під тиском. Для регулювання властивостей матеріалу, як правило, виробляють та/або змішують гранули з пластикової ін'єкційної форми.

Однією з цікавих речей, які можна зробити з PLA на 3D-принтері (т.з. "lost PLA-casting"). Це процес, коли PLA друкується у формі внутрішньої порожнини, а потім обшивається шпукатурними матеріалами. Пізніше PLA згоряє, оскільки він має нижчу температуру плавлення, ніж оточуючий матеріал. Кінцевим результатом є порожнеча, яку можна заповнити (часто розплавленим металом).



Рис. 3. Макет черепа, зроблений з полілактиду на 3D принтері

Тканинна інженерія (ТЕ) – термін, уперше введений у 1987 році, був багатопрофільною галуззю, що намагалася знайти рішення таких критичних медичних проблем як втрата тканин і відмова органів з використанням розвитку та застосування знань з хімії, фізики, техніки та наук про життя. PLA та їх сополімери були сімейством лінійних аліфатичних поліефіри, які найчастіше використовувались у тканинах машинобудування. Медичне застосування PLA виникло як наслідок виявлення його біосумісності та розчинності в організмі шляхом простого гідролізу ефіру, що є основою для утворення нешкідливих і нетоксичних деградаційних сполук. Для медичного застосування з полімеру PLA гідроліз був би найбільш важливим режимом деградації, що відрізняється від описаного вище режиму біологічного розкладу. PLA досліджувався також з огляду на можливість його застосування в тканинній інженерії, наприклад, у якості кісткового корсету, через добру біосумісність цього полімеру, потім виявилось для застосування в тканинній техніці. Механічні властивості PLA були вдосконалені за допомогою ряду методів, таких як змішування, формування композитів та спільна полімеризація. Композити готували методом розчину, де PLA розчиняли в хлороформі, тоді як ND-ODA диспергували в хлороформі та обробляли ультразвуком. Потім розчин PLA та дисперсію ND-ODA можливо змішували з хлороформом і

випаровували, отримуючи тонкі плівки композитів. Були включені різні навантаження ND-ODA в композиційні препарати (до 10% мас.). Результати показали, що механічні властивості PLA (модуль і твердість Юнга) покращились після змішування з ND-ODA через хорошу спорідненість між полімером та наповнювачем у композитах, що вказує на придатність цього композиту для тканинної інженерії. Крім того, токсичність і біосумісність: експерименти показали, що ND-ODA та композити не токсичні для мишачих остеобластів. Крім того, PLA та його кополімери, такі як блок-сополімер PLA-поліетиленгліколю (PLA-PEG) та блок-сополімер PLA-р-діоксанон-поліетиленгліколь (PLA-p-DPEG), використовувались як носії для морфогенетичних білків кісток (МБК). МБК - це біологічно активні молекули, здатні індукувати нове утворення кісток, і очікувалося, що їх будуть застосовувати клінічно у поєднанні з біоматеріалами, такими як замітники кісткових трансплантатів для сприяння відновленню кісток. Вивчивши корисність PLA як носія МБК та вплив PLA на остеоіндукцію демінералізованої кістки, вони виявили, що PLA є хорошим кандидатом як носій МБК. Низькомолекулярний PLA змішували з МБК, утворюючи композит, який потім імплантували в кістку хазяїна, і нові кісткові клітини утворювались під час деградації матриці PLA в композиті. З іншого боку, новоутворена кістка була занадто малою за кількістю. Тому для вирішення цих проблем використовували сополімери PLA з низькомолекулярним PLA [4]. .

У системах доставки ліків (СДЛ/DDS) препарат може випускатися безперервно протягом різних періодів часу до одного року. У цій заявці використовувались різні типи полімерів, включаючи біологічно розкладаються полімери. Біорозкладані полімери (PLA, PCL, желатин та ін.) Використовувались як системи доставки лікарських засобів завдяки їх біосумісності, біорозкладаності, кращій капсуляції та меншій токсичності. Вивільнення полімерних препаратів відбувалося одним із трьох способів: ерозією, дифузією та набряком. У випадку з біологічно розкладаними складними поліефірами, що складаються з мономерів, з'єднаних між собою

ефірними зв'язками, деградація починається після проникнення води в пристрій. Порушення складних ефірних зв'язків відбулося випадковим чином через гідролітичне розщеплення складного ефіру, що призвело до подальшої ерозії пристрою. Для розкладаних полімерів було запропоновано два різні механізми ерозії: гомогенна або об'ємна ерозія та гетерогенна або поверхнева ерозія. PLA та їх сополімери у формі наночастинок використовувались в процесі інкапсуляції багатьох лікарських засобів, таких як психотичні, рестенози, гормони, орідонін, дерматотерапія та білок (BSA). Для отримання цих наночастинок використовувались різні методи, такі як випаровування розчинника, витіснення розчинника, засолення та дифузія розчинника емульсії. Дослідники використовували наночастинок полі (молочно-гліколевої) кислоти для завантаження препарату, паклітакселу. Наночастинок готували за допомогою методу випаровування розчинника емульсії у присутності токоферилполіетиленгліколю сукцинату в якості емульсійного агента. Досліджено ефективність завантаження лікарського засобу, ефективність інкапсуляції та здатність вивільнення наночастинок *in vitro* від наночастинок. Також було досліджено використання наночастинок PLA (PLA-NP), завантажених флуоресцентними барвниками, як носіїв для трансепідермальної доставки ліків. Наночастинок готували з використанням технології випаровування розчинників. У цьому процесі PLA розчиняли в ацетоні, розчин додавали до водного розчину при помірному перемішуванні, а потім розчинник випаровували при зниженому тиску при кімнатній температурі, отримуючи PLA-NP. Таким же методом було використано флуоресцентні частинки, де флуоресцентний барвник і PLA були розчинені в ацетоні. Наночастинок PLA були випробувані на шкірі людини. Результати показали, що наночастинок полілактиду можуть представляти ідеальних кандидатів для проектування систем доставки ліків, які можуть націлювати активні сполуки у фолікули волосся.

Біорозкладанні полімери використовувались в ортопедичних програмах для досягнення багатьох цілей. Однією з найважливіших цілей було уникнення другої хірургічної

процедури для видалення непотрібного обладнання. Традиційно в цій заявці використовували титан, але в цьому випадку була необхідна друга хірургічна процедура для видалення титанового пристрою. Історично складно, що полімер PLA використовувався для виготовлення біодеградуючих гвинтів та фіксуючих штифтів, пластин та шовних анкерів. Такі типи поглинаючих гвинтів та штифтів набувають широкого клінічного застосування, особливо у випадках, коли не потрібна висока механічна жорсткість або міцність. Доречні ортопедичні ділянки можуть включати переломи коліна, плеча, стопи та гомілковостопного суглоба, кисті, зап'ястя, ліктя, тазу та щелепних переломів. У деяких випадках потрібна була високоефективна PLA, щоб використовувати методи для поліпшення механічних властивостей PLA, зокрема ударної в'язкості, міцності на розрив та міцності на вигин при фіксації руйнування, де як металеві, так і біологічно розкладаються пластини, штирі та стрижні межі їх використання при фіксації руйнування. Повідомлялося про поліпшення механічних властивостей PLA за допомогою контролю співвідношення L / D у полімері, де співвідношення L/D 85/15 було полімеризовано, а підготовлений PLA був використаний для виготовлення гвинтів та фіксуючих пластин, що використовуються для фіксації руйнування. Результати показали, що можна використовувати пластини без необхідності додаткової опори для фіксації переломів. Були вивчені біосумісність. PLA для ортопедичного застосування з використанням культур клітин трьох типів клітин епітелію щурів на додаток до фібробластів людини та клітин остеосаркоми. Було виявлено, що PLA показав хорошу біосумісність [5].

PLA також можна використовувати як пакувальний матеріал, що розкладається, литий під тиском або прядильний. З цього матеріалу виготовлені чашки та сумки. У вигляді плівки вона усаджується при нагріванні, що дозволяє використовувати її в термоусадочних тунелях. Це корисно для виготовлення розсипної упаковки, мішків для компосту, харчової упаковки та одноразового посуду. У вигляді волокон та нетканих матеріалів PLA також має багато можливих застосувань, наприклад, оббивку, одноразовий одяг, тенти, жіночі засоби гігієни та підгузники.



Рис. 4. Чайні пакетики зроблені з полілактиду

1.1.4. Властивості біодеградації

Біодеградація мала ряд визначень, але більшість із них визначення базувалися на одній і тій же концепції: дія мікроорганізмів на матеріал та перетворює його на вуглекислий газ або метан і воду. Крім того, за даними Японського товариства біорозкладаних полімерів (JBPS), біодеградація являла собою процес, при якому полімер розкладався до води та вуглекислого газу під дією мікроорганізмів, що зазвичай існують у природному середовищі, і JBPS назвав цей тип полімеру (полімери, що біологічно розкладаються) - Зелений пластик. Відомі два типи біодеградації, а продукти біодеградації є аеробними або анаеробними. Відсутність залишків означає повну біологічну деградацію та повну мінералізацію, коли вихідний субстрат повністю перетворився на газоподібні продукти. На швидкість деградації впливав ряд факторів, таких як середовище біологічного розкладання, включаючи температуру та вологість, та хімічні параметри НОАК, включаючи молекулярну масу та склад. Для вимірювання швидкості біодеградації використовували багато методів. Деякі з них залежали від вимірювання газоподібних продуктів (CO_2 або CH_4) як функції часу. Крім того, під час випробування на біодеградацію контролювали структурні, теплові та морфологічні властивості зразка. На відміну від втрати ваги, яка відображала структурні

зміни в полімері, вимірювання CO_2 та CH_4 забезпечували показник кінцевої біологічної здатності до розкладання (тобто мінералізації) полімеру. У цих двох випадках використовувались реальні або змодельовані (контрольовані) умови компостування (відповідно на відкритому повітрі чи в приміщенні). Деградація PLA вивчалася в організмах тварин та людей для медичних застосувань, таких як імпланти, хірургічні шви та матеріали для доставки ліків. У цих середовищах PLA спочатку руйнується гідролізом а розчинні олігомери, що утворюються, метаболізуються клітинами. З іншого боку, деградація PLA при утилізації в навколишнє середовище є більш складною, оскільки PLA в значній мірі стійкий до атаки мікроорганізмів у ґрунті або стічних водах в умовах навколишнього середовища. Спочатку полімер потрібно гідролізувати при підвищених температурах (близько 58°C), щоб зменшити молекулярну масу, перш ніж може розпочатися біодеградація. Реакція гідролізу слідувала за кінетикою першого порядку, як було продемонстровано раніше і пристосовано до рівняння:

$$MW = aebt \quad (1)$$

де a , b і c – константи, рівні, відповідно, 230 кДа, 0,18 та 1 відповідно; t - час (у днях).

Нещодавно поведінку біодеградації плівок PLA, похованих у реальному ґрунтовому середовищі протягом декількох місяців, досліджували шляхом вимірювання теплових та морфологічних властивостей залишкових деградованих зразків. Аналізи показали, що поверхня зразка PLA мала багато корозійних отворів після чотиримісячної деградації, чітко показуючи, що PLA деградувала, повідомляється про ефективність біодеградації пляшок PLA в реальних умовах компостування ($\sim 58^\circ\text{C}$ та $\sim 60\%$ відносної вологості (RH)) на вимірювання коливань молекулярної маси деградованого полімеру з часом. Результати показали, що молекулярна маса дещо зросла у перший день, що було пов'язано з реакціями зшивання або рекомбінації. Основна фрагментація, яка спричинила розкладання полімерного ланцюга до коротших олігомерних ланцюгів та мономерів, спостерігалася з четвертого дня. На рисунку 5 показано варіацію молекулярної маси та індексу полідисперсності (PDI) пляшок з PLA як функцію

часу деградації. Значення молекулярної маси нижче 5 кДа можна було отримати через 57 днів деградації, що відповідало значенням, розрахованим з рівняння (5). Однак рівень біологічного розкладу полімерів PLA у ґрунті в реальних умовах був нижчим, ніж швидкість накопичення відходів. Тому в декількох роботах повідомляється про змішування PLA з природними матеріалами, такими як крохмаль та целюлоза, з метою покращення його біологічного розкладу.

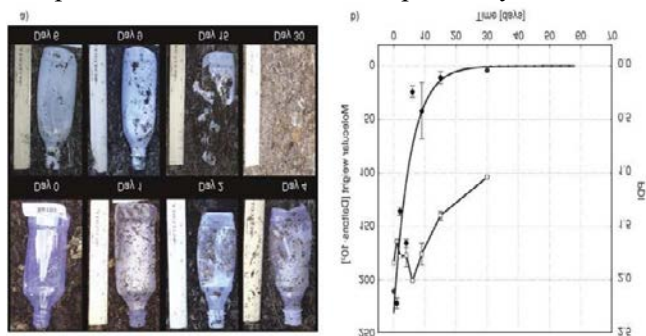


Рис. 5. (а) Біодеградація пляшок з PLA (б) зміна молекулярної маси та PDI як функція часу біодеградації в реальних умовах компостування

2. SHRILK

Shrilk виготовляється з ізолюючого хітозану. Оболонки креветок, що утворюють білковий ламінат шовкового фіброїну, нагадує кутикулу мікроархітектури комах. Головна перевага Shrilk полягає в тому, що він не шкодить навколишньому середовищу. Поміщаючись у компост, він швидко розкладається, утворюючи багате азотом поживне добриво. Shrilk також має деякі медичні програми. Вони включають загоєння ран, плівки та риштування для хірургічного закриття. Незважаючи на те, що він виготовлений з біологічно розкладаних матеріалів, твердість матеріалу у вухах порівнянна з твердістю алюмінієвого сплаву. Однак, креветка важить приблизно половину від ваги алюмінієвого сплаву.

2.1. *Onuc*

Натуральна кутикула комах, така як та, що міститься у жорсткому екзоскелеті домашньої мухи чи коника, унікально підходить для вирішення проблеми захисту, не додаючи ваги чи маси. Як такий, він може відхиляти зовнішні хімічні та фізичні навантаження, не пошкоджуючи внутрішні компоненти комах, забезпечуючи при цьому структуру м'язів та крил комах. Він настільки легкий, що не перешкоджає польоту, і настільки тонкий, що забезпечує гнучкість. Також чудовою є його здатність змінювати свої властивості - від жорстких вздовж сегментів тіла комах та крил до еластичних уздовж суглобів кінцівок. Кутикула комах - це композиційний матеріал, що складається з шарів хітину, полісахаридного полімеру та білка, організованих у ламінарну структуру, подібну до фанери. Механічні та хімічні взаємодії між цими матеріалами надають кутикулі її унікальні механічні та хімічні властивості. Вивчаючи ці складні взаємодії та відтворюючи в лабораторії цю унікальну хімію та ламінарний дизайн, Фернандес та Інгер змogli створити тонку прозору плівку, яка має такий же склад і структуру, як кутикула комах. Цей матеріал називається Shrilk, оскільки він складається з білка фіброїну з шовку та хітину, який зазвичай добувають із викинутих оболонок креветок. Shrilk за своєю міцністю та

в'язкістю схожий на алюмінієвий сплав, але це лише половина ваги. Він біологічно розкладається і може бути отриманий з дуже втраченою вартістю, оскільки хітин легко доступний у вигляді відходів креветок. Він також легко формується у складні форми, такі як трубки. Контролюючи вміст води в процесі виготовлення, дослідники навіть змогли відтворити широкі варіації жорсткості, від еластичності до жорсткості [4,5] .

Ці атрибути можуть мати кілька програм. Як дешеву, екологічно безпечну альтернативу пластику, Shrilk можна використовувати для виготовлення мішків для сміття, упаковки та підгузників, які швидко руйнуються. Як надзвичайно міцний, біосумісний матеріал, він може бути використаний для зашивання ран, які несуть великі навантаження, наприклад, при реконструкції грижі, або як помост для регенерації тканин.

Твердість Shrilk краща, ніж твердість пластику, розширюючи тим самим потенційні можливості застосування. Склад твердості робить його ідеальним для більшості виробничих застосувань.

Плюси:

- біорозкладність робить його екологічно чистим;
- додає поживної цінності ґрунту;
- недороге у виробництві, оскільки воно походить із шкаралупи креветок;
- порівняно сильний;
- можна формувати у різні форми;
- не завдає шкоди організму, на відміну від пластику;
- використовується для виготовлення упаковки, мішків для сміття, підгузників, серед інших продуктів, які швидко розкладаються.

2.2. Застосування

Автомобільний аспект не такий різний. Хоча пластик можна використовувати і для інших функцій, крім зниження виробничих витрат. Пластмаси широко використовуються в ряді виробничих процесів. Ви не можете просто позбутися цього, не маючи заміни, подібного за вартістю та зовнішнім виглядом. Незважаючи на вплив на навколишнє середовище, роль та широке використання пластику не можна не помітити. Шрайк

зробити дешево. Це враховуючи, що основним інгредієнтом є шкаралупа креветок. Оболонки легко доступні, враховуючи, що вони є свого роду відходами.

Якщо згортання в кінцевому рахунку стане дешевшим за пластик, виробники можуть в кінцевому підсумку заощадити витрати, що матиме ефект витоку.

В автомобільній промисловості салони більшості автомобілів складаються з пластику. Пластик можна використовувати для економії витрат та зменшення ваги автомобілів. Наприклад, більшість кабін автомобілів мають пластмаси, головним чином панелі приладів. Кнопки та вимикачі також виготовляються з пластику. Деякі з цих кнопок, як правило, легко ламаються, і наявність більш твердого матеріалу було б дійсно корисним для збільшення терміну служби кнопок. Дверні панелі більшості автомобілів також мають пластик. Shrilk забезпечує більш легкий та екологічний матеріал. Це також триває довше. Пластик також використовується при виготовленні центральних консолей в транспортних засобах. Використання крейди замість пластику забезпечує довговічність та підвищує якість автомобіля. Shrilk може також замінити деякі пластикові компоненти у внутрішніх системах автомобілів, забезпечуючи більш жорсткий та легкий варіант. Це також може зіграти велику роль у покращенні продуктивності та гоночних автомобілів, зберігаючи при цьому міцну якість.

З розвитком, який все ще триває, Shrilk може бути загартованим ще більше, тим самим відкриваючи інші програми. Наприклад, при скороченні витрат при виготовленні транспортних засобів, можна використовувати shrilk там, де буде використовуватися вуглецеве волокно. Інші сфери застосування можуть включати будівельні люки [5] .

2.3. Забруднення та недоліки матеріалу

Рівень забруднення пластиком з роками зріс і, як очікується, буде продовжувати тенденцію. Більше смертей, пов'язаних із пластмасою, трапляється як серед людей, так і серед інших тварин. Переробка пластмас явно не працює, і найкращим способом буде знайти екологічно чисті альтернативи.

Більшість екологічно чистих варіантів, таких як shrilk, все ще розробляються. Можливо, знадобиться час, перш ніж вони стануть доступними для використання, але принаймні є надія.

Крім того, деякі уряди пропонують стимули компаніям, які використовують екологічно чисті альтернативи. Ефекти пластмас стали відкрито помітними, що світ повинен був почати думати про шлях вперед. Деякі країни вже заборонили використовувати поліетиленові пакети та одноразові пластмаси.

Глобальні договори повільно прийняли заборонені форми пластику у всьому світі. Наприклад, ООН вирішила спробувати припинити пластикове забруднення моря. Понад 200 країн пообіцяли вжити заходів для запобігання потраплянню пластмаси у водойми.

Shrilk, поєднання білка фіброїну з шовку та хітину з оболонки креветок, було винайдено Інститутом Вайса, Гарвардський університет, в 2011 році. Змінюючи кількість інгредієнтів, Shrilk може бути таким же міцним, як алюміній, але має лише половину ваги. Що ще важливіше, Shrilk повністю біологічно розкладається і здатний повертати поживні речовини в землю під час розкладання. Оскільки як білок фіброїну, так і хітин доступні і недорогі, Інститут Вайса вірить у потенціал Шрілка замінити пластик, особливо у виробництві пляшок з водою та харчових упаковок.

Однак через сім років після свого народження Шрілк все ще не може покинути своє місце народження. Передусім через розбіжності очікувань між дослідниками та виробниками. З одного боку, дослідники не встановлюють собі обмежень, коли справа стосується нових матеріальних творінь. З іншого боку, виробники відносно консервативні та роблять переважний наголос на товарності матеріалу.

2.4. Висновки та перспективи

Згідно з коротким оглядом, про який повідомляється в цьому тексті, полімолочна кислота, або полілактид, буде одним із перспективних кандидатів для різних галузей промисловості. Відмінна біосумісність, низька вартість та хороші властивості матеріалів PLA відкрили б багато застосувань у медичній галузі,

таких як системи доставки ліків та ортопедичні прилади. Крім того, поведінка розрідження PLA на зсув підходить для процесів, що використовують традиційні технології обробки полімерів, що також розширило сфери застосування. Більша академічна увага буде приділятися розробці нових методів одержання полімолочної кислоти, які були б менш дорогими та складнішими, ніж інші методи полімеризації. Крім того, розробка нових застосувань із використанням PLA в медичних галузях буде вкрай необхідною для наступного покоління.

У свою чергу Shrilk, є прикладом біопластику, який має більше комерційне значення. Запатентований, ще близько 11 років тому, він досі знаходиться в розробці, має ряд недоліків, і, при цьому, маючи ряд дійсних переваг – його сучасне значення в світі близьке до мізерного. Можливо, даний матеріал розвинеться і отримає широке практичне застосування, проте на сьогоднішній день він є варіантом біопластику, який, маючи переконливу ідею, залишається незрозумілим для світу.

Контрольні питання:

1. Яка речовина носить назву полілактид?
2. Назвіть її основні особливості.
3. Чим відрізняється полімолочна кислота (PLA) від більшості термопластичних полімерів?
4. Чи розкладається біологічно полімолочна кислота і чи має характеристики, подібні до поліпропілену (PP), поліетилену (PE) або полістиролу (PS)?
5. Де застосовується полімолочна кислота?
6. Які наслідки легкості розплавлення полімолочної кислоти дають змогу застосовувати цікаві програми для 3D-друку?
7. Який мономер зазвичай використовується для отримання полілактиду?
8. Для чого може бути використана пряма конденсація мономерів молочної кислоти?
9. При якій температурі необхідно проводити цей процес. Коли утворюється мономер лактидного ентропійного фавориту?
10. Чи є реакція конденсації є оборотною і підлягає рівновазі?
11. Для чого потрібно видалення води?

12. Що при цьому утворюється?
13. За допомогою чого відбувається видалення води?
14. Яку можна отримати таким чином молекулярну масу 130 кДа?
15. Як можливо досягти ще більшої молекулярної маси?
16. Яким чином можна отримати молекулярну вагу 128–152 кДа?
17. В якому році був введений термін «тканинна інженерія (TE)?
18. Дайте назву одній з двох найпоширеніших пластмас, що використовується на машинах FDM (3D-друк)?
19. В якому вигляді доступна пластмаса для 3D-друку?
20. Чи може ця нитка мати різні кольори?
21. Чи можливо полімолочну кислоту можна обробляти з ЧПУ?
22. Чи можлива ця кислота у вигляді листового матеріалу або стрижня?
23. Чи можливо його обробляти у вигляді плівки.
24. Чи доступний цей матеріал у вигляді тонкої плівки для термоформування або у вигляді пластикових гранул для лиття під тиском?
25. Що слід зробити для регулювання властивостей матеріалу?
26. Назвіть типи біодеградуючих гвинтів та фіксуючих штифтів, пластин та шовних анкерів.
27. Яким чином покращуються механічні властивості PLA (модуль і твердість Юнга) ?
28. Які вироби можна виготовити з PLA?
29. На які речовини розкладається PLA?
30. Поясніть що таке Shrilk та охарактеризуйте його властивості
31. Назвіть сфери використання цієї речовини.
32. Чи можна назвати Shrilk біопластиком?

3. СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКИ ПОЛІВІНІЛІДЕНХЛОРИДУ

Вступ

Постійно зростаючий попит на портативну, зручну до носіння та мініатюризовану електроніку, таку як електронний текстиль, радіочастотні ідентифікаційні картки, плоскопанельні дисплеї з активною матрицею та наногенератори, привертає увагу дослідників до електротехнічних матеріалів гнучких від природи або які можна просто виготовити на гнучкій підкладці. Неорганічні електронні матеріали, як правило, крихкі і жорсткі, тоді як тонкі плівки, нанолисти та наноленти можуть бути гнучкими та прозорими [30, 31]. Полімери можуть бути дуже розтяжними, біосумісними, провідними, здатними до самовідновлення та реагувати на подразники, що робить їх перспективними до застосування [32-38].

Сегнетоелектричні полімери належать до важливого сімейства функціональних матеріалів, які мають спонтанні, але термодинамічно стабільні поляризаційні стани, що перемикаються під дією достатньо сильного зовнішнього електричного поля. Дослідження сегнетоелектричних полімерів дедалі мотивуються їх винятковими електричними властивостями. Їх варто дослідити як активні матеріали для створення елементів енергонезалежної пам'яті [39, 40], п'єзо- або піроелектричних датчиків [41, 42], електромеханічних приводів або штучних м'язів [43], конденсаторів з високою щільністю електричної енергії [44], органічних сонячних елементів [45], наногенераторів електричної енергії та автономної електроніки [46]. Значну увагу тут привертають на сегнетоелектричні полімери на основі полівініліденфториду (PVDF).

3.1. Основна частина та загальні відомості

Розвиток сучасної електроніки потребує створення вище перлічених електронних пристроїв. Елементи пам'яті дуже потрібні для зберігання інформації, причому розробляються технології з їх використанням у гнучких електронних системах. Енергонезалежні елементи пам'яті, такі як динамічна оперативна пам'ять (DRAM), втрачають збережені дані після вимкнення їх живлення. На відміну

від цього, сегнетоелектрична полімерна пам'ять може зберігати дані, навіть якщо джерело живлення відімкнене, що дає змогу заощаджувати на використанні енергії. До енергонезалежних належать: гнучка флеш-пам'ять [47], резистентна оперативна пам'ять (RRAM) [48] та фазова пам'ять [49, 50]. Як один з перспективних кандидатів на енергонезалежні пристрої пам'яті наступного покоління, сегнетоелектрично-полімерна пам'ять використовує переваги швидкого перемикавання, низького енергоспоживання та тривалої довговічності перед конкуруючою енергонезалежною пам'яттю [51]. Однак зчитування пам'яті сегнетоелектричного конденсатора виявляється руйнівним, а при використанні сучасних матеріалів неминучою є поляризаційна втома.

Ефективне перетворення механічної, звукової чи теплової енергії в електричну є важливим для живлення електроніки та датчиків. Робота більшості гнучких пристроїв, призначених для вироблення енергії, ґрунтується на явищі п'єзоелектричного ефекту. Сегнетоелектричні полімери – PVDF або P (VDF-TrFE) – мають великі п'єзоелектричні коефіцієнти та високу електричну потужність, тому можуть бути придатними для створення гнучких наногенераторів [52, 53]. Трибоелектричні наногенератори, виготовлені з нановолокон PVDF, також привернули велику увагу для отримання механічної енергії вібрації [54]. Порівняно з іншими пристроями, виготовленими з гнучких полімерів, таких як поліімід (PI) та полідиметилсилоксан (PDMS) із вставкою металевих дрітків [55], гнучкі сегнетоелектричні полімерні наногенератори легко піддаються обробці, однак для покращення ефективності перетворення енергії необхідна гібридизація з іншими п'єзоелектричними матеріалами або нанотехнологій їх виготовлення.

П'єзоелектричні та піроелектричні ефекти роблять сегнетоелектричні полімери придатними для створення гнучких датчиків тиску та температури в штучній шкірі або портативній електроніці. Полімер може змінювати свій стан поляризації під дією навіть слабких зовнішніх стимуляцій, а реакція датчика досить швидка. Гнучкі датчики тиску на основі мікроструктурованих гумових діелектриків мають вищу чутливість, ніж

сегнетоелектричні датчики [56], проте останні вимагають меншого споживання енергії [41].

Цей огляд фокусується на недавньому прогресі у репрезентативному застосуванні сегнетоелектричних полімерів у гнучкій електроніці. Спочатку ми коротко вводимо провідні полімери на основі PVDF для пристроїв, а також технології виготовлення полімерних тонкоплівкових або нанорозмірних структур. Потім ми виділимо кілька застосувань у гнучкій електроніці, включаючи енергонезалежні пам'яті, пристрої збору енергії та багатофункціональні портативні датчики (рис.6). Нарешті, будуть обговорені майбутні аспекти дослідження, що включають як можливості, так і проблеми.

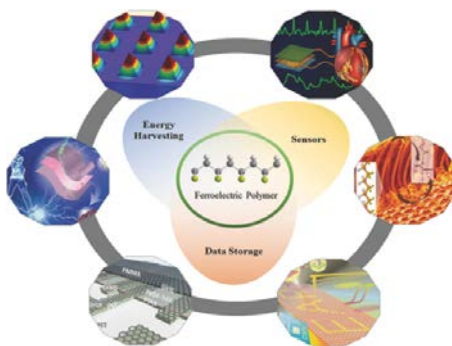


Рис.6. Застосування сегнетоелектричного полімеру в гнучкій електроніці, включаючи зберігання даних, збирання енергії та датчики.

3.1.1. Полівініліденфторид

Полівініліденфторид (PVDF), молекулярна одиниця якого ($\text{CH}_2 - \text{CF}_2$), виявляє найсильнішу п'єзоелектричну та піроелектричну активність серед усіх відомих полімерів (рис.7). PVDF, як і його сополімери, кристалізується в різних кристалічних фазах [57]. β -фазу можна отримати механічною деформацією та електричним шліфуванням PVDF [58]. Він є дуже полярним, і кожна елементарна комірка має два полімерні ланцюги з повним переходом конформації; таким чином їх диполі вказують в одному напрямку.

β -PVDF демонструє бістабільну і постійну поляризацію, що багаторазово перемикається зовнішнім електричним полем (або примусовим полем), роблячи цей полімер сегнетоелектриком. γ -фаза також сегнетоелектрична, але експериментально важкодоступна. Ще однією сегнетоелектричною фазою є δ -PVDF, про яку згадувалося в останніх роботах з примусовим полем 115 MBm^{-1} [59]. Розчин або нормальне охолодження розплаву PVDF зазвичай призводить до α -фази, яка є неполярною за своєю природою. Матеріал потрібно або розтягнути, або відпалити при високій температурі, щоб отримати сегнетоелектричну кристалічну фазу. Залишкове напруження між тонкою плівкою PVDF і підкладкою може також спричинити утворення полярної фази. Електричне полірування у великому полі корисне для отримання β -PVDF з великим сегнетоелектричним ефектом.

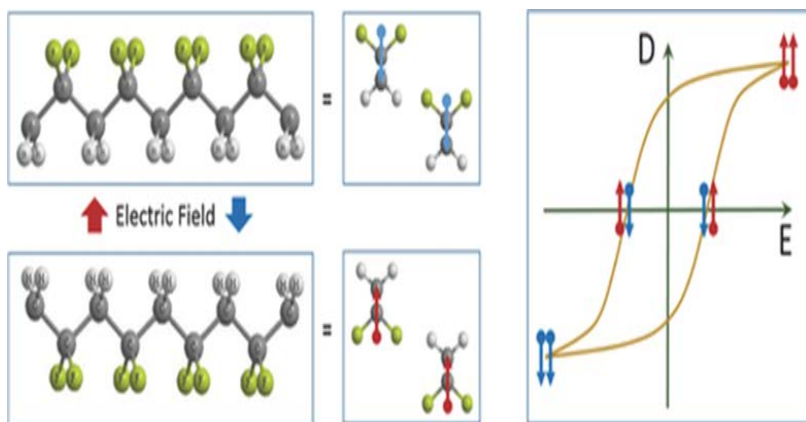


Рис.7. Хімічна структура та сегнетоелектричний ефект (гістерезис поляризації) PVDF. Стрілки вказують напрям спонтанної поляризації

Полі (вініліденфторид-трифторетилен), тобто сополімер P(VDF-TrFE), може безпосередньо кристалізуватися в сегнетоелектричну фазу з кристалічною структурою, подібною до структури β -PVDF; примусове поле становить близько 50 MBm^{-1} [60,61]. Цей сегнетоелектричний поімплімер демонструє типову петлю гістерезису поляризації, де залишкові поляризації в нульовому полі

представляють дипольну орієнтацію вгору або вниз. Такі поляризаційні стани можна позначити як "1" або "0", що відповідає добре усталеній двійковій системі енергонезалежної пам'яті.

Спонтанна поляризація сополімеру P (VDF-TrFE) сильно залежить від вмісту VDF. Загалом, коли молярне співвідношення VDF / TrFE становить близько 2/1, сегнетоелектрична фаза переважає в P(VDF-TrFE). Тим не менше, сегнетоелектричність визначається кристалічністю полімеру; отже, метод обробки може сильно змінити їх продуктивність. Товста плівка P(VDF-TrFE) з достатнім часом термічного відпалу демонструє стабільну та сильну сегнетоелектричність. При інтеграції в мінімізований електронний пристрій сополімер часто виготовляється у вигляді нанорозмірно тонкої плівки. Товщина плівки безпосередньо визначає кристалічність P(VDF-TrFE). Коли товщина плівки менше 200 нм, кристалічність і спонтанна поляризація можуть швидко зменшуватися зі зменшенням товщини. Більше того, кристалізація сополімеру в умовах утримання, наприклад, змочування розчином / плавленням у пористий анодний оксид алюмінію, виявляє підвищення сегнетоелектричності. У декількох ситуаціях найвища спонтанна поляризація P(VDF-TrFE) може не відповідати вимогам реальних застосувань. Нанокompозитні мембрани можуть бути виготовлені з сегнетоелектричними наночастинками, такими як титанат цирконату свинцю (PZT) або титанат барію (BTO), у матриці P(VDF-TrFE). Встановлено, що як максимальна, так і залишкова поляризація зростають із збільшенням об'ємної частки наночастинок BTO [64].

Гістерезис у сополімері P(VDF-TrFE) виникає з енергетичного бар'єру для комутації поляризації. Висока робоча напруга необхідна для зберігання зарядної або електронної інформації, яка є каменем спотикання для портативної або імплантованої електроніки. Одним із можливих підходів до значного зменшення енергетичного бар'єру є введення структурних дефектів у ланцюги сополімерів. Таким дефектом є хлорфторетилен (CFE), який може зменшити розмір областей з усіма трансформаціями [65]. Отже, потрібні сополімери P (VDF-TrFE-CFE) з невеликою кількістю CFE демонструють сегнетоелектричність та примусове поле близько 20 МВм⁻¹, що підходить для створення енергонезалежної

конденсаторної пам'яті з низькою робочою напругою [66]. P(VDF-TrFE-CFE) характеризується високою діелектричною проникністю і може служити запірною діелектрикою в польових транзисторах [67, 68].

Для інтеграції в електронні пристрої сегнетоелектричні полімери зазвичай виготовляють у вигляді тонких плівок. Існує багато технологій для виготовлення полімерної плівки на основі PVDF, включаючи лиття розчинів, прядильне покриття, струменеві фарбування, електроштампування та трафаретний друк. Щоб мінімізувати розмір пристрою та досягти надвисокої щільності зберігання інформації, зовсім недавно дослідники зосередилися на нанотехнологіях, таких як наноімпринтна літографія та фотолітографія, які можуть дозволити створити окремо стоячі сегнетоелектричні полімерні масиви з точними геометричними структурами наномасштабу. Візерункові мікроструктури з регулярними точковими наборами та решітками можна вивести за допомогою фотоіндукованих реакцій зшивання сегнетоелектричних полімерів [69]. Тепловий відбиток, що використовує шаблон для гарячого пресування полімерної плівки, може точно переносити наноструктуру на шаблон з сегнетоелектричної полімерної тонкої плівки.

3.1.2. Гнучка пам'ять сегнетоелектричного полімеру

Пристрої пам'яті є ключовими компонентами сучасних електричних схем. Зважаючи на їх сегнетоелектричність, полімери на основі PVDF можуть відповідати вимогам гнучкої пам'яті. За останні десятиліття було проведено чимало зусиль для проектування різних типів елементів пам'яті на основі сегнетоелектричних полімерів. Сегнетоелектричні польові транзистори (FeFET) ідеально підходять для недорогих, низькопродуктивних логічних схем на гнучких підкладках. Сегнетоелектричні конденсатори використовують двійкові поляризаційні стани для зберігання електронної інформації. Сегнетоелектричні резистивна пам'ять визначається як властивостями сегнетоелектричності, так і провідності.

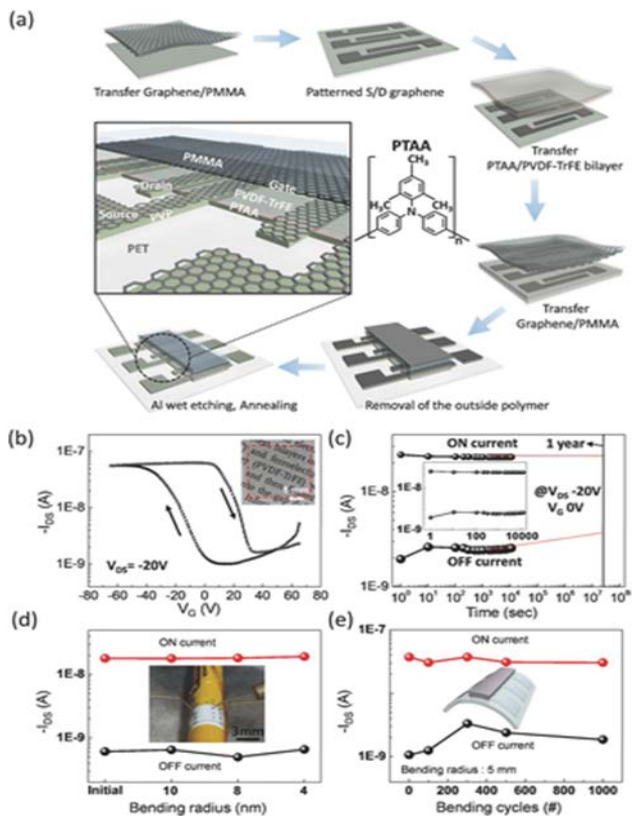


Рис. 8. а) Схематичне представлення процесу виготовлення пристрою FeFET. Повністю прозорий та гнучкий FeFET виготовляється шляхом складання прозорого напівпровідника РТАА, графенових електродів та діелектриків Р (VDF-TrFE) зі звичайними етапами перенесення та травлення RIE. б) I_{DS} - V_G характеристики передачі каналу РТАА FeFET. На вставці зображена фотографія прозорих транзисторних транзисторів. Червоні прямокутні крапки вказують на FeFET, що використовують архітектуру PET / PVP / CVD-графен / РТАА / Р (VDF-TrFE) / CVD-графен / РММА. в) Характеристики збереження даних пам'яті FeFET, виміряні за допомогою струмів зливу стану UBIMK. Червоні крапки означають

екстраполяцію струму ввімкнення та вимкнення. Струми включення та відключення гнучкого пристрою FeFET з каналом РТАА як функція е) радіуса вигину та ф) кількості циклів згинання

FeFET є найбільш прямим способом використання сегнетоелектричних полімерів у сучасній електронній промисловості. Перший полімер FeFET, оброблений розчином, мав напівпровідниковий канал і шар Р (VDF-TrFE) в якості діелектриків затвора. Пристрій може неруйнівно зчитувати поляризаційні стани сегнетоелектриків за допомогою зондування струму в напівпровіднику між джерелом та стоком електродів. Принцип роботи можна просто описати таким чином: коли вектор поляризації сегнетоелектриків спрямований до напівпровідника *n*-типу, це може призвести до накопичення електронів у каналі. В результаті провідність збільшується (увімкнений стан). Коли вектор поляризації спрямований протилежно, електрони виснажуються (вимкнений стан) [39].

3.1.3. Сегнетоелектричні польові транзистори

У сегнетоелектричних польових транзисторах, виготовлених з одного шару Р (VDF / TrFE), було виявлено великий струм витоку затвора, що погіршує експлуатаційні характеристики пристрою. Но та ін. виготовив FeFET із затвором на основі ZnO з низьким струмом витоку затвора, вставивши шар діелектричного полімеру ПВП, тобто полі (4-вінілфенол), між сегнетоелектричним полімером та напівпровідниковим шаром [87]. Пристрій з подвійним шаром PVP / Р (VDF-TrFE) має польову рухливість $0,36 \text{ см}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$, і його утримання становить більше 2 годин. Кан та ін. запропонував розумний метод для значного зменшення струму витоку затвора у FeFET, де сегнетоелектричний полімер кристалізується в обмеженому просторі, використовуючи шаблон органосилікату (ОС) шириною 30 нм [88]. Обмежена кристалізація Р (VDF-TrFE) надає кристалічну морфологію з дуже гладкою і бездоганною поверхнею, що на відміну від типового голкоподібного кристала, вирощеного із суцільної полімерної плівки. Помітне зменшення струму витоку виявляється в обмеженому кристалізованому

полімері, щільність струму якого приблизно на 6 порядків менша, ніж у полімеру, кристалізованого без обмеження. Нижній затвор FeFET показує коефіцієнт струму ввімкнення / вимкнення 10^2 і час збереження даних 2 години.

Для реалізації високоефективних гнучких та прозорих пристроїв пам'яті FeFET також важливим питанням є пошук відповідного напівпровідника. Спочатку дослідники зосереджувались на польовій мобільності пристроїв; ZnO та пентацен є перспективними кандидатами завдяки їх відносно високій мобільності. Дослідження повністю прозорого енергонезалежного сегнетоелектричного FET, де між Р (VDF-TrFE) та неорганічним напівпровідниковим шаром Al-Zn-Sn-O є тонкий шар глинозему показали що польова рухливість досягає $32,2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Нещодавно було встановлено, що двовимірні наноматеріали мають значний потенціал в електронних та оптоелектронних додатках через їх алотропні властивості, високу рухливість та прямі та вузькі смуги. Кілька груп використовували такі матеріали для заміни звичайних напівпровідників при обробці FeFET [95 - 98].

Органічні тонкоплівкові транзистори легко виготовляли на різноманітних гнучких підкладках, включаючи пластмаси та папери [71]. Шін та ін. виготовив сегнетоелектричний полімер FET на целюлозному папері обробкою розчину, і пристрій має коефіцієнт увімкнення / вимкнення 10^2 [72]. Хан та ін. повідомили про високоефективний FeFET на основі органіки на банкноті, який виявив низьку витік ($\approx 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$), високу мобільність ($\approx 0,12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), високий коефіцієнт включення / виключення ($\approx 5 \times 10^3$), велике вікно пам'яті ($\approx 8 \text{ V}$), низька напруга включення ($\approx -0,5 \text{ V}$), низька робоча (після перемикання) напруга ($\approx 4 \text{ V}$) та відмінні характеристики утримання до 10000.

З огляду на зростаючі вимоги до переносної та складаної електроніки, численні дослідники зосередили увагу на характеристиках пристроїв сегнетоелектричних полімерних транзисторів під механічною деформацією. Таким чином, сегнетоелектричний полімер на основі графену на основі польового транзистора привертає все більшу увагу. Як

двовимірний наноматеріал, графен ефективно проводить електрику та тепло, а також є гнучким, механічно міцним та високопрозорим як електрод. Кім та ін. побудовані сегнетоелектричних FETs шляхом укладання полі [(4-феніл) (2,4,6-триметилфеніл)] (PTAA) напівпровідника, графен і епітаксійних вирощених Р (ВДФ-ТрФЕ) (рис. 8, а). Весь пристрій з графеном в якості джерела, стоку та затворних електродів майже прозоре і демонструє помітне збереження даних та витривалість циклу запису / зчитування (рис. 8, b – c). Вражаюче, що прилади все ще залишаються стабільними навіть після 1000 повторюваних циклів згинання (рис. 8, d – e).

У дослідженні продемонстровано надзвичайно гнучку FeFET-пам'ять із дновими воротами з похідним хіноїдального оліготіофену (QQT (CN) 4) як органічного напівпровідника та двошаром Р-товщини Р (VDF-TrFE) / 500 нм-товщини PVP товщиною 300 нм діелектрик [74]. Пристрій на гнучкій поліімідній підкладці (PI) може працювати навіть при згинах до радіусів кривизни порядку субміліметра із співвідношенням увімкнення/вимкнення близько $5 \cdot 10^3$ (рис. 5а). Для оцінки надійності пам'яті в полях видовження та стиснення на межі розділу напівпровідникового та сегнетоелектричного шарів досліджуються як вигин назовні, так і всередину; пристрій демонструє дуже стабільні характеристики ввімкнення / вимкнення після 1000 циклів згинання з дотриманням радіуса 4 мм в обох напрямках згинання (рис. 5, c – d). Пристрій також демонструє довготривале збереження даних та витривалість багаторазового запису/стирання протягом декількох циклів згинання (рис. 5, e – f).

Двійкова система була найбільш широко застосовуваним методом в логічних схемах для зберігання інформації. На сьогоднішній день мініатюризація одиниць пам'яті означає, що стало привабливо реалізувати зберігання даних з високою щільністю, тоді як двійкова система має недолік, що кожен блок пам'яті може зберігати лише один біт. Однак, наближаючись до граничних фізичних меж, традиційні методи обробки електронних схем навряд чи можуть збільшити інтегральну щільність.

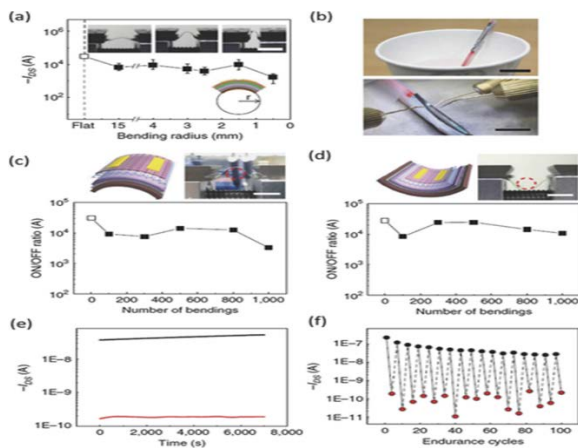


Рис. 9. а) Співвідношення струму ВКЛ / ВИМК, виміряне при $V_{DS} = -5$ В, як функція радіуса вигину в пристрої типу QQT (CN) 4 FeFET ар-тире . Дані усереднювали за 10 приладами, що досліджувались для кожного радіуса вигину. Фотографії гнучкого пристрою QQT (CN) 4 при різних станах вигину під час цих вимірювань показані на вставці. Штриховий вал на вставці, 5 мм. б) Фотографії надгнучких пристроїв, прокатуваних на комерційній мішалці, що випускається у продажу, з радіусом вигину ≈ 500 мкм (верхнє зображення) та вимірювання прокатних пристроїв in situ (зображення внизу). Смуги масштабу верхнього та нижнього зображень становлять 1 см та 5 мм відповідно. с, d) Співвідношення струму увімкнення / вимкнення, виміряне в ап-типі QQT (CN) 4Fe - FET як функція кількості циклів згинання у зовнішньому та внутрішньому напрямках відповідно. Ці вимірювання проводили при $V_{DS} = -5$ В при радіусі вигину 4 мм. Всі шкали розміром 1 см. е) Характеристики збереження даних, виміряні після програмування пристрою з одиничними імпульсами напруги на струм увімкнення та вимкнення в ап-типі QQT (CN) 4 Fe-FET після 1000 циклів внутрішнього вигину при радіусі вигину 4 мм. ф) Написати / стерти тест на цикл витривалості як функцію від кількості циклів програмування в ар-тире QQT (CN) 4Fe - FET після 1000 циклів вигину назовні при радіусі вигину 4 мм. Для наочності представлений один цикл з

кожних чотирьох. Програмувальні імпульси напруги для включення та вимкнення станів становили -50 та $+50$ В відповідно. Напруги зчитування для станів увімкнення та вимкнення становили $V_G = -10$ В та $V_{DS} = -5$ В

Багаторівневий або багатобітовий накопичувач інформації пропонує новий спосіб підвищення щільності зберігання [104, 105]. Нещодавно низка груп запропонували багатобітові системи зберігання, керуючи станами поляризації сегнетоелектричних полімерів. В літературі з'явилися повідомлення про багаторівневу систему пам'яті шляхом виготовлення плівки Р (VDF-TrFE) шляхом наногратування (рис. 6, а). Товщина залишкового тоншого шару та виступ різняться між собою. Таким чином, керуючи співвідношенням товщини та електричним полем для перемикавання електричної поляризації окремих або обох частин, можна отримати загальні поляризаційні стани при деяких середніх значеннях (рисунок 6 б), і таким чином реалізувати багатобітове зберігання інформації в сегнетоелектричних полімерних конденсаторах і транзисторах.

3.1.4. Пам'ять сегнетоелектричного конденсатора на основі наноструктур

Через неперевершену сумісність із сучасною електронною промисловістю, сегнетоелектричні полімерні транзистори є найбільш широко досліджуваною гнучкою енергонезалежною пам'яттю. Тим не менше, інші типи пам'яті, такі як сегнетоелектричні полімерні конденсатори та мемристори, також мають свої переваги. Традиційна сегнетоелектрична пам'ять побудована на конденсаторі, де тонка сегнетоелектрична плівка вкладається між двома провідними електродами. Після нанесення на конденсатор зовнішнього електричного поля, яке є вищим за примусове поле, різниця струму, що розряджається від конденсатора, може розрізнити стан поляризації сегнетоелектриків. Цей пристрій набагато простіший, ніж пристрій на основі польових транзисторів. Процедури виготовлення легких плівок та прості методи побудови пристроїв викликали сплеск інтересу до інтеграції сегнетоелектричних

полімерних конденсаторів у енергонезалежні пам'яті з надвисокою щільністю зберігання даних. Однак процес читання може пошкодити одиницю даних; в результаті електронна система повинна подавати ще одну напругу для відновлення даних після кожної операції зчитування. Останнім часом багато уваги привертає метод неруйнівного зчитування за допомогою п'єзореагуючого силового мікроскопа. При застосуванні слабкого альтернативного електричного поля на сегнетоелектриках вихідні сигнали (фаза та амплітуда) з кінчика зонда можуть розпізнавати поляризаційні стани в сегнетоелектриках [110]. Поєднуючи цю технологію з нановиробництвом, ряд дослідників успішно продемонстрували кілька надвисоких систем щільності зберігання.

Фотолітографія - цінна технологія виготовлення гнучкої електроніки для друку в промисловості. При використанні високоактивних *dinitrenes*, PVDF сополімери повністю сумісні з фотолітографією, як негативний резист (рис 7 а). Стандартний процес нанесення спінового покриття, впливу ультрафіолетового (УФ) світла та розчинника дає велику площу сегнетоелектричного полімерного масиву з мікрометровою та субмікрометровою пам'яттю протягом 10 хвилин. 40 Фотолітографія також забезпечує тривимірні поперечні решітки шляхом укладання сегнетоелектричних полімерних плівок одна на одну (рис. 7, б) [111]. Блок зберігання адресується шляхом подачі напруги на відповідні електроди рядків і колон.

Наноімпринтна літографія є основним проривом у високопродуктивній виробництві великомасштабних регулярних полімерних масивів і може досягати роздільної здатності до 5 нм. Це значно полегшує постійно зростаючі масштабні та економічні проблеми, що виникають у традиційній напівпровідниковій промисловості.

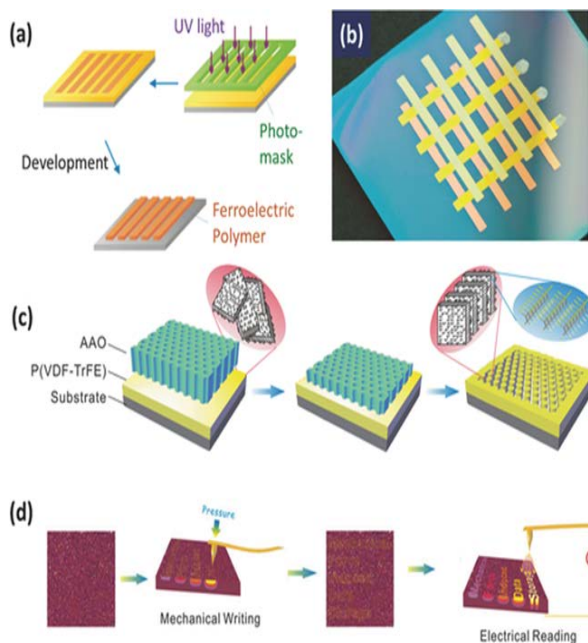


Рис. 10. а) Схема фотолітографії сегнетоелектричного полімеру. б) Фотографія 3D-масиву сегнетоелектричного полімеру. Ширина електрода становила 1 мкм. Відтворено з дозволу [82]. Copyright 2011, AIP Publishing. в) Процедура наноімпринтування $P(VDF-TrFE)$ плівки з AAO як шаблону. Схема також вказує бажану молекулярну орієнтацію після наноімпринту. г) Схематичне представлення механічного листи і електричного читання на сегнетоелектричній полімерній тонкій плівці з допомогою *piezoresponse* силового мікроскопа

Тепловий нановідбиток дає змогу створити малюнок для спочатку плоскої сегнетоелектричної полімерної тонкої плівки у масиві наноточок високої щільності, що дозволяє помітно зменшити кількість необхідних одиниць пам'яті на основі конденсатора. Електронну інформацію можна правильно записати, прочитати та стерти на одній наноточці, застосувавши невеликий ухил на провіднику кінчика атомно-силового

мікроскопа (AFM), який перемикає електричну поляризацію станів сегнетоелектричних полімерів. Наноімпринтні шаблони, як правило, досить дорогі, та їх виготовлення копіткє. Chen et al. знайшов економічно ефективний метод наноімпринтування, використавши одноразовий анодний оксид алюмінію (ААО) із упорядкованими нанопорами, розміри яких мають велику настройку [43]. Вільно стоїть сегнетоелектричного Р (ВДФ-ТрФЕ) сополімера нано-дот масиви можуть бути отримані шляхом хімічного травлення шаблону (рис 7в). Наномасштабні електронні функції записуються безпосередньо у двовимірну сегнетоелектричну плівку за допомогою наконечника AFM, а щільність зберігання досягає $76,5 \text{ Гб дюйм}^{-2}$. Р (VDF-TrFE) має сильно корельовані сегнетоелектричні області, які потребують високої коерцитивної напруги для перемикавання станів поляризації. Високо впорядковані масиви модифікованого дефектом сегнетоелектричного полімеру Р (VDF-TrFE-CFE), виготовленого методом нановідбиткової літографії, значно зменшують енергоспоживання пристрою пам'яті [70].

Для безперервних сегнетоелектричних плівок операції записування / зчитування наномасштабу були широко досліджені шляхом подачі напруги між металевим наконечником АСМ і нижнім електродом і можуть створити точне зберігання даних під керуванням комп'ютера рухом наконечника. Зовсім недавно було встановлено, що градієнт напружень, генерований наконечником АСМ, здатний перемикати локальні поляризаційні стани в сегнетоелектричній плівці [83]. Він забезпечує новий спосіб зберігання даних в блоках пам'яті конденсаторів, використовуючи механічну силу замість електричного поля. Електричні сигнали можуть бути легко записані на сегнетоелектричні сополімерні плівки Р (VDF-TrFE) за допомогою крихітної сили (малої 64 нН). Зміна поляризаційних станів сильно локалізована. Таким чином, методологія здатна реалізувати мініатюрні гнучкі пристрої пам'яті з щільністю зберігання від десятків до сотень Гб дюйм^{-2} (рисунок 7 d).

3.1.5. Сегнетоелектрична резистивна пам'ять

Для сегнетоелектричних конденсаторів операція зчитування руйнує традиційний метод зчитування, і використання методу на основі наконечника призводить до низької швидкості зчитування. Для задоволення вимог легкої обробки, неруйнівного зчитування та швидкого зчитування, сегнетоелектрики повинні бути резистивними [114-118]. Асаді та ін. повідомив про сегнетоелектричну полімерну пам'ять на основі резистивного перемикання шляхом змішування напівпровідного полімеру РЗНТ, тобто полі (3-гексилтіофен) з Р (VDF-TrFE). Завдяки фазовому розділенню природи, активний шар складається з взаємопроникаючої мережі, в якій як сегнетоелектричні, так і напівпровідникові полімери неперервні зверху вниз плівки суміші (рисунк 6а). При застосуванні зміщення на сегнетоелектричному полімері бар'єр для нагнітання заряду на контакті напівпровідник / метал може модулюватися, отримуючи обмежений у просторі заряд і обмежений в дію режим введення. Поєднання сегнетоелектричної бістабільності з провідністю забезпечує енергонезалежну пам'ять, яка може зчитуватися неруйнівним чином. Хан та ін. використав суміш плівки Р (VDF-TrFE) та напівпровідного напівпровідникового [6,6] -феніл-С61-метилового ефіру масляної кислоти (PCBM) з дуже гладкою поверхнею для поліпшення роботи бістабільної резистивної пам'яті (рис. 6 b – c). 120 Пристрої демонструють високий коефіцієнт увімкнення / вимкнення ($\approx 3 \times 10^3$), низьку напругу зчитування (≈ 5 В) та відмінні характеристики утримання до 10 000 с.

Кусума та ін. повідомляють про індуковану поляризацією резистивну комутаційну пам'ять та сегнетоелектричний тунельний перехід (FTJ). Пристрій FTJ складається з місця з'єднання сегнетоелектричної полімерної плівки, затиснутої між двома металевими електродами. Плівка надзвичайно тонка, щоб забезпечити електронне тунелювання, а також зберігає сегнетоелектричну властивість.

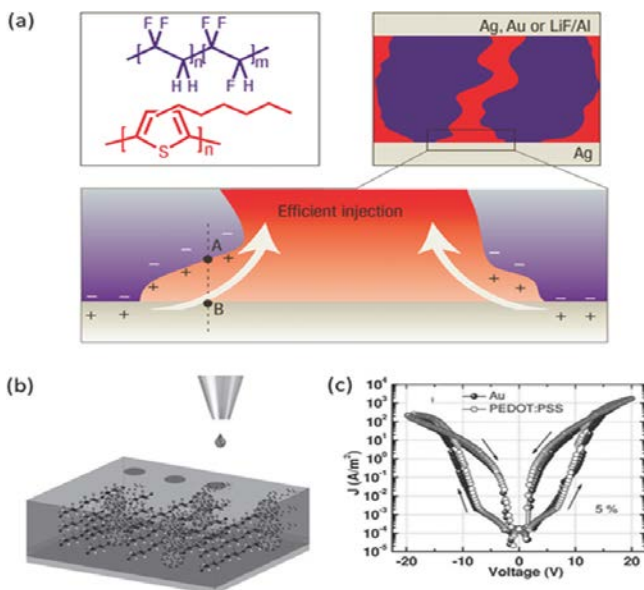


Рис. 11. а) Хімічні структури напівпровідника P3HT (знизу) та сегнетоелектричного полімеру P (VDF-TrFE) (зверху). Схематичний переріз діода на основі мережі напівпровідникових та сегнетоелектричних полімерів. Відтворено з дозволу. 90 Copyright 2008, Видавнича група Nature. б) Схематичне 3D-переріз усіх пристроїв пам'яті з полімером з фазовою мережею з полімерів P (VDF-TrFE) та PCBM. PEDOT: PSS був надрукований струминно як верхній електрод. в) Струми напруги щільності напруги ($J - V$) приладів P (VDF-TrFE) / PCBM (95: 5) з електродами Au та PEDOT: PSS, що демонструють резистивну поведінку пам'яті

Використовуючи два метали (Pt – Si і Au) з різною довжиною екранування заряду, середня висота потенціального бар'єру, яку відчувають електрони, тунельовані через полімерну плівку, відрізняється для поляризації вліво і вправо, що призводить до зміни провідності переходу сегнетоелектричний полімер перемикає його поляризацію.

3.1.6. Сегнетоелектричні полімерні перетворювачі енергії

3.2. Пристрої для збирання енергії

Сегнетоелектричні полімери можуть перетворювати механічну, теплову, звукову та вібраційну енергії в електрику. Вони найбільш широко використовуються як п'єзоелектричні генератори [127] для отримання механічної енергії, пов'язаної з людиною. На продуктивність пристрою для збору енергії впливає не тільки природа кристалічної фази, але і наноструктура сегнетоелектричних полімерів. PVDF - це найбільш широко вивчені гнучкі п'єзоелектричні матеріали. Однак його п'єзоелектричність залежить від кристалічних фаз. Як правило, кристали PVDF вимагають електричного полірування при високому полі та механічного розтягування для досягнення сегнетоелектричної фази, яка демонструє найсильнішу п'єзоелектричну поведінку. На противагу цьому, сополімери P(VDF-TrFE) кристалізуються безпосередньо в сегнетоелектричні фази через стеричні фактори. Їх тонкоплівкові пристрої можуть добре працювати як гнучкі п'єзоелектричні генератори.

Запропоновано різноманітні стратегії для поліпшення п'єзоелектричних показників енергозбиральних комбайнів на основі сегнетоелектричних полімерів. Лі та ін. виростили нанодропи оксиду цинку (C3) навколо провідного волокна, тоді навколо волокна утворюється рівномірний шар PVDF під час процесу нанесення покриття, що є унікальною гібридизацією двох п'єзоелектричних матеріалів. Одноволоконний пристрій довжиною близько 2 см використовується для отримання енергії від рухів людини. Вихідна напруга, щільність струму та щільність потужності досягають 0,1 В, 10 нА см⁻² та 16 мкВт см⁻³ відповідно (рис. 7, а – в). Інші матеріали, такі як наночастинки титанату барію (BaTiO₃ з NPs) [130,131] також використовуються для підвищення ефективності п'єзоелектричних нанокомпозитів. Розроблені нано- / мікроструктури також можуть покращити ефективність перетворення сегнетоелектричних полімерів з механічної та інших енергій в електрику. Ча та ін. використовували вертикально вирощені нанодропи ZnO як шаблон для створення нанопористих плівок PVDF; генератор може перетворювати звукову хвилю в електроенергію з вихідною

напругою 2,6 В, струмом 0,6 мкА і щільністю потужності 0,17 мВт см⁻³. Мао та ін. виготовили губчасті мезопористі п'єзоелектричні тонкі плівки PVDF, використовуючи наночастинки ZnO як шаблон. Пристрій площею 2 см² може виробляти середні пікові значення напруги та струму до 11,0 В та 9,8 мкА, відповідно, при поверхневих коливаннях з контрольованою частотою. Щоб задовольнити вимоги носимої електроніки, волокна PVDF та P (VDF-TrFE) великої площі виготовлені за технологією електровідтиску [134]. Ця електроніка на основі волокон може бути вплетена в текстиль та інтегрована в тканину для отримання енергії під час людської діяльності [25, 106 - 109]. Використовуючи електровіджим на швидко обертовому колекторі, Персано та співавт. підготував гнучку, вільно стоячу п'єзоелектричну плівку з архітектурою вирівняних компонентів P (VDF-TrFE) волокон, у яких полімерні ланцюги мають переважно переважну орієнтацію. Ця плівка має механічну міцність і з нею легко працювати. Його можна багаторазово згинати і складати без руйнування. При частоті вигину 2 Гц ці волокна досягали струму до 40 нА і напруги близько 1,5 В (рис. 9, d – f) [139]. Чанг та ін. виготовили PVDF-волоконний наногенератор (NG), використовуючи техніку прямого запису, за допомогою електроспінінгу ближнього поля (NFES) [140]. Кілька нановолокон розташовані як в послідовних, так і в паралельних з'єднаннях для збільшення загальної електричної потужності [141]. Окрім електроспінінгу, існують інші методи отримання енергії, що збирають сегнетоелектричні полімерні волокна, такі як ААО-шаблон для вирощування нанопроволок P (VDF-TrFE) [143, 144] та метод витягування з малюнком електрогідродинамічний (EHD) для виготовлення P (VDF-TrFE) масиви з мікрофібри [145]. Ці волокна мають високу ефективність перетворення енергії, але з недоліком обмеженої довжини та неможливості тkania на текстиль.

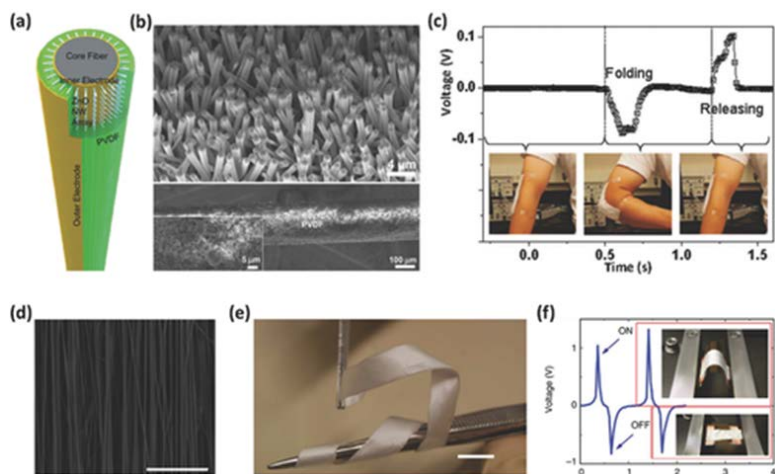


Рис. 12. а) Принципова 3D-схема, що зображує структуру гібридно-волоконного наногенератора. ZnO NW і PVDF були розміщені між двома електродами Au. б) Збільшені SEM-зображення масиву ZnO NW, вироценого на волокні з покриттям Au, та зображення SEM поверхні шару PVDF на вироценому ZnO NW. в) Вихід напруги розімкнутого волокна волоконного пристрою залежно від складання та звільнення ліктя. Лікоть склали на кут близько 90°. д) мікрофотографія SEM та фотографія окремо стоячої плівки з високо вирівняних п'єзoeлектричних волокон P(VDF-TrFE). ф) Виміряна характеристика напруги масиву волокон P(VDF-TrFE) при циклічному вигині при 1 Гц

Вищезгадані енергетичні комбайни зазвичай використовують металеві електроди на гнучкій підкладці для збору електроенергії. Для подальшого кроку до розтяжної, прозорої та носної електроніки в якості матеріалу електрода був використаний графен з чудовими механічними та електричними властивостями. Бає та ін. продемонстрував розтяжний та прозорий акустичний привід та наногенератор на основі багатошарової плівки графен / P(VDF-TrFE) / графен. Графеновий шар вирощують методом хімічного осадження паром (CVD) і переносять на шар P(VDF-TrFE) для отримання затиснутої структури. Багатошаровий пристрій виробляє

звуковий тиск або механічні вібрації у відповідь на вхідний електричний сигнал.–2 відповідно, які є достатньо високими, щоб увімкнути світлодіод (світлодіод) (рис. 10, а – с). [116] Лі та ін. виготовлені звукові керовані наногенератори на основі структури графен / P (VDF-TrFE) / графен / PDMS. Під впливом однакового вхідного звукового тиску вимірювана вихідна характеристика розтягнутого наногенератора з матрицею з полідиметилсилоксану (PDMS) до 30 разів більша, ніж у звичайного з пластиковою підкладкою, і в 8 разів більша, ніж звичайний наногенератор при впливі потік повітря з однаковою швидкістю [148].

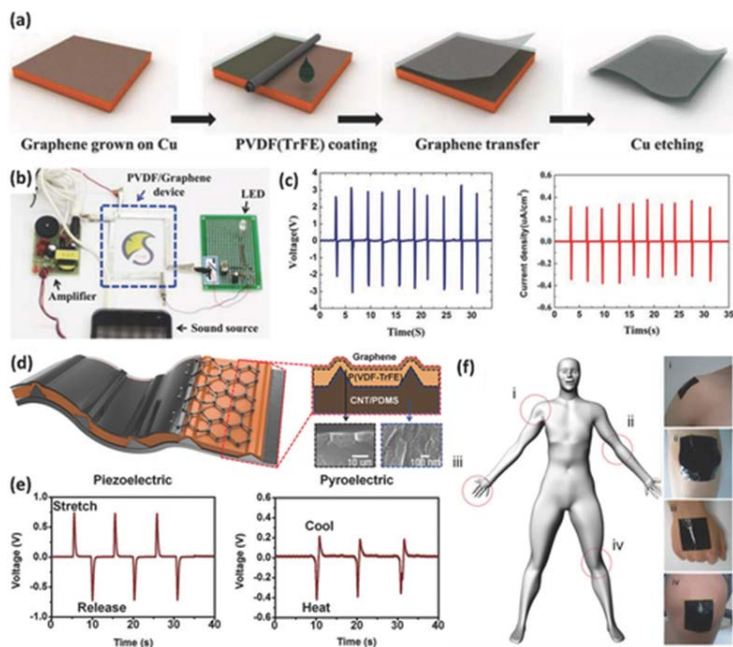


Рис. 13. а, б) Принципова схема виготовлення багатoshарової плівки графен / P (VDF-TrFE) / графен та фотографія, що демонструє електричні з'єднання випробувальної схеми. с) Вихідна напруга та щільність струму наногенератора на основі графену / P (VDF-TrFE) / графену щодо часу. Відтворено з

дозволу [145]. Copyright 2013, Публікації ACS. г) Схематична ілюстрація гібридного наногенератора. е) П'єзоелектрична вихідна напруга від наногенератора в умовах розтягування, а піроелектрична вихідна напруга при тепловому градієнті (тепло і охолодження). ф) Фотографії наногенератора в різних місцях на тілі людини, що показують хорошу сумісність пристрою з різними частинами тіла

Окрім механічної енергії, сегнетоелектричні полімери здатні перетворювати теплову та іншу енергію в електричну. Дослідження продемонстрували гнучкий імплантований пристрій, що не імпульсує батарею, сконструйований із ламінованих сандвічів з графеном / PVDF / графеном. Пристрій може отримувати бездротове живлення від ближнього інфрачервоного опромінення світла та подавати регульовані електричні імпульси для нервової стимуляції [148]. Для збору гібридних енергій, Lee et al. виготовив високоеластичний п'єзоелектричний та піроелектричний гібридний наногенератор із тонкої плівки P (VDF-TrFE), де нанокompозитні та нанокристалічні нанотрубки PDMS з вуглецевими нанотрубками (УНТ) з високим коефіцієнтом теплопровідності для швидкого температурного градієнта виконують функцію нижнього та верхнього гнучкого електроди. Він може отримувати як механічну, так і теплову енергію (рис. 15, d – f) [149]. Ванг та ін. використовував композитну плівку PVDF нанопровід – PDMS як трибоелектричний шар, поляризовану плівку PVDF як п'єзоелектричний та піроелектричний шари для утворення гібридизованого наногенератора, який може отримувати механічну та теплову енергію завдяки трибоелектрико-п'єзоелектрико-піроелектричним ефектам.

3.2.1. Багатофункціональні датчики

П'єзоелектричність та піроелектричність сегнетоелектричних полімерів є привабливими характеристиками гнучких датчиків тиску та температури. Вони використовуються для моніторингу здоров'я, виявлення руху, електронної шкіри тощо [152, 153]. Для задоволення вимог високої чутливості, гнучкості, повторюваності та широкого робочого діапазону були запропоновані

сегнетоелектричні полімерні пристрої з різними типами принципів та конструкцій.

Для поліпшення роботи гнучких сегнетоелектричних полімерних датчиків були введені нано- / мікроструктури, такі як нановолокна, [154 - 157]. Егуса та ін. описані наддовгі (десятки метрів) багатоматеріальні п'єзоелектричні волокна з пошаровою структурою, виготовлені з теплового волочіння (рисунки 23, а). Волокна демонструють п'єзоелектричну характеристику та акустичну трансдукцію з частоти кілогерц до мегагерц. Велике співвідношення сторін дозволяє інтегрованому п'єзоелектричному оптичному волокну точно вимірювати тиск і потік у дуже дрібних судинах та акустичну мікроскопію всередині акустично непрозорих органів [129]. Персано та ін. використовували електроспінінг для отримання великої площі, гнучкої, окремо стоячої п'єзоелектричної плівки з вирівняних волокон Р (VDF-TrFE). Пристрій володіє винятковими п'єзоелектричними властивостями, і забезпечує ультрависокою чутливістю для вимірювання тиску на виключно малу величину від 0,1 Па [110]. Ланг і ін. продемонстрував високочутливі акустичні датчики з нановолоконних мереж PVDF. Датчики мають чутливість до 266 мВПа^{-1} при виявленні низькочастотного звуку. Вони мають більш ніж у п'ять разів вищу чутливість, ніж у комерційного плівкового пристрою PVDF. Мережі нановолокон PVDF мають наймовірну здатність розрізняти звукові хвилі в області низьких та середніх частот і демонструють вищу чутливість до рівня звукового тиску вище 100 дБ; це особливо корисно для виявлення шуму [130]. Датчик тиску з плівки Р (VDF-TrFE) з мікро-візерунковою структурою піраміди демонструє майже в п'ять разів більшу вихідну потужність порівняно з пристроєм на основі плоскої плівки. Він може працювати як високочутливий автономний датчик тиску.

Одним із видатних застосувань гнучких датчиків на основі PVDF є охорона здоров'я, [161, 162], оскільки вони мають потенціал у виявленні людських фізіологічних сигналів, таких як пульсові хвилі [134]. Хан та ін. описав гнучкі імпульсні датчики хвилі з тонкої плівки Р (VDF-TrFE-CFE) з активним шаром під напівпровідниковим полімером.

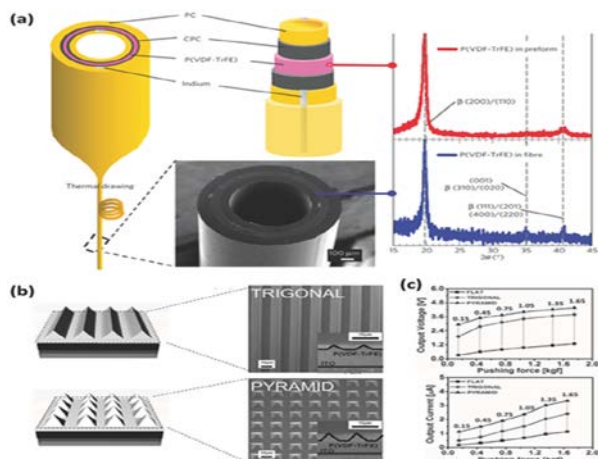


Рис.14. а)схематичний процес виготовлення циліндричного п'єзоелектричного волокна, мікрофотографія SEM поперечного перерізу та рентгенограми з витягнутих волокон та розплавлених плівок. Дифракційні піки вказують на сегнетоелектричну фазу P (VDF-TrFE) б) принципові схеми та FE-SEM зображення датчиків на основі тригональної лінії та піраміди у формі P (VDF-TrFE). в) вихідна напруга та струм від плоского, тригонального прямолінійного та пірамідального P (VDF-TrFE) під різними робочими силами, вертикально прикладеними до основи.

Датчики встановлені на гнучкій пластиковій підкладці та прикріплені безпосередньо до зап'ястя для високочутливої та динамічної діагностики серцево-судинної системи. P (VDF-TrFE-CFE) – це розумний матеріал з високою ефективністю електромеханічного перетворення та швидким перемиканням поляризації, що забезпечує високу чутливість (0,7 кПа –1) і швидка реакція датчика на миттєві зміни артеріального тиску. Споживання енергії становить менше 1 мкВт, коли пристрій працює на 1 В. Гнучкий датчик ідеально підходить для контролю перехідних пульсових хвиль за різних умов, таких як фізичні вправи та прийом наркотиків (гліцерилтринітрат); таким чином, він демонструє величезний потенціал для діагностики серцево-

судинних захворювань та запобіжних заходів, а також для оцінки ефективності серцевих ліків.

Температура тіла людини - ще один важливий сигнал, що вказує на здоровий стан. Для підвищення чутливості до теплової енергії Trung et al. виготовив прозорий та гнучкий польовий транзисторний датчик. Він включає нанокompозитний канал rGO / P (VDF-TrFE) як чутливий шар, що чутливо реагує на температуру (рис. 19, а). Гнучкі нанокompозитні ультрафіолетові транзистори здатні виявляти температурні зміни від 0,1 ° C і чудово реагують на температуру тіла людини (рис. 19, b). [137] Тянь та ін. використовував суміш наночастинок P (VDF-TrFE) та BaTiO₃ в якості затворного діелектрика в гнучкому масиві транзисторів з польовим ефектом (рис. 19,в). Пристрій має високу чутливість до зовнішніх подразників, таких як тиск і температура, при цьому здатний диференціювати ці піддані подразнення. Пікселі польових транзисторів можуть імітувати функцію пальця людини і можуть потенційно застосовуватись як електрична шкіра (рис. 19, d) [167].

Інтеграція багатофункціональних датчиків з іншою гнучкою електронікою життєво необхідна для реалізації складних систем, таких як інтерфейс людина-машина. Зіркл та співавт. використав повністю надруковану технологію для поєднання ємнісних пікселів датчика P (VDF-TrFE), транзисторів як блоку зчитування та електрохромних дисплеїв на гнучкій підкладці. Сегнетоелектричний датчик керує дисплеєм через транзистор. Конденсатор AP (VDF-TrFE) генерує напругу у відповідь на зміну температури або тиску, що використовується для управління струмом транзистора.

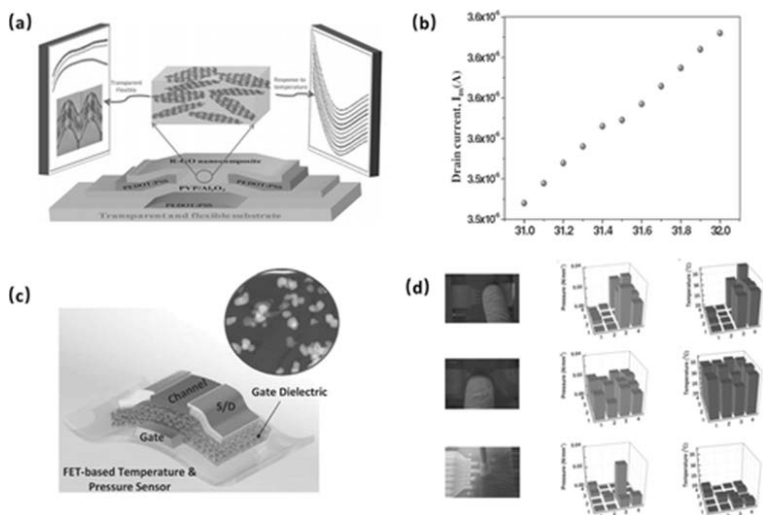


Рис.15. а) схема прозорого, гнучкого, чутливого до температури R-GO / P (VDF-TrFE) нанокмпозитного FET. б) польові транзистори вимірюються в надзвичайно малому діапазоні температур, від 31 до 32 ° C, з температурним інтервалом 0,1 ° C. Відтворено з дозволу. [137]. в) ілюстрація польового транзистора із затворним діелектриком P (VDF-TrFE) або нанокмпозитом з наночастинок P (VDF-TrFE) та BaTiO₃. д) двовимірне відображення виміряної температури та тиску за допомогою масиву приладів, коли половина приладів і всі прилади натискаються людським пальцем, а лише один пристрій натискається тупим предметом.

Ця система утворює сенсорний або безконтактний інтерфейс управління. Вуорінен та ін. продемонстрували, що гнучкі та прозорі сенсорні панелі на основі PVDF мають високу стабільність і здатні працювати в умовах сонячного світла та вологого середовища. Якщо з'єднати трибоелектричний наногенератор (TENG) і сегнетоелектричну тонку плівку P (VDF-TrFE), щоб сформувати датчик переміщення з власною енергією, то вихідна напруга, що виробляється TENG під час руху, може поляризувати дипольні моменти в сегнетоелектричній полімерній тонкій плівці. Виявляючи щільність поляризації в

сегнетоелектричній плівці, інформацію про рух TENG можна безпосередньо зчитувати та записувати. Це також демонструє концепцію, що сегнетоелектричний полімер може бути ефективним матеріалом для запам'ятовування руху як в 1D, так і в 2D просторах.

3.2.2.Висновки та перспективи

Підсумовуючи, представлений всебічний аналіз наявної літератури щодо застосування сегнетоелектричного полімера PVDF у гнучких пристроях, включаючи сегнетоелектричну пам'ять, збір енергії та датчики сили та температури: завдяки своїм унікальним п'єзоелектричним, піроелектричним та сегнетоелектричним властивостям, сумісності з сучасними технологіями нановиготовлення та універсальним конденсованим державним структурам такі органічні матеріали мають перспективне майбутнє в сучасній електроніці.

Насправді електроніка на основі PVDF також повинна боротися з проблемами перед реальними застосуваннями. Для пристроїв пам'яті найскладніша проблема FeRAM на основі PVDF пов'язана з сегнетоелектричною втомою. Залишкова поляризація сегнетоелектричного полімеру P (VDF-TrFE) суттєво зменшується при 10^6 циклах перемикання, що набагато менше, ніж вимога електронної промисловості (більше 10^8 цикли). Велике технологічне значення має розпізнати механізм такої поведінки поляризаційної втоми перед впровадженням сегнетоелектричних полімерів в пам'ять. Ще однією проблемою є споживання енергії. На вимогу мінімізованих електронних пристроїв розмір функції блоку пам'яті швидко зменшиться. Однак примусове поле сегнетоелектричних полімерів збільшується, коли товщина їх плівки зменшується. Таким чином, скорочення споживання робочої енергії буде проблемою для дослідників та інженерів. Для систем збору енергії та додатків датчиків сили основною проблемою є підвищення ефективності електромеханічного перетворення. Незважаючи на те, що полімери на основі PVDF продемонстрували чудову п'єзоелектричність, кілька нових технологій, таких як нанофрикційні машини, продемонстрували свій високоефективний потенціал перетворення енергії. Для

підвищення продуктивності пристроїв для перетворення енергії на основі PVDF та задоволення вимог сучасних електронних систем необхідно враховувати фізичні принципи, крім п'єзоелектричного ефекту. Наприклад, для сегнетоелектричних полімерів з товщиною нанорозмірної плівки флексоелектричні ефекти на поляризацію є більш значними, ніж п'єзоелектричність. Найближчим часом нові пристрої, засновані на таких електромеханічних механізмах перетворення, зіграють значну роль. для сегнетоелектричних полімерів з товщиною нанорозмірної плівки флексоелектричні ефекти на поляризацію є більш значними, ніж п'єзоелектричність. Найближчим часом нові пристрої на основі таких електромеханічних механізмів перетворення зіграють значну роль. для сегнетоелектричних полімерів з товщиною нанорозмірної плівки флексоелектричні ефекти на поляризацію є більш значними, ніж п'єзоелектричність. Найближчим часом нові пристрої, засновані на таких електромеханічних механізмах перетворення, зіграють значну роль.

У певному сенсі досягнення сегнетоелектричних полімерів відкривають як можливості, так і проблеми. Окрім традиційних застосувань, майбутні роботи на сегнетоелектричних полімерних пристроях повинні звертати увагу на інтелектуальну електроніку та біосумісні пристрої. У наш час електронна промисловість не лише розробляє традиційні схеми схем, але й зосереджується на нових концепціях, таких як штучний інтелект, який спирається на логіку хаосу.

Розумна електроніка часто вимагає більш складних схем, вищої щільності інтеграції та стабільнішої роботи пристрою. Незважаючи на те, що в даний час проектування основного пристрою є основною проблемою для сегнетоелектричних полімерних пристроїв, гнучка електроніка в майбутньому також буде зосереджена на розумних системах. Отже, ті, хто досліджує полімерні пристрої на основі PVDF, можуть перенести свою увагу з основних функцій на складні програми. З іншого боку, завдяки біосумісності полімерів на основі PVDF, все більше дослідників застосовують їх до імплантованих пристроїв та штучного протезування. Поєднання як силових, так і

температурних реакцій дозволяє ці матеріали інтегрувати в штучні протези, такі як розумна шкіра. Біомедичні програми стали найбільшою проблемою. Ці розумні матеріали можуть зробити величезний внесок у здоров'я людини. З розвитком двовимірних сегнетоелектриків, це може відкрити новий шлях для сегнетоелектричних пристроїв для розширення своїх застосувань на поля низьких розмірів, такі як квантові обчислення.

Контрольні питання.

1. До яких матеріалів, що мають гнучку природу та які можна виготовити на гнучкій підкладці зростає інтерес в наш час?
2. Де можливо використати такі матеріали?
3. Які конструктивні елементи можуть бути гнучкими?
4. Перерахуйте такі елементи.
5. Якими властивостями вони повинні бути наділеними?
6. До якого сімейства функціональних матеріалів, належать сегнетоелектричні полімери? Які вони мають спонтанні, але термодинамічно стабільні поляризаційні стани?
7. Чи перемикаються такі речовини за допомогою достатньо сильного зовнішнього електричного поля?
8. В яких галузях їх варто дослідити та яким властивостями вони повинні бути наділені?
9. Які переваги використовує сегнетоелектрично-полімерна пам'ять?
10. Назвіть ці переваги.
11. Чи є зчитування пам'яті сегнетоелектричного конденсатора руйнівним?
12. Чи поляризаційна втома неминуха при використанні сучасних матеріалів?
13. Які види енергії в електричну є важливими для живлення електроніки та датчиків?
14. Які параметри мають сегнетоелектричні полімери, PVDF або P(VDF-TrFE) та чим вони приваблюють конструкторів?
15. мають великі п'єзоелектричні коефіцієнти та високу електричну потужність, тому Чи можуть вони бути видатними матеріалами для гнучких наногенераторів?

16. Чим приваблюють трибоелектричні наногенератори, виготовлені з нановолокон PVDF?
17. Який вид механічної енергії вони здатні реалізовувати?
18. необхідна гібридизація з іншими п'єзоелектричними матеріалами або методи нановиготовлення.
19. Чи роблять п'єзоелектричні та піроелектричні ефекти роблять сегнетоелектричні полімери придатними для гнучких датчиків тиску та температури в штучній шкірі або портативній електроніці?
20. Чи може полімер може змінювати свій стан поляризації під крихітною зовнішньою стимуляцією?
21. Чи є досить швидкою реакція датчика на зовнішнє збудження?
22. Чи мають вищу чутливість гнучкі датчики тиску на основі мікроструктурованих гумових діелектриків, ніж сегнетоелектричні датчики?
23. Чи вимагають вони останні вимагають меншого споживання енергії?
24. Назвіть полімер, молекулярна одиниця якого ($\text{CH}_2 - \text{CF}_2$), виявляє найсильнішу п'єзоелектричну та піроелектричну активність серед усіх відомих полімерів PVDF?
25. Як його сополімери, кристалізується в різних кристалічних фазах?
26. Чи можливо отримати β -фазу механічною деформацією та електричним шліфуванням PVDF?
27. Чи є він дуже полярним, і кожна елементарна комірка має два полімерні ланцюги з повним переходом конфігурації?
28. Чи вказують, таким чином, їх диполі в одному напрямку?
29. За якою товщиною плівки кристалічність і спонтанна поляризація можуть швидко зменшуватися зі зменшенням товщини?
30. За яких умов оксид алюмінію, виявляє підвищення сегнетоелектричності?
31. Коли максимальна, так і залишкова поляризація зростають із збільшенням об'ємної частки наночастинок ВТО?
32. Для чого більш за все підходять сегнетоелектричні польові транзистори (FeFET)?
33. Де використовуються сегнетоелектричні конденсатори?

34. Де більш за все використовуються сегнетоелектричні резистивні пристрої пам'яті?
35. З чого виготовляються органічні тонкоплівкові транзистори?
36. Чому, чим сегнетоелектричний полімер на основі графену на основі польового транзистора привертає все більшу увагу?
37. Який недолік зберігання інформації має двійкова система?
38. Чому процес читання з носія може пошкодити одиницю даних?
39. Чому крім механічної енергії, сегнетоелектричні полімери здатні перетворювати теплову та іншу енергію в електричну?
40. Охарактеризуйте переваги наноімпринтної літографії. Яка у неї розділювальна здатність?

4. СКЛО, СИТАЛИ, МОНОАЛЮМІНІД НІКЕЛЮ, АМОРФНИЙ ЛІТІЙ

4.1. Вступ. Загальна інформація

Склокристалічні матеріали (ситали) – це матеріали, які складаються з однієї або декількох кристалічних фаз, рівномірно розподілених у скловидній фазі. Вони займають проміжне положення між звичайним склом і керамікою. Ситали містять велику кількість дрібних (< 1 мкм) кристалів, що пов'язані між собою міжкристалічним прошарком (скловидною фазою). Концентрація кристалів може змінюватись у значних межах (20 - 90 % за об'ємом).

Мільйони років тому вогняна лава, викинута на поверхню землі у вигляді скловидної маси, застигаючи за різних умов, перетворювалася на природні камене-граніти, трахіти, вулканічний попел та ін. Цей процес протікав стихійно, тому за своїми властивостями різні камені різко відрізняються один від одного. Надалі учені знайшли шляхи управління процесами кристалізації розплавів, зокрема, скла, і розробили технологію отримання так званих ситалів, що дозволяє перетворювати скло на міцний матеріал. У 1950-х рр. директор відділення фундаментальних досліджень хімії компанії "Дау Корнинг" в Нью-Йорку Дональд Стукей відкрив спосіб стимулювання процесу кристалізації скла з метою отримання нових цінних матеріалів. З того часу процес кристалізації скла, відомий як мимовільний (чи спонтанний) і такий, що приносив великі втрати на виробництві, став керованим і спрямованим. У 1953 р. Дональд Стукей опублікував статтю про механізоване виробництво нових матеріалів, і вже в 1957 р. він отримав ряд патентів на їх виготовлення. Перше офіційне повідомлення про створення нової галузі по перетворенню скла на тонкокристалічну "склокераміку" було зроблене фірмою "Дау Корнинг" 23 травня 1957 р.

Новий матеріал, названий "пірокерам", по суті є кристалічним матеріалом, отриманим із скла, що не закристалізовувалося. Метод отримання нового матеріалу полягав в наступному: шихта, що містить один або декілька ядро утворюючих речовин

(нуклеаторів), піддавалася плавленню, потім виробленню і охолодженню.

Відповідна теплова обробка виготовленого виробу викликала утворення ядро утворюючих зародків у вигляді більйонів субмікроскопічних кристалів в 1мм^3 пірокерама. Кожен такий кристаліт ставав центром зростання кристалів при подальшому нагріванні. Завдяки різноманітності хімічного складу початкових стекел і методів теплової обробки пірокерам мав різні властивості.

У зв'язку із дослідженнями в області нових матеріалів народжувалася нова термінологія і обговорювалася придатність давно відомих термінів стосовно матеріалів, що вивчалися, і технологій їх виготовлення. В ході перших робіт по склокристалічним матеріалах багато дослідників давали їм свої місцеві, "фірмові", назви. Наприклад, фірма "Дау Корнинг" дала цьому матеріалу назву "пірокерам". Потім були випущені його модифікації під назвами "пірофлам", "центура", "фотокерам" та ін. В Англії використовувалися назви "піросил", "слагцерам". У Польщі залежно від технології виготовлення - "силітал", "квазікерам", "шлаковий квазікерам". У СРСР подібні силікатні полікристалічні матеріали дістали назви "ситали" або "шлакоситали". Окрім спільності технологій виробництва, ці матеріали об'єднувало ще і особливе поєднання склообразної та кристалічної фаз, а також хімічна кремнієво-кислородна природа.

Ситали підрозділяються на фотоситали, термоситали та шлакоситали. На відміну від звичайного скла, властивості якого визначаються, в основному, його хімічним складом, для ситалів вирішальне значення має структура і фазовий склад. Причина цінних властивостей ситалів полягає в їх винятковій дрібнозернистості, майже ідеальній полікристалічній структурі. Властивості ситалів ізотропні. У них абсолютно відсутня в'язка пористість. Усадка матеріалу при його переробці незначна. Велика абразивна стійкість робить їх малочутливими до поверхневих дефектів.

Щільність ситалів лежить в межах $2400\text{--}2950\text{ кг/м}^3$, міцність при вигині - $70\text{--}350\text{ МПа}$, тимчасовий опір - $112\text{--}161\text{ МПа}$, опір стисненню - $7000\text{--}2000\text{ МПа}$. Модуль пружності $84\text{--}141\text{ ГПа}$. Міцність ситалів залежить від температури. Твердість їх близька

до твердості загартованої сталі ($V = 7000-10500$ МПа). Вони дуже зносостійкі ($f_{тр} = 0,07-0,19$). Коефіцієнт лінійного розширення лежить в межах $(7-300) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. По теплопровідності ситали в результаті підвищеної щільності перевершують стекла. Термостійкість висока $T = 50-9000 \text{ } ^\circ\text{C}$. Застосування ситалів визначається їх властивостями.

4.2. Скло та інші матеріали і вироби на основі мінеральних розплавів

Скло та інші плавлені матеріали та вироби виробляють з мінеральних силікатних розплавів, сировиною для яких слугують поширені гірські породи і деякі побічні продукти промисловості. Мінеральні розплави в залежності від вихідної сировини поділяються на такі групи: скляні, кам'яні, шлакові, ситали і шлакоситали. Матеріали з розплавів володіють значними показниками довговічності, хімічної стійкості до дії агресивних середовищ, відмінними декоративними властивостями, а деякі з них і прозорістю. З мінеральних розплавів отримують вироби різного призначення: листові світлопрозорі, конструкційні, оздоблювальні, облицювальні, труби спеціальні, тепло- і звукоізоляційні. Найбільше застосування в будівництві набули вироби зі скла, перші з яких почали виготовляти ще 3500-4000 років до н.е. в Єгипті і Месопотамії. До кінця XIX століття виробництво виробів з мінеральних розплавів для застосування в будівництві було пов'язано насамперед з виготовленням листових світлопрозорих виробів. Бурхливий розвиток техніки в поточному столітті призвело до розвитку виробництва з мінеральних розплавів широкої номенклатури матеріалів і виробів, різних за властивостями, видом і призначенням. Останнім часом швидко розвивалося виробництво спеціальних видів будівельного і технічного скла, а також теплоізоляційних матеріалів. Набуло поширення виробництво склоблоків, профільного скла, склопакетів. Використання склоблоків дозволяє знизити тепловтрати будинків більш ніж в 2 рази у порівнянні з одинарним склом.

4.3.Скло та його властивості

Склом називають всі аморфні тіла, одержувані шляхом переохолодження розплавів, незалежно від їх хімічного складу і температурної області затвердіння, що володіють в результаті поступового збільшення в'язкості механічними властивостями твердих тіл, причому процес переходу з рідкого стану в склоподібний повинен бути оборотним. Скло здатне утворювати склоутворюючі оксиди без будь-яких добавок. Однак в більшості випадків сировинною масою для виробництва скла є багатокомпонентна шихта, що містить крім склоутворюючого оксиду різні добавки. У будівельному виробництві застосовують майже виключно силікатне скло, основним компонентом якого є діоксид кремнію. Кожен з оксидів грає свою роль в процесі варіння формування властивостей скла. Оксид натрію прискорює процес варіння, знижуючи температуру плавлення, але зменшує хімічну стійкість скла. Оксид калію надає блиск і покращує світлопропускання. Оксид кальцію підвищує хімічну стійкість скла. Оксид алюмінію підвищує міцність, термічну і хімічну стійкість скла. Оксид алюмінію підвищує міцність, термічну і хімічну стійкість скла. Оксид бору підвищує швидкість скловаріння. Для виготовлення оптичного скла і кришталю в шихту вводять оксид свинцю, що підвищує показник світлозаломлювання.

Сировинні матеріали для виробництва скла поділяються на основні та допоміжні. До основних відносяться мінеральна сировина і деякі продукти промисловості: кварцовий пісок, сода, доломіт, вапняк, поташ, сульфат натрію. Крім того, останнім часом стали широко використовуватися відходи різних галузей промисловості - доменні шлаки, кварцовмісні матеріали, тетробоїт кальцію, склобій та ін. Мінеральна сировина, як правило, має велику кількість домішок і непостійний склад. Домішки умовно поділяються на дві групи:

- Погіршують якості скломаси (оксиди заліза, хрому, титану, марганцю, ванадію);

- Відповідні основним елементам і компонентам складу скла (оксиди алюмінію, кальцію, магнію, калію, натрію).

Домішки першої групи надають склу небажане забарвлення, а також можуть призвести до утворення недоліків у склі у вигляді включень. Домішки другої групи зазвичай враховуються при розрахунку рецепта шихти. Допоміжні сировинні матеріали (освітлювачі, глушники, барвники та ін.) Вводять в шихту для прискорення варіння скла і надання йому необхідних властивостей. Освітлювачі (сульфати натрію і алюмінію, калієва селітра, миш'яковистий ангідрид) сприяють видаленню з скломаси газових пухирців. Глушники (кріоліт, плавковий шпат, подвійний суперфосфат) роблять скло непрозорим. Барвники надають склу певний колір - з'єднання: кобальту - синій, хрому - зелений, марганцю - фіолетовий, заліза - коричневий і синьо-зелені тони і т.д.

4.4. Виробництво ситалів

Сировиною для виготовлення ситалів є ті ж природні матеріали, що і для скла, але до чистоти сировини висуваються дуже високі вимоги. Крім того, в розплав вводять добавки, що каталізують кристалізацію при подальшій термообробці. В якості каталізаторів кристалізації застосовують з'єднання фторидів або фосфатів лужних та лужноземельних металів. Технологія виготовлення виробів з ситалів не відрізняється від технології виробництва виробів зі скла, потрібно лише додаткова термічна обробка скла в кристалізаторі. Володіючи полікристалічною будовою, ситали, зберігаючи позитивні властивості скла, позбавлені його недоліків: крихкості, малої міцності при вигині, низькою теплостійкості. За своїми фізико-технічними властивостями ситали витримують порівняння з металами. Твердість ситалів наближається до твердості загартованої сталі. Термостійкість виробів з ситала сягає 1,100 °С. Ситали володіють значною стійкістю до дії сильних кислот (крім плавикової) і лугів. Окремі види ситаллов відрізняються жаростійкістю і здатністю паятись зі сталлю.

Ситали є склокристалічними (мікрокристалічними) матеріали, одержувані шляхом спрямованої (каталізуваної) кристалізації стекол спеціальних складів, що протікає в об'ємі заздалегідь відформованого виробу. Ситали складаються з однієї

або декількох кристалічних фаз, рівномірно розподілених в склоподібній фазі. Головна особливість ситалів - тонкозерниста рівномірна склокристалічна структура, яка обумовлює поєднання високої твердості та механічної міцності з відмінними електроізоляційними властивостями, високою температурою розм'якшення, хорошою термічною і хімічною стійкістю. У ситалів, виготовлених зі світлочутливих стекел, отримують непрозорі білі або кольорові тривимірні зображення. Різна розчинність кристалічної і прозорої склоподібної фаз відкриває можливості отримання опуклого зображення і виробництва з фотоситалів технічних виробів з сіткою прецизійно виконаних отворів будь-якого перерізу.

Ситалові вироби отримують також порошковими методами спікання. До складу скла, що застосовується для отримання ситалу, входять оксиди Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO тощо і каталізатори кристалізації (нуклеатори). До числа останніх відносяться солі світлочутливих металів Au , Ag , Cu , які є колоїдними фарбниками і знаходяться в склі у вигляді найдрібніших колоїднодисперсних частинок, а також фтористі і фосфатні сполуки, TO_2 , та інші, що представляють собою глушники, розподіляються в склі у вигляді погано розчинних частинок.



Рис.15. Оптичні ситали

Нуклеатори мають кристалічну решітку, подібну до кристалічних фаз, що виділяються зі скла, і здатні в певних умовах утворювати центри кристалізації, призводячи до рівномірного закристалізовування всієї маси скла.

4.4.1. Види ситалів

Як було зазначено вище ситали поділяються на фотоситали, термоситали і шлакоситали. Фотоситали отримують із скла літєвої системи з нуклеаторами – колоїдними барбниками. Фотохімічний процес протікає при опромінюванні скла ультрафіолетовим або рентгенівськими променями, при цьому зовнішній вигляд скла не змінюється. Процес кристалізації відбувається при повторному нагріванні виробу.

Термоситали виготовляють із скла систем: $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ і інших з добавкою TiO_2 , FeS , і т.п. нуклеаторів. Кристалічна структура ситалу створюється тільки в результаті повторної термообробки попередньо відформованих виробів. Структура цього ситалу, складається із зерен однієї або декількох кристалічних фаз, скріплених між собою склоподібним прошарком. Вміст кристалічної фази коливається від 30 до 95 %. Розмір кристалів зазвичай не перевищує 1-2 мкм. За зовнішнім виглядом термоситали можуть бути непрозорими і прозорими (кількість склофази до 40 %).

Шлакоситал є різновидом ситалів, виробництво якого отримало найбільш широкий розвиток. Це склокристалічний матеріал, одержувані шляхом керованої кристалізації скла, отриманого на основі металургійних шлаків, кварцового піску і деяких добавок. За зовнішнім виглядом шлакоситали - щільні, тонозернисті і непрозорі матеріали.

Щільність шлакоситалів складає - 2500-2700 кг/см, межа міцності при стисненні до 650 МПа, термічна стійкість - до 750°C. Можливе одержання також піношлакоситалу щільністю 300-600 кг/см, міцністю при стисканні 6-14 МПа і термічної стійкістю до 750 °C, який може застосовуватися для теплової ізоляції трубопроводів теплотрас і промислових печей.



Рис.16. Шлакоситал

Ситалопласти – матеріали, виготовлені на основі фторопластів і ситалів, відрізняються більш високою хімічною стійкістю та зносостійкістю, ніж кожний з компонентів окремо. Застосовується для виготовлення виробів, що працюють в умовах, де ні ситали, ні фторопласти не задовольняють вимоги по зносостійкості до хімічного опору.

Термічна стійкість ситалів забезпечується дуже невеликими, а іноді і негативними (від -7×10^{-7} до 3×10^{-7}) коефіцієнтами термічного розширення. Оптичне кварцове скло може бути замінено прозорими ситами, які мають перед ним ту перевагу, що в силу малих коефіцієнтів теплового розширення вони нечутливі до теплових ударів. Прозорість пов'язана з розміром кристалів, меншим довжини напівхвилі видимого світла (соті частки м), і близькістю показників їх заломлення до склоподібної фази. Світлочутливі скла і фотоситали знаходять широке застосування в мікроелектроніці, ракетній техніці, космосі, оптиці, поліграфії і побутових приладах. Так, з фоточутливого скла отримані матриці для газорозрядних приладів, фотокераміка для виготовлення плат друкованого монтажу, з фотоситалу - перфоровані диски, що застосовуються в катодно променевих трубках і т.д. Технологія ситалів включає стадії варіння скла, формування виробів і спеціальної термічної обробки. Технічні ситали отримують на основі штучних шихт тих частин

силікатних систем, в яких кристалізуються фази, що володіють заданими властивостями. Для термостійких ситалів такими фазами є кордіерит, сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, евкрипит LiAlSiO_4 ; для високоміцних - шпінель, муллит; для діелектриків - кордіерит, діопсид, волластонит і т.д. Такі властивості, як щільність, коефіцієнт термічного розширення, теплопровідність, модуль пружності і діелектрична проникність залежать від властивостей фаз і адитивно змінюються зі зміною змістів цих фаз. Тому найважливіше завдання технічної петрології складає вивчення діаграм стану відповідних систем. На фазовий склад ситалів впливають малі (до 1,5%) добавки модифікаторів (Na, K, Ca, Ba і ін.), склоутворюювачі (B, P і ін.) і оксиди проміжного типу, введення яких не змінює склад основних фаз, але помітно збільшує або зменшує їх зміст. Необхідними добавками є речовини, які слугують каталізаторами і центрами кристалізації стекол.

В якості останніх застосовуються: металеві Au, Ag, Cu, Pt, Pd в кількостях від сотих до десятих частин %; окисні TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , ZnO та ін. (перші %), фторидні Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 , CaF_2 та ін. (обов'язково спільно з Al_2O_3), сірка або сульфати з добавкою коксу, сульфіді. До складу фотоситалів вводять в якості світлочутливих добавок Au, Ag, Cu в поєднанні з сенсibilізаторами. Сенсibilізатори - речовини, що сприяють більш повному протіканню фотохімічних процесів - підвищення фоточутливості з утворенням прихованого поверхневого зображення. При отриманні фотохромних і інших світлочутливих стекол в якості сенсibilізаторів використовуються GeO_2 , одновалентне золото, сірчисті з'єднання лужних металів та ін. Застосування елементів платинової групи (Pt, Re, Pd, Os, Ir) не вимагає присутності сенсibilізаторів. З метою здешевлення виробництва і комплексного використання сировини для виготовлення ситалів залучені: доменний шлак разом з кварцовим піском - для отримання шлакоситалу; магматичні ефузивні та інтрузивні гірські породи основного складу (базальти, габро, траппи), метаморфічні породи (тремолітові і талькові сланці), осадові породи (лесові суглинки, вапняна глина), сієніт концентрат - для отримання петроситалів.

Оцінка придатності шлаків і гірських порід для цих цілей найбільш просто і ефективно здійснюється петрографічними методами по їх мінеральному складу. Не останню роль відіграють знання петрохімічних особливостей і використання можливостей методів петрохімічних перерахунків.

4.4.2. Схема режиму термообробки скла для отримання ситалів

Головною в технології ситалів є двостадійна термообробка. Перша стадія - утворення центрів кристалізації - здійснюється для більшості складів шихт витримкою при температурі, оптимальної для цього процесу. Для фотоситалів вирази після відпалу опромінюють ультрафіолетовими або рентгенівськими променями. Прояв прихованого зображення відбувається при нагріванні стекол в інтервалі між температурою розм'якшення і відпалу протягом 8 - 60 хв. Далі термообробка триває при більш високих температурах для завершення процесу кристалізації і отримання ситала. На другій стадії вирази відпалюють при температурі, найбільш сприятливою для росту кристалів. Жароміцність, електропровідність, механічна міцність залежать не тільки від властивостей фаз, але більшою мірою від структури і тому не є адитивними. Щільна мікроструктура забезпечує високу твердість і опір абразивного зносу. Підвищення ступеня закристалізованості збільшує модуль пружності.

Поліпшенню механічних, термічних, електроізоляційних властивостей матеріалу і хімічної стійкості сприяє низький вміст склоподібної фази. Хоча контроль за фазовим складом і структурою у зв'язку з тонкозернистістю ситалів здійснюється в основному методами рентгенофазового аналізу і електронної мікроскопії, при активній участі петрологів проводиться дослідження кінетики зародкоутворення і зростання кристалів, які є теоретичною основою головних стадій виробництва ситалів. Питання переохолодження розплавів не чужі петрології. Розглянуті закономірності служать основою пояснення утворення природних видів скла і ряду дрібнозернистих структур при магматичних процесах, зокрема об'ямівок малоглибинних інтрузивних тіл. Істотні вони і для методики загартування при

проведенні експерименту. На вигляд ситали є щільними матеріалами білого або від ясно-біжевого до коричневого кольору. Вони відрізняються підвищеною механічною міцністю, можуть мати як дуже маленький, так і великий коефіцієнт лінійного розширення, високу теплопровідність і задовільні електричні характеристики. Ситали з маленькими α_1 дуже стійкі до нагрівання. Механічна міцність їх мало міняється при нагріванні до температури 700 - 800°C. Діелектричні втрати в ситах багато в чому визначаються властивостями залишкової скловидної фази.

4.4.3. Використання ситалів

Застосування ситалів визначається їх властивостями. З ситалу виготовляють підшипники, деталі для двигунів внутрішнього згоряння, труби для хімічної промисловості, оболонки вакуумних електронних приладів, деталі радіоелектроніки. Ситал використовують як жаростійке покриття для захисту металів від дії високих температур. Їх застосовують у виробництві текстильних машин, абразивів для шліфування, філь'єр для витягування синтетичних волокон. З ситалу можуть бути виготовлені лопатки повітряних компресорів, сопла реактивних двигунів, вони використовуються для виготовлення точних калібрів.

Дуже велике поширення в хімічному машинобудуванні отримали склокристалічні покриття, що наносяться на поверхню різних металів для захисту їх від корозії, окислення і зносу при звичайних і підвищених температурах. На підприємствах хімічної, коксохімічної та нафтопереробної галузей промисловості використовують ситалові труби. Все ширше сфери застосування ситалів в електронній промисловості. Їх використовують в якості діелектричної ізоляції мікросхем і міжшарової ізоляції друкованих схем на керамічних та інших підкладках. Ситали на основі гірських порід (перліту і доломіту) рекомендуються для виготовлення високовольних стрижневих і штирьових електроізоляторів. Склокерамічні корпуси знайшли застосування для герметизації напівпровідникових приладів і інтегральних схем. Літєвоалюмосілікатна склокераміка у поєднанні з

барійалюмосілікатним склом в наші дні служить наповнювачем в матеріалах для пломбування зубів.

4.4.4. Електроізоляційні ситали

Завдяки своїм електричним властивостям, особливо при високих температурах, електроізоляційні ситали використовуються для виготовлення радіотехнічних та електронних приладів і установок, різних пристосувань, що працюють в умовах змінної температури і вологості, а також ізоляторів, які працюють в режимі високої напруги. Теплостійкі ситали з ТЛКР, близьким до нуля, застосовуються в якості конструкційних матеріалів для пристроїв, що працюють при змінних теплових навантаженнях, а також у виробництві теплообмінників.

4.4.5. Використання ситалів в ювелірній справі

Ювелірні камені можна не тільки добувати, а й створювати! Це довели вчені, які синтезували камінь ситал (наноситал) в лабораторних умовах. Над ситалом постаралися на славу: кристал радує своїм зовнішнім виглядом і характеристиками, завдяки чому став улюбленцем багатьох ювелірів. Попит на ювелірні вироби з ситалів високий, завдяки великому вибору відтінків можна підібрати вставки до будь-якого одягу, до різних типів зовнішності. Кристали прекрасно показали себе при активному повсякденному використанню: вони стійкі до подряпин і пошкоджень, не деформуються. При всіх перевагах ситалів ціна на них доступна широкому колу покупців, адже їх виробництво відносно нескладне і займає мало часу.



Рис.17. Ювелірні ситали

Перша інформація про ситал датована 18-м століттям. У 1739 року академік Рене Реомюр експериментував з метою отримати високоміцне і жаростійке скло. Результатом експерименту став камінь білого відтінку, який нагадував порцеляну. Цей камінь не пропускав світло і академік був незадоволений результатом, тому залишив цю роботу. Через два століття в світі стали повторювати досліди зі створення цієї «порцеляни», але довго не могли дати матеріалу звучне ім'я. Назва «ситал» запропонував радянський професор Ісаак Китайгородский. Спочатку ці кристали не використовували в ювелірній справі: вони були непривабливих брудно-бурих відтінків, тому що їх робили з відходів металургійного виробництва. Згодом в кристали стали додавати пігменти, які робили ситали привабливими. У світ ювелірного мистецтва наноситали увійшли тільки в 70-і роки 20-го століття.

Ситал об'єднує в собі кращі властивості натуральних каменів:

- колір і блиск бездоганні навіть у великих примірниках. Коли просте скло з часом затирається і стає мутним, ситал навіть через 10 років зберігає кристалу прозорість;

- колір кристала залежить від барвника, який додають в процесі виготовлення. Ситали не обмежені в відтінках, це вагома перевага;

- кристали володіють високою щільністю, твердістю і зносостійкістю. За параметром міцності вони змагаються з кращими сортами сталі. Це довговічні ювелірні вставки, вони стійкі до подряпин і зберігають первинний вигляд при активному використанні прикрас. У звичайного скла показники твердості низькі, це проявляється у вигляді подряпин і зниження оптичних властивостей, якщо прикрасу зі «скельцем» часто носять.

Бездоганна прозорість наноситалу і велика палітра можливих кольорів відкривають двері в світ, де можна створювати практично всі кольорові ювелірні камені - напівкоштовні і дорогоцінні.

В ювелірній справі використовують ситали різних розмірів, забарвлень і огранень. З цими вставками створюють брошки і кільця, підвіски та браслети, намиста і сережки. Нагадаємо, що кольорова гамма кристалів практично не обмежена, але найпопулярнішими можна назвати:

□ ситал-топаз. Наноситал схожі з топазами, і ця особливість часто використовується ювелірами. Зокрема, ситали використовують для заміни топазів забарвлення «Лондон» - це дуже гарний і цінний камінь, його природні запаси скоро будуть вичерпані. Прикраси з ситалів-топазами мають високий попит, адже зовні камені практично не відрізняються, зате їх ціни дуже відрізняються;

□ ситал-турмалін. Зокрема, за допомогою ситалів замінюють рідкісні турмаліни Параїба: вік цих каменів досягає декількох мільярдів років. Ситали-турмаліни зовні не відрізняються від природних каменів, вони такого ж ніжного бірюзового кольору і в них красиво грає світло, при цьому кристали тверді і стійкі до пошкоджень;

□ ситал-аметрин. Замінник аметрин - двоколірного аметисту, дуже рідкісного і дорогого. Зовні натуральний камінь від синтетичного відрізнити важко, для неспеціаліста - неможливо;

□ ситал-морганит. Штучний аналог рідкісного каменя морганит. Природний морганит рідкісний і дуже гарний: у нього ніжно-рожевий колір, який обумовлений складом мінералу - сумішшю берилу і марганцю. Ціна морганита висока через його рідкості, а штучний замінник дешевше приблизно в 20 разів.

Ситали - чудові замінники натуральних каменів. Непрофесіонал навряд чи зможе відрізнити штучний кристал від справжнього топазу або турмаліну: неозброєним поглядом і без спеціальних знань це зробити практично неможливо.

4.4.6. Стоматологічні ситали

Ситали - це склокристалічні матеріали, синтезовані з дешевих, легкодоступних і нешкідливих для організму компонентів. Їх використання для цілей ортопедичної стоматології обумовлено, з одного боку, високими цінами на протези з порцеляни, металокераміки, безметалевої кераміки і металокомпозитів, з іншого - відсутністю необхідних в даний час естетичних властивостей у зубних протезів, виготовлених із пластмас, сплавів металів і їх комбінацій. Крім того, пластмасові та металеві протези можуть завдавати побічну дію на органи і

тканини порожнини рота, а також на загальний стан організму людини.

Великий внесок у розробку і обґрунтування застосування ливарних ситалів в стоматологічній практиці вніс А. А. Седунов (Алма-Ата), за участю якого був забезпечений синтез ливарного ситалу, розроблений клініко-технологічний спосіб виготовлення зубних протезів методом лиття в керамічні форми, встановлені його фізико-механічні, хімічні та біологічні властивості в порівнянні з іншими широко використовуваними конструкційними матеріалами визначено показання та протипоказання до застосування зубних протезів з литого ситалу і запропоновані необхідні організаційні заходи для якісного ортопедичного лікування дефектів зубів і зубних рядів із застосуванням зубних протезів з литого ситалу.

Декорування поверхні зубних протезів з литого ситалу здійснюють при локальному забарвленні - нанесенням глазурі на протез з подальшим випалюванням закристалізованого скла. Для локального підфарбовування використовують глазурі для порцеляни або ситаловими масами «Сікор». Зубні протези з литого ситалу відрізняються високою механічною міцністю, індиферентністю та стійкістю до впливів внутрішньоротової і зовнішнього середовища, не змінюють рН слини, не викликають явищ гальванізму, не змінюють мікробний склад в порожнині рота, мають коліростійкість, зносостійкість і гарні естетичні властивості, а за рахунок своєї мікрокристалічної структури - меншим ефектом стирання антагоністів, ніж керамічні протези.



Рис.18. Протезування переднього відділу зубних рядів штучними коронками

З ситалу можливо отримати зубні протези будь-якої форми методом лиття. Показання та протипоказання до застосування зубних протезів з литого ситалу практично аналогічні тим, що при виготовленні металокерамічних зубних протезів. При цьому методом лиття можуть бути виготовлені вкладки, вініри, напівкоронки, коронки, мостоподібні протези (з проміжною частиною в бічних відділах зубного ряду до 2-х зубів; в передньому - до 4 зубів), суцільнолиті знімні протези з ситалу, дентальні імплантати, знімні протези з штучними зубами з ситалу, імплантати для контурної пластики та інші вироби для клінічної стоматології. А. А. Седунов відзначав, що якщо виготовлення протеза з фарфору проводиться в 27 клініко-лабораторних етапів, то з ситалу - в 9, тобто в 3 рази менше. Клінічні етапи виготовлення зубних протезів з литого ситалу вимагають не меншої уважності і трудомісткості, ніж при виготовленні металокерамічних зубних протезів. Методика лабораторного виготовлення таких протезів детально розроблена Седуновим і описана в монографіях «Монолітні стеклокристаллические протези» - Алма-Ата: Гилим, 1999. - 144 с. і «Ситалли в ортопедичної стоматології». - Алма-Ата, 1985. - 76 с. (У співавт. З А.П.Юманковим). Варто відзначити, що запропоновані Седуновим позалабораторні методи отримання зубних протезів з набору стандартизованих деталей з ситалу (коронки, штифтові зуби, мостоподібні протези, шинуючі конструкції) не отримали широкого поширення, а протези, виготовлені таким способом, слід вважати тимчасовими, так як вони не враховують повною мірою фізіологічні, функціональні особливості жувального апарату і не відповідають необхідним естетичним властивостям.

4.5. Висновок

Головна особливість ситалів – тонкозерниста рівномірна склокристалічна структура, що обумовлює поєднання високої твердості і механічної міцності з відмінними електроізоляційними властивостями, високою температурою розм'якшення, хорошою термічною і хімічною стійкістю. Ситали міцніші і твердіші за вуглецеві сталі, і водночас легші за алюміній

і не розм'якшуються при нагріванні до 1350...1450°C. Завдяки таким властивостям і низькій собівартості ситали набувають дедалі ширшого застосування: у авіації, у виготовленні ізоляторів, деталей радіоапаратури, реакторів і хімічно стійкої апаратури.

У деталях радіоапаратури ситали використовуються як встановлювальні так як конденсаторні матеріали. У першому випадку ситали використовують як підкладки гібридних інтегральних мікросхем і дискретних пасивних елементів (наприклад, тонкоплівкові резистори), деталі НВЧ-пристроїв і деяких типів електронних ламп. Перевагою ситалових конденсаторів є підвищена електрична міцність в порівнянні з керамічними конденсаторами. Світлочутливе скло і фотоситали знаходять широке застосування в мікроелектроніці, ракетній техніці, космосі, оптиці, поліграфії і побутових приладах. Так, з фоточутливого скла отримані матриці для газорозрядних приладів, фотокерам для виготовлення плат друкарського монтажу, з фотоситалу виготовляють перфоровані диски, що використовуються в катодно-променевих трубках тощо.

Контрольні питання

1. Що таке ситали? Дайте визначення цьому поняттю.
2. З кількох кристалічних фаз складаються ситали?
3. В яких межах може змінюватись концентрація дрібних кристалів (< 1 мкм) у ситах?
4. Коли з'явилося перше офіційне повідомлення про створення нової галузі по перетворенню скла на тонкокристалічну "склокераміку" та в якому році?
5. На які групи поділяються ситали?
6. Які фактори мають вирішальне значення на характеристики ситалів?
7. Ізотропними чи анізотропними є властивості ситалів?
8. Чи притаманна ситалам в'язка пористість?
9. Значна чи незначна усадка ситалу при його переробці?
10. Що робить ситали малочутливими до поверхневих дефектів?
11. Від чого залежить міцність ситалів?

12. Чи можна стверджувати, що твердість їх близька до твердості загартованої сталі?
13. Назвіть речовини, з яких виробляють скло та ситали?
14. На які групи поділяються мінеральні розплави в залежності від вихідної сировини?
15. Якими характеристиками володіють матеріали з розплавів?
16. Які вироби отримують з мінеральних розплавів?
17. Які види виробів в наш час використовуються в промисловості та будівництві?
18. Як використання склоблоків дозволяє знизити тепловтрати будинків?
19. Який склад називають склом?
20. Що таке аморфність?
21. Чи повинен процес переходу з рідкого стану в склоподібний повинен бути оборотним?
22. Чи здатне скло здатне утворювати склоутворюючі оксиди без будь-яких добавок?
23. Що служить у більшості випадків сировинною масою для виробництва скла?
24. Чи містить багатокomпонентна шихта крім склоутворюючого оксиду різні добавки?
25. Чому у будівельному виробництві застосовують майже виключно силікатне скло, основним компонентом якого є діоксид кремнію?
26. Яку роль грає в процесі варіння скла оксид: натрію, калію, кальцію, алюмінію, бору, свинцю?
27. Який оксид необхідно ввести до складу оптичного скла?
28. Що таке ситалопласти?
29. Якими характеристиками вони відрізняються?
30. У виробництві яких виробів вони використовуються?
31. Поясніть що таке нуклеатори та яку вони мають кристалічну решітку?
32. Поясніть що таке шлакоситал?
33. Які вироби виготовляють з ситалу?
34. Які головні стадії використовуються в технології ситалів, скільки їх?
35. Які параметри забезпечує щільна мікроструктура ситалів?

36. Що забезпечує підвищення модуля пружності?
37. Що забезпечує високу твердість і опір абразивного зносу?
38. Чому сприяє низький вміст склоподібної фази?
39. Що сприяє поліпшенню механічних, термічних, електроізоляційних властивостей матеріалу і хімічної стійкості?
40. Якими методами здійснюється контроль за фазовим складом і структурою ситалів?
41. Де застосовуються теплостійкі ситали з ТЛКР, близьким до нуля та чому?
42. Кому належить першість назви «ситал»?
43. Якими властивостями володіють ювелірні ситали?
44. Які вироби з них створюють?
45. Яким чином виготовляються зубні протези?
46. Якими перевагами вони володіють?

5. МОНОАЛЮМІНІД НІКЕЛЮ NI-AL

5.1. Вступ. Загальні відомості

Упорядкований твердий розчин на основі моноалюмініда нікелю - β -фаза характеризується широкою областю гомогенності та високою температурою плавлення. Серед відомих сплавів β -сплави мають максимальну жаростійкість при температурі до 1300 °C, а в пересичених нікелем β -сплавах існує $B2 \rightarrow L10$ мартенситне термопружне перетворення з температурою переходу від криогенної до 500 °C в залежності від концентрації нікелю в твердому розчині. У β -фазі досить добре розчиняється більшість легуючих елементів, що відкриває широкі можливості для розвитку сплавів на основі моноалюмініду нікелю. Одним з головних недоліків таких сплавів є природна крихкість моноалюмініда нікелю. Тому β -сплави Ni-Al знаходять найбільш широке застосування поки лише в газотурбобудуванні в якості захисних жаростійких покриттів, але в останні роки все більше привертають до себе увагу і як основа конструкційних жароміцних сплавів з підвищеною питомою міцністю, та як основа функціональних сплавів із високотемпературним ефектом пам'яті форми.

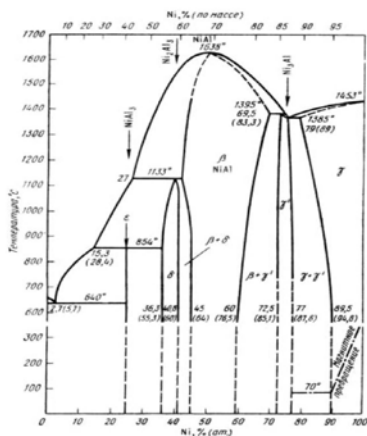


Рис. 19. Фазова діаграма системи Ni-Al

Інтерметаліди Ni-Al (структурний тип B2) і тверді розчини на їх основі були об'єктами численних досліджень, багато досліджувалися електричні, магнітні, оптичні властивості NiAl. На β -сплавах Ni-Al виконані також класичні дослідження передперехідного стану кристалічної решітки, досліджено вплив структурних вакансій і домішкових атомів на міцність (твердість) сплавів з ґратами B2. Важливим напрямком є розробка конкуренції та взаємного впливу, коли паралельно протікають процеси (впорядкування та розпад твердого розчину; впорядкування та мікро розшарування; впорядкування і мартенситне перетворення), розробка на основі виявлених закономірностей методів регулювання процесами складного атомного впорядкування з метою підвищення структурної стабільності та механічних властивостей жаростійких сплавів на основі β -фази системи Ni-Al.

5.2. Бета-фаза на основі моноалюмініду нікеля

Згідно діаграмі стану (рис. 19) , в системі нікель-алюміній існує чотири проміжних фази: γ -Ni₃Al, β -NiAl, δ -Ni₂Al₃, δ -NiAl₃. Фаза β -Ni-Al знаходиться у рівновазі з фазою γ -Ni₃Al при температурі нижче 1395 °C і з фазою δ -Ni₂Al₃ при 1133 °C. Основні характеристики цих фаз наведені в табл. 1. Бета-тверді розчини на основі Ni-Al утворюють область гомогенності, розташовану між фазами на основі інтерметалідів Ni₂Al₃ і Ni₃Al та характеризуються досить широкою областю гомогенності від 43 ат.% до 70 ат.% (Від 62 мас.% до 83,9 мас. %) нікелю при температурі 1400 °C. Однак, зі зниженням температури концентраційна область існування β -фази звужується, зберігаючись поблизу стехіометричного складу від 45 ат.% до 60 ат.% (або від 64 мас.% до 76,5 мас.%) нікелю. Добре відомою особливістю інтер металічного з'єднання Ni-Al є зміна типу твердого розчину в межах області гомогенності.

Таблиця 1. Властивості алюмінідів нікелю

Показатели	γ' -Ni ₃ Al	β -NiAl	δ -Ni ₂ Al ₃	ε -NiAl ₃
Содержание алюминия в стехиометрическом соединении, ат. % / масс. %	25/13,28	50/31,49	60/40,81	75/57,96
Область гомогенности (содержание алюминия), ат. % / масс. %	21,5–28/ 11,2– 15,15	40–55/ 23,5–36,0	59,2–63,7/ 40–44,7	—
Тип решетки	ГЦК-тип Cu ₃ Al	ОЦК-тип CsCl	Тетрагонал. тип Ni ₂ Al ₃	Ромбическая тип NiAl ₃
Параметры решетки, нм	$a = 0,3589$	$a = 0,2887$	$a = 0,4034$ $c = 0,4894$ $c/a = 1,2132$	$a = 0,6611$ $b = 0,7366$ $c = 0,4812$
Плотность, г/см ³	7,29	5,87	4,77	3,96
Температура плавления, К (°C)	1658 (1385)	1911 (1638)	1406 (1133)	1127 (854)
Теплота образования (H^0_{298}), Дж/моль	157,3	142	285	159
Коэффициент термического расширения, 10 ⁻⁶ °C ⁻¹	8,5	15,1		
Микротвердость, МПа	4600– 5600	5600– 6200	8200–11200	6100–7700
Фазовый состав окисной пленки	NiO, NiAl ₂ O ₄ , α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	

Сплави, що містять менше 50 ат.% Al, є твердими розчинами заміщення на основі Ni-Al. Збільшення вмісту алюмінію понад 50 ат.% викликає появу твердих розчинів вираховання на тій же основі, а в підґратці нікелю зростає концентрація вакансій. Поява розчинів вираховання нікелю обумовлена нездатністю алюмінію заміщати нікель у кристалічній решітці сплаву і зв'язується або із різницею атомних розмірів чистих атомів нікелю та алюмінію, або зі зміною електронної концентрації. Існування цих двох типів твердих розчинів при відхиленні складу від стехіометрії дає великий вплив на властивості β -фази. Наявність структурних вакансій в розчині вираховання обумовлює більш інтенсивні зміни фізико-механічних властивостей твердого розчину (твердість, межа міцності, щільність, крихкість, коефіцієнт взаємної дифузії і т.д.) у порівнянні із впливом атомів заміщення у збідненою по алюмінію β -фазі.

Інтерметаліди - моноалюмінід Ni-Al має ОЦК-решітку, впорядковану за типом B2 (CsCl) з параметром a 0,2887 нм, просторовою групою $Rm\bar{3}m$, в якій можна виділити дві прості кубічні підґратки нікелю та алюмінію. Для системи Ni-Al

характерна велика відмінність атомних розмірів та електронної будови нікелю й алюмінію. Ni - перехідний електронегативний метал VІІА групи з конфігурацією валентних електронів $d8s2$, з грат 0,124 нм, а Al -неперехідний електропозитивний метал ІІІА групи з конфігурацією валентних електронів $s2p1$, з грат 0,143 нм. Електронна будова Ni-Al- β -фази характеризується сильною гібридизацією Nid-Alp - зв'язків вздовж напрямку $\langle 111 \rangle$ між найближчими сусідніми атомами в парах Ni-Al (сильна ковалентна складова), збідненням електронами позицій Ni та Al у напрямку $\langle 100 \rangle$ між сусідами другої координаційної сфери і збільшенням щільності електронів між найближчими атомами Ni-Al в напрямку $\langle 111 \rangle$ (слабкий іонний зв'язок). Ці спрямування зв'язку в Ni-Al переважають над металевим зв'язком. Наявність змішаного ковалентного, іонного і металевого міжатомного зв'язку в Ni-Al зумовлює великий об'єм елементарної комірки і великий вектор Бюргерса, зменшення незалежних еквівалентних систем ковзання, складність реакцій взаємодії дислокацій одне з одним, з кордонами різного роду і дефектами упаковки, обумовлює локалізацію ковзання, ускладнює передачу деформації через кордон.

Моноалюмінід нікелю характеризується високою температурою плавлення (1638 °C) і великою теплотою утворення. Кристали Ni-Al мають сильну пружну анізотропію та пов'язаної з нею анізотропією властивостей (параметр пружною анізотропії $A = 2 \cdot C_{44} / (C_{11} - C_{12}) = 3,3$) у порівнянні зі структурами із неупорядкованими ОЦК-гратами. Так, анізотропія межі міцності у Ni-Al дорівнює 200%, в той час як у металів з ОЦК-гратами вона не перевищує 30%. Загальне стиснення решітки моноалюмініда нікелю (близько 5%) і його пружні постійні ($1/2 \cdot (C_{11} - C_{12}) = 32,95$ ГПа), які є показниками сил міжатомного зв'язку, також значно вище, ніж у більшості ізоstrukturних з'єднань.

Характерною ознакою сплавів системи Ni-Al є висока енергія впорядкування: 0,76 еВ на зв'язок. Інтерметалід Ni-Al і тверді розчини заміщення на його основі мають високий ступінь високого порядку, що зберігається в усій температурно-концентраційній області їх існування аж до температури плавлення. В решітці β -фази надлишкові (по відношенню до стехіометрії) атоми нікелю розташовуються у підгратці алюмінію, в загальному випадку, не

упорядковано. Приймаючи увагу на дуже високу енергію упорядкування в системі Ni-Al, логічно очікувати, що ці «надлишкові» атоми повинні прагнути до впорядкованого розташування в чужій подгратці, впорядкування також має успадковуватися при охолодженні В2-фази мартенситом. На початку 70-х рр. було висловлено припущення, що в β -фазі будь-якого складу, що відхиляється від стехіометрії, утворюються локальні області з високим порядком анти структурованих атомів нікелю. Наступний розвиток досліджень у цьому напрямку показав, що шуканий атомний порядок зверх структурних атомів виявляється тільки у сплавах, що містять більш 62,5 ат. % Ni, тобто в сплавах, в яких В2-решітка β -фази втрачає свою стійкість, і при загартуванні від високої температури зазнає мартенситних перетворень, а при повільному охолодженні - розпад з утворенням частинок γ -Ni₃Al. Виявилося, що саме в цьому концентраційному інтервалі перетині β -твердого розчину при низько темперних (до $\sim 700^\circ\text{C}$) відпадах можуть розвиватися процеси упорядкування анти структурних атомів нікелю в підгратці алюмінія з появою надструктур Ni₂Al і Ni₅Al₃ вищого рангу, ніж вихідна В2-фаза (більш докладно проблема упорядкування зверх стехіометричних атомів в β -твердому розчині буде розглянута нижче).

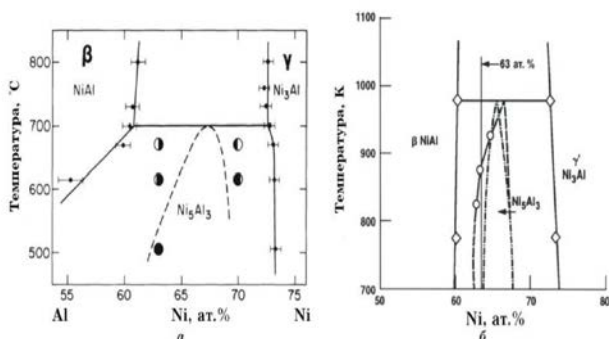


Рис.20. Ділянка двофазної ($\beta+\gamma$)-області діаграми стану системи Ni-Al: а - варіант, запропонований Робертсоном і Вейманн в 1984 р, б - варіант, запропонований Кадкікаром в 1987

Бета-фаза кристалізується вже в упорядкованому стані навіть при швидкості кристалізації 107 К /с. З'єднання Ni-Al

стехіометричного складу стабільно і не відчуває фазових перетворень. В інтервалі низьких концентрацій алюмінію повільне охолодження β -фази від температур вище 1100 °С супроводжується створенням рівноважної суміші β - і γ -фаз, в той же час, як швидке охолодження призводить до виникнення мартенситної структури. Зсувне перетворення мартенситного типу відчують В2-сплави системи Ni-Al, що містять більше 61 ат.% нікелю (або більш 62,3 ат.% нікелю для кімнатної температури). При цьому відбувається перетворення високотемпературної структури В2 у низькотемпературну структуру L10 с АВС (3R)-пакування або АВСАВАС (7R)-пакування. У сплавах с 62,5-68,0 ат.% нікелю при відповідних обробках нижче 700 °С відбувається виділення Ni_5Al_3 - фази і метастабільної Ni_2Al - фази. В результаті в 80-х роках на діаграмі стану Ni-Al з'явилася область існування нової стабільної фази Ni_5Al_3 всередині двохфазної області ($\beta\gamma$) (рис. 20). Структура β -фази в сплавах $\text{Ni}_{62,5}\text{Al}_{37,5}$ і $\text{Ni}_{15}\text{Co}_{17}\text{Cr}_{10}\text{Al}$ (тут і далі підрядкові цифри вказують вміст елементів в ат.%, цифри в рядку – в мас.%) Наведена на рис. 21 для електронно-мікроскопічних зображень β -фази характерний смуговий контраст (типу твіду).

Типи систем ковзання, що діють в β -фазі, визначаються кристалічною симетрією, геометрією та формою елементарної комірки, пружною анізотропією, енергією впорядкування та ставленням атомних радіусів компонентів. Аналіз процесів, що відбуваються при пластичній деформації решітки типу В2, показав, що для фаз цього класу ковзання енергетично більш вигідно, ніж двійникування. Основними системами ковзання в сплавах, деформованих в моно- і полікристалічних станах, є $\langle 001 \rangle \{100\}$ і $\langle 001 \rangle \{110\}$ [21]. Енергія упорядкування, а, отже, і енергія анти фазних границь, тут настільки великі, що системи ковзання $\langle 111 \rangle \{112\}$ і $\langle 111 \rangle \{110\}$, типові для ОЦК-кристалів, зазвичай не реалізуються. Проте, при температурі рідкого азоту і високих напруженнях виявлено ковзання по напрямках $\langle 111 \rangle$, а при температурах вище 400 °С - за напрямками $\langle 111 \rangle$ і $\langle 110 \rangle$. Теоретичний аналіз пластичної деформації в В2 сплавах показав, що початкова напруга, необхідна для руху двійників дислокації в площині $\{110\}$, в десять разів більше, ніж для руху зверх

дислокації при ковзанні, хоча двійникування може бути полегшено зменшенням ступеня далекого порядку (зокрема, при відхиленні складу сплаву від стехіометричного) або зміною енергії анти фазних кордонів.

Велика величина сил міжатомної взаємодії в решітці моноалюмініда нікелю і твердих розчинів на його основі обумовлюється, головним чином, властивостями β -сплавів. Мікротвердість β -фази становить 5600-6200 МПа, модуль пружності - 294 ГПа, Ni-Al має порівняно низьку щільність - 5,86 г / см³ (табл. 1). При відхиленні складу β -фази від стехіометричного в ту чи іншу сторону властивості міцності різко зростають, що пояснюється збільшенням спотворень в кристалічній решітці, внесених атомами заміщення та вакансіями. При нагріванні рівень міцності властивостей зберігається у моноалюмініда нікелю до більш високих температур, ніж у твердих розчинів на його основі, оскільки присутність атомів заміщення полегшує термічний рух вакансій і дислокацій.

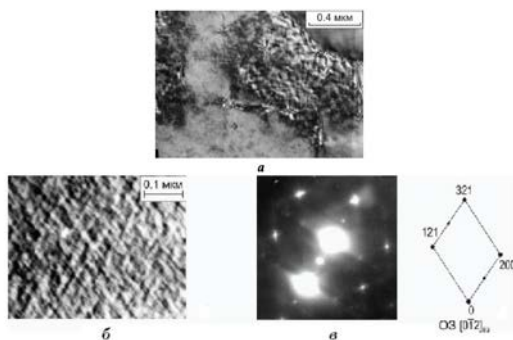


Рис. 21. Структура бета-фази в сплавi $Ni_{62,5}Al_{37,5}$ і в евтектичному сплавi $Ni_{15}Co_{17}Cr_{10,23}Al$ (після відпалу $900^{\circ}C$, 2 год., Охолодження у воді).

Бета-сплави системи Ni-Al володіють високими властивостями міцності при підвищених температурах (аж до $1000^{\circ}C$), високою стійкістю проти окислення та корозії, є одними

із кращих жаростійких матерілів. Однак, сплави надзвичайно тендітні у полікристалічному стані. При кімнатній температурі β -Ni-Al-фази має практично нульову пластичність. Крихко-в'язкий перехід спостерігається у β -твердих розчинів заміщення приблизно при 760 °C, у розчинів віднімання - при 980 °C. Багаті алюмінієм сплави Ni-Al більш крихкі, що в певній мірі позначається на зниженні їх міцності та жароміцності. Так, межа міцності β -твердого розчину Ni-24 мас.% Al дорівнює 210 МПа, а Ni- 32 мас.% Al - 100 МПа. Тривала міцність σ_{100} при 800 °C у β -Ni-Al дорівнює всього 30 МПа, а у γ -Ni₃Al - 360 МПа. Монокристали інтерметаліда Ni-Al більш пластичні. При деформації розтягування монокристалла Ni₆₃Al₂₇ уздовж осі $\langle 100 \rangle$ β подовження становить 12%, уздовж осі $\langle 110 \rangle$ β - 4,5%, модуль Юнга $E = 10,2 \cdot 10^{10}$ Н / м², а за даними при розтягненні уздовж осі $[552]\beta$ подовження становить 32% при 20 °C. Пластичність β - сплавів швидко зростає при температурах вище 500 °C.

Перехід від крихкого до пластичного стану, обумовлений металізацією міжатомних зв'язків, відбувається при температурі $T=0,45T_{пл}$ і є типовим для металів з ОЦК-гратами переходом крихкість-в'язкість. Дослід зламів β -сплавів показав, що пластичність збільшується із підвищенням вмісту нікелю [29]. Це підтверджують і результати випробувань інтерметалідів Ni-Al та Ni₃Al та твердих розчинів на основі Ni-Al в умовах мікро ударного впливу.

Причини крихкості β -сплавів в системі Ni-Al пояснюються сукупністю дій таких основних чинників, внесок яких залежить від складу і умов випробування сплавів: обмеженість числа можливих систем ковзання, оскільки деформація здійснюється, головним чином, лише за трьома незалежними системами, що включає напрямом $\langle 100 \rangle$; впливом домішок на зерно граничну крихкість; високим тертям решітки при русі дислокацій, обумовленим характерною для інтерметалідів перехідних металів значною спрямованістю компонент міжатомних зв'язків. Пошук легуючих елементів, ефективно підвищує пластичність Ni-Al аналогічно бору в Ni₃Al, до цих пір не склався успіхом.

Позитивно відображаються на пластичності подрібнення зерна β -сплавів.

З точки зору жаростійкості, для створення захисної окисної плівки з Al_2O_3 придатна як β -, так і δ -фаза (табл. 1). Однак, низька температура плавлення і дуже висока крихкість $\delta\text{-Ni}_2\text{Al}_3$ ускладнюють використання цієї фази не тільки у вигляді самостійного конструкційного матеріалу, але і в якості основи жаростійкого покриття. Фаза $\beta\text{-Ni-Al}$ пропонує кращі поєднання жаростійкості та механічних властивостей. Вона характеризується значною областю гомогенності, що дозволяє у широких межах варіювати склад захисних жаростійких покриттів.

5.2.1. Легування β -фази

У реальних алюмінідних покриттях алюмініди нікелю практично завжди додатково леговані елементами, які входять до складу сплаву, що захищається або спеціально вводяться у покриття. Серед β -сплавів практичний інтерес представляють сплави тих складів, які межують з двофазною ($\beta+\gamma$) - областю. Така β -фаза є основною складовою практично всіх жаростійких захисних покриттів жароміцних нікелевих сплавів, а в останні роки ведуться активні роботи по новим жароміцним сплавам, що містять збагачену перехідними елементами β -фазу.

Дані про розчинність легуючих елементів в алюмінідах нікелю з різними даними, зібраними в роботі, наведені на рис. 22. Аналіз діаграми Ni-Al-Me показав, що в системах з металами IV-V груп (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) у рівновазі з алюмінідами нікелю знаходяться потрібні алюмініди типу фаз Лавеса (Ni-Me-Al), фаз Гейслера ($\text{Ni}_2\text{-Me-Al}$), які є крихкою складовою в сплавах. У системах з металами VI групи (Cr, Mo, W) у рівновазі з алюмінідами нікелю знаходяться тверді розчини на основі міцних, тугоплавких металів з ОЦК-гратами. Потрібні системи Ni-Al-Me із перехідними металами VIII групи мають в рівновазі з алюмінідами нікелю тверді розчини на основі металів Fe, Co та інших, що мають невпорядковану ГЦК-кристалічну решітку. Вони демонструють високі характеристики пластичності та можуть бути використані як в'язкі структурні складові у складно

легованих сплавах β -Ni-Al γ -Ni-Co або γ -Ni₃Al γ -Ni, компенсуючи основний недолік всіх конструкційних матеріалів на основі інтерметалідів - пластичність при температурах нижче температури переходу від їх пластичного стану в крихкий.

Завдяки наявності широкої області гомогенності, β -твердий розчин можна додатково легувати різними елементами. Відзначається висока розчинність у β -фазі титану та кобальту і низька розчинність таких тугоплавких елементів, як молібден і вольфрам. Найбільш важливий, з точки зору жаростійкості, елемент хром - також обмежено розчиняється в β -фазі (близько 3 ат.% в стехіометричній і 8 ат.% в багатій нікелем β -фазі).

Легуючі елементи кобальт і хром розчиняються в β - і γ - фазах. Кобальт в системі Ni-Al є аналогом нікелю, кобальт заміщає нікель в обох підгратках впорядкованої B2-решітки, знижує прагнення надлишкових атомів нікелю до впорядкування в підгратці алюмінію і помітно розширює область гомогенності β -фази в потрійній системі Ni-Co-Al. Кремній в нікель алюмінієвих сплавах грає роль аналога алюмінію, заміщуючи його атоми в B2-решітці, а також сприяє появі та зростанню частинок зі зверхструктурами Ni₂Al. Хром, в межах своєї розчинності, може заміщати як атоми алюмінію, так і атоми нікелю та загальмовує, за даними роботи, кінетику претворення B- $\rightarrow$ Ni₅Al₃.

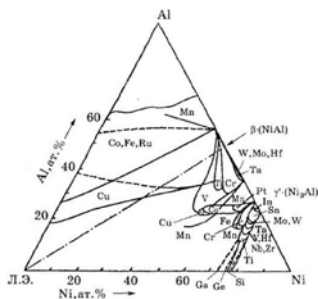


Рис. 22 . Область гомогенності твердих розчинів на основі β -Ni-Al

Розчинність легуючих елементів у моноалюмініді нікелю докладно вивчено К. Б. Поваровим зі співавторами на підставі даних про стан елементів у періодичній системі, розмірів

ізолюваних атомів та їх зовнішньої електронної конфігурації. Встановлено кореляцію між здатністю атомів легуючих елементів заміщувати атоми Ni та Al в кристалічній решітці β -Ni-Al та ефективними атомними радіусами атомів - компонентів твердого розчину. При розчиненні метали Ti, Zr, Hf, V, Nb і Ta займають в алюмінідах нікелю позиції, в основному, в підрешітці алюмінію. Cr, Mo, W займають проміжне положення між нікелем та алюмінієм. Перехідні метали Mn, Re займають позиції нікелю. Перехідні метали IV, V, VI груп мають обмежену розчинність в β -фазі, спадаючи в ряду V (25 ат.%), Ti, Cr, Ta, Hf, Mo, W (менше 0,1 ат.%). Розчинність Ti, V, Cr, Mn в Ni-Al значно вище, ніж Zr, Hf, Nb, Ta и Mo (табл. 2). При цьому відбувається зміщення максимального вмісту розчинності легуючого елемента в сторону гіперстехіометричних концентрацій нікелю. Безперервні ряди твердих розчинів утворюються між Ni-Al та деякими ізоморфними моноалюмінідами Me-Al, де Me - Co, Fe, Ru, Cu. Fe, Co, Ru, Cu заміщають, в основному, нікель в β -Ni-Al, а Mn може заміщати як алюміній, так і нікель.

Концентрація алюмінію та легуючих елементів в β -Ni-Al створює сильний вплив на її головні характеристики - жаростійкість і корозійну стійкість. Дослідження при вивченні окислення β -Ni-Al з 47-53 ат.% алюмінію при 1000-1200 °C показали, що жаростійкість β -твердих розчинів заміщення значно вище, ніж β -твердих розчинів віднімання, пояснюючи отриманий ефект з точки зору кристалографічної відповідності решіток β -Ni-Al, α -Al₂O₃ і шпінелі

NiAl₂O₄. найкращою жаростійкістю серед β -сплавів з 45,5-60 ат.% нікелю володіє сплав з 58 ат.% нікелю.

Малі добавки хрому і молібдену (0,5-1,5 ат.%) Значно знижують жаростійкість стехіометричної β -фази, але якщо при легуванні хромом окислення підпорядковується параболічному закону, то при легуванні молібденом на певній стадії, коли в окисній плівці з'являється легкоплавкий окисел MoO₃, параболічне окислення змінюється на лінійне - до повного руйнування зразка.

ТАБЛИЦЯ 2. Розчинність легуючих елементів в моноалюмініда нікелю в ат. %.

Група	Металл	Растворимость
IA	Li, Na, K, Rb, Cs	Практически не смешиваются
IIA	Mg, Ca, Sr, Ba	Практически не смешиваются
IIIA	Be	Растворяется до 3% (замещает никель)
IIIA	Sc, Y, La, PЗМ	Практически не растворяются
IVA	Ti, Zr, Hf	Растворяется 7,8% Ti (Ti замещает алюминий), Zr — 1,3%, Hf — 1,3% при 1100°C
VA	V, Nb, Ta	V растворяется 25% при 800°C, Nb — 1,7% при 1100°C, Ta от 1 до 3,3% при 1000°C
VIA	Cr, Mo, W	Cr растворяется 13,5% при 750°C, 13% при 1100°C; Mo — 0,1% при 1100°C, 1% при 1200°C
VIIA	Mn, Re	Mn замещает Ni, образует твердые растворы, Re — 3-4%
VIIIA	Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Os, Ir	Fe, Ni, Re образует непрерывные твердые растворы между изоморфными моноалюмидами; Pd растворяется до 10%, Pt — 17%
IB	Cu, Ag, Au	Cu замещает Ni; Ag, Au практически не растворимы
IIB	Zn	Растворимость значительная, замещает Al или Ni
IIB	Ga, In,	Замещают алюминий, образуют твердые растворы
IVB	Si, Sn	Замещают алюминий, образуют твердые растворы
VB	P, Sb	Растворимость на примесном уровне
VIB	Se, Te	Растворимость на примесном уровне

Жаростійкість β -Ni-Al знижують також інші легуючі елементи: титан, тантал, вольфрам, ванадій. Негативний вплив молібдену, вольфраму, ванадію пояснюється тим, що внаслідок малої розчинності в β -Ni-Al ці елементи утворюють особисті нежаростійкі- фази (α -Mo, α -W, α -V), і окислення утворюється, в першу чергу. за цими виділеннями. Відзначається гарний вплив кремнію на жаростійкість β -Ni-Al із низьким вмістом алюмінію. Міцність і жароміцність моноалюмініду нікелю можна збільшити за рахунок зниження концентрації алюмінію до 12-20 мас.%, а втрату жаростійкості при цьому компенсувати додатковим легуванням, зокрема, хромом. Фаза γ -Ni₃Al по жаростійкості є проміжним між β -фазою і γ -твердим розчином алюмінію в нікелі.

Нелегованій алюмінід нікелю не володіє достатньо стійкістю до високотемпературної корозії (ВТК). Так, нанесення на

поверхню β -Ni-Al сульфату натрію в кількості 5 мг / см² прискорює окислення при 1000 °С в 3-4 рази, при цьому β -твердий розчин заміщення, багатий алюмінієм, більш стійкий до впливу ВТК, чим збіднений по алюмінію та, особливо, ніж γ -фаза Ni₃Al. Значно підвищує стійкість алюмінідів нікелю до ВТК легування хромом, в той же час присутність тугоплавких легуючих елементів (молібдену і вольфраму) може за певних умов призвести до катастрофічного руйнування.

5.2.2. Дифузія в β -фазі

Високотемпературні властивості фази β -Ni-Al багато в чому визначаються характеристиками дифузії в її з'єднаннях. Дифузія в системі Ni-Al вивчалася, в основному, методом дифузійних пар. Було відзначено, що для цієї системи характерна значна різниця дифузійної рухливості нікелю та алюмінію в різних фазах. Показано, що розподілення елементів Cr, Fe, Co між фазами в системі Ni-Al відбувається за схемою $\gamma > \gamma' > \beta$, елементів Ti, V, Nb, Ta, Mo, W за схемою $\gamma' > \gamma > \beta$, Si - $\gamma' > \beta > \gamma$, Mn - $\beta > \gamma > \gamma'$.

Існування двох видів твердих розчинів в β -Ni-Al і наявність атомного впорядкування відображаються на зміні ефективного коефіцієнта дифузії ($\tilde{D}$): в межах області гомогенності величина $\tilde{D}$ змінюється на кілька порядків з мінімумом при 48,0-49,3 ат. % алюмінію. При цьому відношення парціальних коефіцієнтів дифузії нікелю і алюмінію $\tilde{D}_{Ni} / \tilde{D}_{Al}$ зменшується від 3-3,5 у багатому нікелем β -твердому розчині зміщення до 0,1 і менше в багатому алюмінієм β -твердому розчині віднімання. Досліджуючи залежність $\tilde{D}$ в β -Ni-Al від тиску, результати показали, що інтенсивне зростання $\tilde{D}$ при відхиленнях від стехіометрії відбувається за рахунок збільшення концентрації структурних вакансій. У фазі γ -Ni₃Al величина $\tilde{D}$ значно менше, ніж в β -Ni-Al і γ -твердому розчині. Тому при температурах менше 1000 °С γ -фаза зростає, в основному за рахунок міжкристалічної дифузії.

Для дослідження впливу кремнію на параметри дифузії β -фази Ni-Al і γ -фази Ni₃Al були досліджені сплави, леговані різним вмістом кремнію Ni_xAl_{100-x}Si_y (x 50, 54, 58, 62, 75, y 0, 2, 4, 6, 8 ат. %). На рисунку 23 склади цих сплавів нанесені на ізотермічний переріз діаграми стану системи Ni-Ni-Al-Ni-Si.

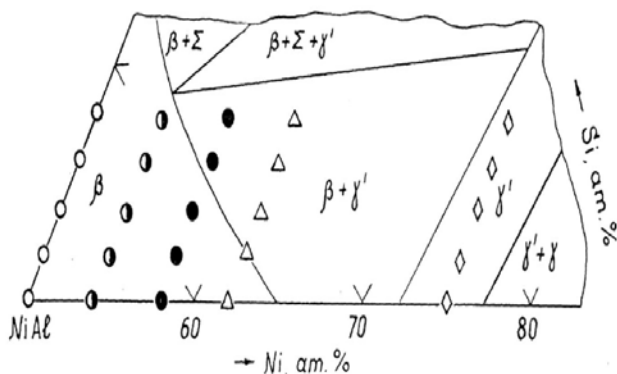


Рис. 23 . Частина ізотермічного перерізу діаграми стану Ni-NiAl- NiSi при 1100С з нанесеними складами досліджених сплавів Ni- Al-Si

Введення кремнію звужує область β -твердого розчину. У подвійних сплавах Ni-Al область β -фази простягається при кімнатній температурі до 63,2 ат. % (див. рис. 1). Якщо потрібні сплави Ni- Al-Si з 50 і 54 ат. % Ni після гарту від 1100 °С однофазні, то в структурі сплавів з 58 ат. % Ni і 8% Si, з 62 ат. % Ni та 4-8% Si присутні виділення по границях зерен, в зернах β -твердого розчину. Рентгеноструктурний аналіз свідчить, що ця фаза - на основі Ni_3Al . Після повільного охолодження виділення цієї фази спостерігаються і в сплавах з 54 ат. % Ni і 8 ат. % Si, з 58 ат. % Ni і 6-8 ат. % Si (у сплавах з 62 ат. % Ni зменшення швидкості охолодження не змінює фазовий склад). У сплавах з 75 ат. % Ni введення кремнію не впливає на фазовий склад - всі сплави являють собою γ -тверді розчини на основі Ni_3Al . Заміна атомів алюмінію атомами кремнію в решітці β -фази (гольшмідтівські радіуси відповідно 1,40 Å і 1,31 Å) зменшує її період.

Аналогічна залежність характерна і для γ -сплавів (гольшмідтівські радіуси атомів алюмінію і кремнію 1,43 Å і 1,34 Å). При збільшенні змісту нікелю в подвійних β -сплавах мікротвердість спочатку зростає від 4100 МПа для сплаву Ni50Al50 до 6700 МПа для сплаву Ni58Al42, а потім дещо зменшується до

5800 МПа у сплаву Ni62Al38. Легування кремнієм підвищує мікротвердість всіх подвійних сплавів, наприклад, до 6100 МПа для сплаву Ni50Al42Si8 і 7000 МПа для Ni54Al40Si6. Відхилення від стехіометрії призводить не тільки до підвищення щільності точкових дефектів (атомів нікелю в підгратці алюмінію), а й до зменшення числа зв'язків Ni-Al, тобто до зменшення локалізації міжатомного зв'язку в решітці твердого розчину.

Сплави на основі Ni₃Al мають меншу мікротвердість, ніж β-сплави. Металографічний аналіз поперечних шліфів пар після зварювання і мікро рентгено-спектрального аналізу виявляє, що дифузійна зона пар нікель-β-сплав Ni-Al складається з твердого розчину алюмінію в нікелі, фази Ni₃Al і β-твердого розчину на основі Ni-Al. З підвищенням вихідного вмісту нікелю в β-фазі (зі збільшенням відхилення її складу від еквіатомного) ширина дифузійної зони зростає, причому мартенситна зона займає лише найбільш збагачену нікелем частину дифузійної зони. Введення кремнію до 6 ат.% не змінює характеру розподілу алюмінію та нікелю, але значно збільшує ширину дифузійної зони. Кремній проявляє себе як аналог алюмінію: прикордонна концентрація алюмінію в β-фазі зменшується на величину прикордонної концентрації кремнію.

У β-сплавах Ni-Al швидкість дифузії значно зростає при відхиленні від стехіометрії у бік збагачення нікелем. Про це свідчить не тільки протяжність дифузійних зон, але і залежність ефективного коефіцієнта дифузії від утримання нікелю в β-фазі (рис. 24).

Введення 6 ат.% Si при однаковому вмісті нікелю збільшує $\bar{D}$ в 4-6 разів (рис. 24). Часткова заміна алюмінію кремнієм вносить додаткове розупорядкування в β-сплавах Ni-Al, що, ймовірно, і прискорює дифузійні процеси. Подібні результати для дифузії ізотопу Со в сплавах Ni-Al наведені нижче у роботі. У зв'язку з цим представляється помилкове визначення чисельних значень $\bar{D}$ для β-фази Ni-Al без урахування концентраційної залежності цієї величини.

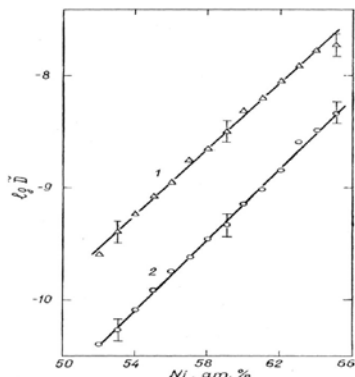


Рис. 24. Концентраційні залежності T_M в сплавах Ni-Al з додавкою (1) і без добавки (2) кремнію

5.3. Мартенситне перетворення в системі Ni-Al

Мартенситне перетворення є одним з найбільш розповсюджених фазових перетворень у твердих тілах. Мартенситне перетворення в системі Ni-Al багато в чому подібно перетворенням бездифузійного типу в сплавах благородних металів. Однак утворення мартенситу відбувається тільки в перетинах нікелем твердих розчинів β -фази, на 10-15 ат. % нікелю та відрізняються від стехіометричного складу моноалюмініду нікелю Ni₃Al. Тоді як ізоструктурні фази в сплавах Au-Cd, Ag-Cd, Cu-Zn та ін., для яких притаманні металевий зв'язок в решітці та близькі розміри атомів компонентів, зазнають мартенситних перетворень при стехіометричному або близькому до нього складах.

Для системи Ni-Al характерна висока стійкість ОЦК-структури з упорядкованою ґратами типу B2 (CsCl), яка зберігається при охолодженні в широкому концентраційному інтервалі від 43 до 61 ат. % нікелю. У подвійних Ni-Al сплавах, в яких 61,5 ат. % Ni та більш (або більш 63,2 ат. % нікелю для 20 °C), B2-решітка β -фази втрачає свою стійкість і при загартуванні від високої температури зазнає бездифузійного мартенситного перетворення впорядкованої (B2) фази в тетрагональній мартенситності L10. У сплавах з 64 ат. % нікелю і більше мартенсит виходить і після повільного охолодження поряд із розпадом та утворенням частинок γ -Ni₃Al.

Утворення тетрагональної структури при загартуванні β -сплавів на основі Ni-Al було виявлено рентгеноструктурним методом Гусевим і Макаровим ще в 1951 р. На підставі рентгеноструктурного аналізу Розеном і Гебелем кристалічна решітка Ni-Al мартенситу була описана в 1968 р. як упорядкована ГЦТ- типу L10 зі ступенем тетрагонального $c/a=0,86$.

Пластинчаста голкова структура мартенситу була виявлена металлографічним методом Боллом при швидкому охолодженні від високих температур. Але найбільш повно мартенситне перетворення було досліджено в 70-ті рр. В. С. Литвиновим із співробітниками та К. Енамі зі співробітниками. Фазові та структурні перетворення досліджувалися методами електронної мікроскопії, резистометрії, рентгенографії у широкому інтервалі температур і складів нікель-алюмінієвих сплавів.

Оборотність мартенситного перетворення в системі Ni-Al, тобто бездифузійному, зсувне перетворення L10-мартенситу в B2- аустеніт, вперше була встановлена Литвиновим, Зелениним і Шкляром і підтверджена Вейсманом. Було помічено, що такої оборотності немає у мартенситу, що містить 65 ат.% нікелю і більш, хоча причини цього пояснені були. Потім було встановлено, що в сплавах, що містять до 64 ат.% Ni включно, мартенситне перетворення протікає в області низьких (до 200 °C) температур із дуже малим збільшенням обсягу, можна зупинити, має малий (близько 10 °C) гістерезис і невелику швидкість перетворення, тобто є термопружним. У сплавах з більшим, ніж 64 ат.% Ni, вмістом нікелю, мартенситні перетворення при нагріванні ускладнюються дифузійними процесами, пов'язаними з доупорядкуванням анти структурних атомів нікелю в підградці алюмінію з появою надструктур Ni_2Al і Ni_5Al_3 вищого рангу.

Австралійськими вченими на швидко загартованих з розплаву (БЗР) (Швидкість $V \sim 105 \text{ K/s}$) сплавах Ni-35 ат.% Al і Ni-34 ат.% Al було показано, що при нагріванні в калориметрі зі швидкістю $V= 10 \text{ K/s}$ замість ендотермічної реакції зсувного перетворення $L10 \rightarrow B2$ в інтервалі температур 250-300 °C фіксується екзотермічний пік, який вказує на дифузійний розпад пересиченого нікелем мартенситу. При подальшому охолодженні прямого мартенситного перетворення $B2 \rightarrow L10$ не фіксується,

тобто пропадає оборотність термопружного мартенситу. Ці ж дослідники показали, що попередній короточасний відпал високо нікелевих БЗР сплавів, зокрема, п'ятихвилинна витримка при 550 °С, стабілізує оборотність мартенситного перетворення. Пізніше вони визначили, що у першому випадку вже в процесі нагрівання в L10- мартенсит виділяються когерентні нано частинки фази Ni_5Al_3 (~ 5 нм), а в другому - більші (~ 55 нм) частки цієї ж фази, але в B2-аустеніті. Був зроблений висновок, що саме розпад сильного пересиченого мартенситу з виділенням нано частинок фази Ni_5Al_3 на подвійних межах і, як наслідок, втрата рухливості цих кордонів і є причиною втрати оборотності мартенситного перетворення. З іншого боку, ініціювання початку розпаду пересиченого B2-аустеніту знижує прагнення L10-мартенситу до розпаду, що до певної міри сприяє стабілізації оборотності мартенситного перетворення. Конкретна причина позитивного впливу «обмеженого» розпаду перенасичення нікелем B2-аустеніту в сплавах Ni-Al до кінця не виявлена, але багато дослідників дотримуються гіпотези про вирішальну роль підвищеної концентрації гартівних вакансій в решітці мартенситу, що утворюються при швидкому загартуванні від високої температури і, тим більше, при надшвидкому гартуванні розплаву. Ці вакансії інтенсифікують низькотемпературний розпад пересиченого нікелем мартенситу. При короточасному відпалі загартованих сплавів в аустенітному стані концентрація цих вакансій зменшується, що призводить до стабілізації мартенситу по відношенню до дифузійного розпаду.

У літературі є суперечливі відомості про кристалічні структури Ni-Al мартенситу, який визначається як тетрагональна 3R, модифікований тетрагон із частковим заповненням центрів граней підгратки алюмінію збитковими атомами нікелю, тетрагональна 7R, гексагональна 2H або тригональна 7T. Мартенситні фази представляються як щільно ущільнені структури із різною кількістю шарів в елементарних комірках зі складним пристроєм періодичних дефектів упаковки або з багат шаровими (довгоперіодичними) кристалічними ґратками.

На рисунку 25 наведена модель кристалографічного зв'язку між B2-фазою і L10 (3R)-мартенситом при перетворенні.

Існують структурні особливості мартенситного перетворення в β -фазі в залежності від різного ступеня пересичення нікелем. В Ni-Al сплавах, що містять понад 63 ат.% Ni, утворюється мартенсит з гранецентрованими тетрагональними ґратами типу L10 (3R), а в сплавах із меншою кількістю нікелю B2-решітка перетворюється в довгоперіодичний мартенсит 14M (7R).

Будь-які, навіть невеликі зміни у складі твердого розчину при відпалі відображаються на структурі сплаву після охолодження. Так, при невеликому зниженні вихідного переміщення (наприклад, при виділенні надлишкового нікелю у вигляді багатих нікелем фаз - Ni_2Al , Ni_3Al) звичайний L10-мартенсит поступово заміщається довго періодичним 14M-мартенситом. У сплавах Ni-Al с 61-66 ат.% нікелю встановлюється послідовність структурних і фазових змін $\text{B2} \rightarrow 7\text{R}$ мартенсит $\rightarrow 3\text{R}$ мартенсит.

Мартенситні кристали формуються в пакети з пластин двійкового типу при $\text{B2} \rightarrow 7\text{R}$, що відповідають різним кристалографічним варіантам, далі охолодження призводить до утворення на місці проміжного 7R мартенситу пакетів пластинчастих 3R- кристалів, упорядкованих за типом L10.

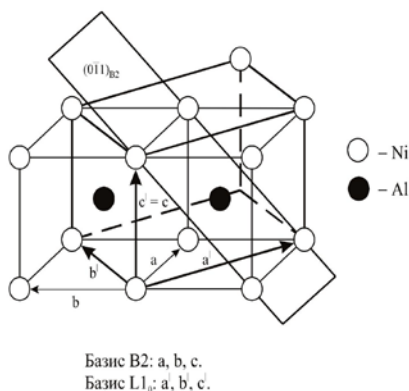


Рис. 25. Модель переходу $\text{B2} \rightarrow \text{L10}$

Температура мартенситного переходу пропорційна ступеню перетину В2-решітки перехідним елементом. Так, у сплавів на основі моноалюмініда нікелю при збільшенні концентрації нікелю в β -твердому розчині від 61 до 69 ат.% температура термопружного МП підвищується від криогенної 180 °С до 900 °С. Дослідження легування β -сплавів Ni-Al третім елементом показало, що часткова заміна нікелю хромом, кремнієм і, в малому ступеню, залізом знижує температуру Mn і стабілізує β -фазу. Кобальт, навпаки, підвищує Mn, крім того помітно зменшує тетрагональність решітки мартенситу і об'ємний ефект перетворення. Кремній є стабілізатором β -фази по відношенню до мартенситного перетворення, причому більш сильним, ніж алюміній. У більш пізній роботі при дослідженні слабо легованих однофазних β -сплавів на основі Ni₆₄Al₃₆ наведені також кількісні оцінки. Так, зміна температури мартенситного перетворення M_s (°C / ат.% Л.Е.) становить для хрому 91, для кобальту 56, для кремнію 174. Аналіз літературних даних щодо критичних температур Mn і M_k фазового перетворення В2 L10 або В2 14М вказує на великі невідповідності (120) у вимірюваних температурах Mn (рис. 26). Ці нестыковки виникають, перш за все, через відмінності у методах вимірювання та невизначеності складу сплаву. Досить крута залежність температури Mn від складу сплаву підсилює помилку вимірювання. Рентгенографічні дослідження показують, що збільшення вмісту нікелю з 63,8 до 64,8 ат.% в Ni-Al сплавах змінює параметр решітки мартенситу від 0,3793 до 0,3776 нм і його тетрагональність c/a = від 0,854 до 0,864. Для сплаву з 65 ат.% нікелю параметр решітки мартенситу дорівнює 0,376 нм, c/a = 0,853. Чим, менше ніж тетрагонального мартенситу в Ni-Al-Co сплавах, тим при більш високій температурі він перетворюється в β -фазу.

Мартенситне перетворення супроводжується помітним додатковим об'ємним ефектом. У роботах вперше було показано, що в мартенситних перетвореннях В2 $\rightarrow$ L10 протікає зі збільшенням обсягу, а оскільки Mn зазвичай знаходиться нижче температури крихко-в'язкого переходу в β -фазі, то це перетворення призводить до розтріскування сплавів при різних теплових навантаженнях.

Мартенсит був виявлений в алітірованому шарі жароміцного нікелевого сплаву ЖС6К після витримки 1100 °С, 200 год і охолодженні на повітрі, та зроблено припущення, що об'ємні зміни, що супроводжується дають В2 ↔ L10 переходи в інтервалі температур крихкого стану β - фази, повинні приводити до руйнування захисної окисної плівки. Тому прагнуть за рахунок легування знизити температуру мартенситного перетворення нижче

кімнатної, або, знизити об'ємний ефект (ΔV) цього перетворення для β -складової жаростійких композицій.

Через природні крихкості інтерметалідів серед механічних властивостей мартенситу наводиться тільки мікротвердість, яка для сплаву Ni64Al36 становить 4150 МПа, для мартенситу сплаву Ni38Co34Al28 (після відпалу при 1200 °С, 5 год і гарту у воді) 5000 -100 МПа.

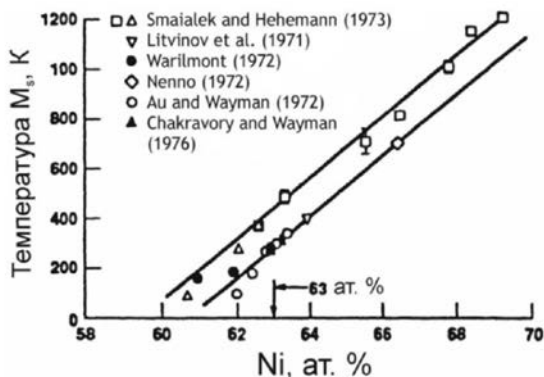


Рис. 26. Залежність температури M_n (M_s) від складу моноалюмініда нікелю.

5.3.1. Структурні особливості мартенситного перетворення в β -фазі різного ступеня пересичення нікелем, кобальтом, хромом

Структура L10-мартенситу однофазного β -сплаву Ni64Al36 наведена на рис. 27. Голки нікель-алюмінієвого мартенситу L10 складаються з тонких пластинок, які перебувають по відношенню

одне до одного у двійковій орієнтації. Релаксація пружних напружень в мартенситі за рахунок двійникування відбувається легко і одночасно з мартенситним перетворенням.

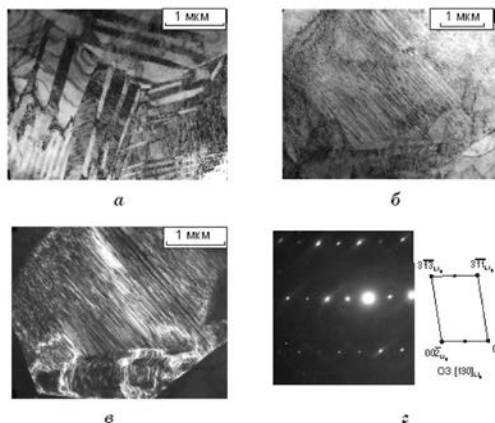


Рис. 27. L10-мартенсит в швидко загартованих з розплаву сплава Ni64Al36: а, б - світлопольне зображення (СЗ); в - темнопольне зображення (ТЗ) в рефлексі (00 1) L10; г - мікро дифракції (МД) з ділянки (б) і схема її розшифровки

Структура мартенситу докладно вивчалася в евтектичних β/γ -сплавах Ni-(0-30) Co-(3-40) Cr-Al (мас.%). У порівнянні з однофазними β -сплавами Ni-Al або Ni-Co-Al, в загартованому евтектичному β/γ -сплаві Ni-17Cr-10,23Al мартенсит дуже дисперсний, що визначається малими розмірами ділянок β -компоненти. При електронно-мікроскопічному дослідженні «мартенсит гарту» (отриманий після охолодження у воді від 1150 °C) являє собою пакети внутрішньо мікро двійникованих пластин, однаково орієнтованих з кожною другою пластиною в пакеті (рис. 28, в). Товщина кожної пластини не перевищує 0,5 мкм, а довжина обмежується розмірами частинок β -фази евтектики. Обмежена розчинність хрому в β -фазі Ni-Cr-Al сплавів призводить до того, що в процесі охолодження від температури гомогенізації цей елемент прагне виділитися з решітки β -фази. Таке прагнення має місце в евтектиці Ni-Cr-Al

навіть при швидкій ($V_{ох} \sim 102 \text{ K/s}$) загартуванню у воді та проявляється в концентрації мікро неоднорідного β -твердого розчину. Так, при повторі гоніометра, коли вдається погасити смугастий контраст від мікродвійникового мартенситу, часто висвічується дифракційний контраст типу «перець-сіль», який вказує на цю мікро неоднорідність за складом (рис. 28, а). На темнопольному зображенні цієї ж ділянки, знятої в надструктурному рефлексі (110) L10, висвічується звичайний тонко двійникований L10-мартенсит. Схильність хрому до відходу з β -твердого розчину настільки сильна, що іноді навіть у загартованому в воді евтектичному сплаві фіксується ультрадисперсні частинки α -Cr (рис.28, д), обумовлені появою на мікроелектронограмах відображень (110) α , (200) α і ін. у вигляді слабких розмитих відрізків дуг.

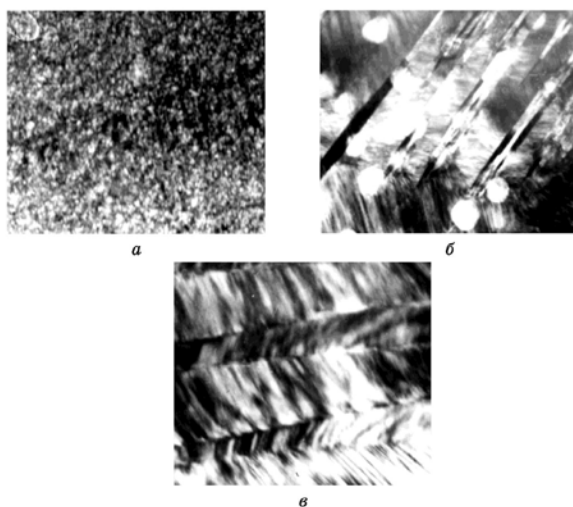


Рис. 28. Структура «мартенситу гарту» (а, в) і «мартенситу охолодження» (б) в сплаві Ni-17Cr-10,23Al після гарту від 1150C, 1ч., Охолодження в воді(а, в) і на повітрі (б), в - T3 пакета L10-мартенситу в рефлексі (111) L10 (вісь зони [143] L10)

При охолодженні повітря, коли через перерозподіл елементів складу евтектичною β -фази встигає дещо змінитися, β -фаза в евтектичному сплаві Ni-17Cr10,23Al перетворюється в мартенсит у повному обсязі.

«Мартенсит охолодження» морфологічно помітно відрізняється від «мартенситу гарту»: мікродвійники не такі прямолінійні, немає протяжності мартенситних пластин, всередині одного β -кристала часто спостерігається складна суміш мікро двійникованих мартенситних ділянок кількох орієнтувань без видимих кордонів, як між цими ділянками, так і між полями мартенситу та остаточною β -фазою (рис. 28, б).

На електронограмах, знятих з двохфазної ділянки (β +мартенсит), точкові рефлекси β -фази легко відрізняються від рефлексотажів тонко двійникового мартенситу, і зазвичай, фіксується орієнтаційне співвідношення Курдюмова-Закса: $\{011\} \parallel \{111\}$ м.

Подальше зменшення швидкості охолодження до $\sim 0,1$ К/с (охолодження з піччю від 1150 °С) призводить до того, що з перенасиченого β -твердого розчину встигають виділитися надлишкові атоми перехідних металів, і в результаті мартенситна точка настільки сильно знижується, що мартенситу в структурі евтектичного сплаву вже не спостерігається.

У сплавах Ni-Co-17Cr-Al, що містять 17 мас.% Cr і (6, 9, 12) мас.% Co, β -фаза при загартуванні у воді від температури 1150 °С повністю зазнає мартенситного перетворення B2 $\rightarrow$ L10. При цьому утворюється L10-мартенсит, який представляє собою внутрішні мікро двійниковані плоскопаралельні пластини, об'єднані в пакети (рис. 29).

Через високу дисперсність евтектичної структури зазвичай в межах однієї β -частинки при перетворенні B2 $\rightarrow$ L10 утворюється один пакет попарно двійникованих пластин (рис. 29, а, б), хоча в деяких випадках виникають і більш складні ансамблі пакетованої мартенситної структури.

Площинами двійникування, як і площинами габітусу, у що утворюється L10-мартенситу в досліджуваних евтектиках зафіксовані площини типу $\{111\}$ L10, відповідні плоско на $\{110\}$ B2 вихідної матричної фази. Дана обставина добре узгоджується

із традиційним трактуванням $B2 \rightarrow L10$ (3R) - перетворення, що полягає в тому, що в кубічному кристалі існує чотири еквівалентних кристалографічних напрямки типу $\langle 111 \rangle$ B2, уздовж одного з яких в процесі ромбоєдричної дисторсії відбувається однорідне розширення при деякому стисканні у перпендикулярній площині $\{111\}$ B2.

Вважається, що саме тому при $B2 \rightarrow L10$ (3R)-переході можуть утворюватися в одному пакеті мартенситні кристали чотирьох варіантів, які попарно знаходяться в двійниковій орієнтації з площиною двійникування типу $\{101\}$ B2 (або $\{111\}$ L10) і двома видами габітусу: $\{110\}$ B2 і $\{100\}$ B2. Таке «саморегулювання» архітектури мартенситного пакета забезпечується термодинамічними вимогами мінімізації пружної енергії, поява якої неминуха при кооперації зсувної перебудови, особливо у випадках термопружного мартенситного переходу, яскравим прикладом якого є $B2 \leftrightarrow L10$ -перехід в сплавах Ni-Al.

Типова мікро електронограма L10-мартенситу і схема її розшифровки з чотирма варіантами орієнтування представлена на рис. 29, ст. рефлексів від матричної B2-фази немає, тому що вона на 100% перетворилася в L10-мартенсит. Але якщо прийняти, що центри «розчвертіння» в кожній групі хрестоподібно розходяться рефлекси тяжів L10-мартенситу (яскравий приклад впливу форми двійників – ультра тонких пластинок) відповідає положенню B2-рефлексів, то можна помітити слабкий «розворот» (на 3-4) L10 -решіток по відношенню до материнської B2-решітки.

Звертає на себе увагу присутність надструктурних рефлексів не тільки (110) L10, дозволених для L10-мартенситу звичайного типу, а й надструктурних рефлексів типу (101) L10, дозволених тільки для модифікованого L10-мартенситу.

Часто при дослідженні структури спостерігаються мартенситні пакети з вельми оригінальним дифракційним контрастом: пластинки з чітко окресленим смугастим контрастом перемежаються пластинками зі складним «волохато-килимовим» контрастом (рис. 29, б).

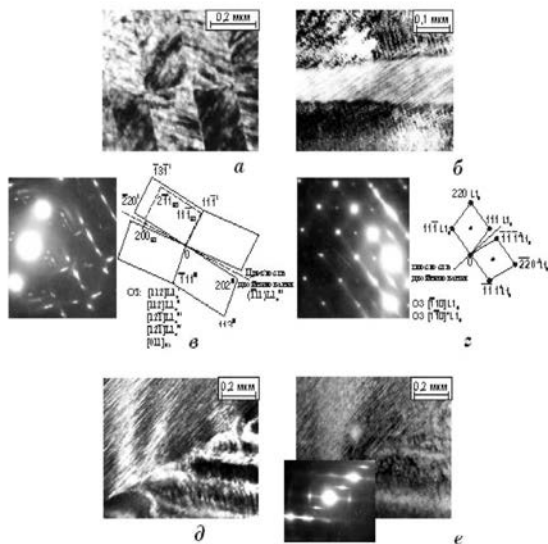


Рис. 29. Структура «мартенситу гарту» в сплавах Ni-6Co-17Cr-10,11Al (а, б) і Ni-9Co-17Cr-10,05Al (д, е) після гарту у воді від 1150С, витримка 1 год. а, в – вісь зони [112] 1, 2L10 і [121] 3, 4L10; б, г – вісь зони [110] L10 і [110] дL10, д – ТЗ в рефлексе (110) L10 (вісь зони [110] 1, 2L10).

Іноді по сусідству зі звичайним пакетним мартенситом зустрічаються ділянки тонко двійникового мартенситу, нерозділеного на пластини (рис. 29, д, е). «Розсемеріння» (не завжди чітке) на мікро електронограмах рефлексів L10- фази вздовж напрямку типу {111} L10 вказує (рис. 29, е) на появу в структурі довгоперіодичних 14М-мартенситу. Цей вид мартенситу не характерний для загартованих від високої температури β/γ -евтектики Ni-Co-17Cr-Al, однак стає переважаючим при повторному загартуванні після низькотемпературного відпалу, наприклад, при 450 °С, 2 год. Появу довгоперіодичного мартенситу 14М в результаті упорядкування $B2 \rightarrow Ni_2Al$ можна спостерігати в сплаві Ni-17Cr-10,23Al і в сплаві Ni-9Co-17Cr-10.

У сплаві Ni-15Co-17Cr-Al поряд із «класичним» пакетним мартенситом (рис. 30, а) іноді зустрічаються двофазні ділянки B2 L10 (рис. 30, б), в яких тонкі пластинки L10-мартенситу перемежуються пластинками неперетвореної матричної B2-фази. Далі збільшення вмісту кобальту до 18 мас.% та 21 мас.% супроводжується збільшенням відносної частки неперетвореної при загартуванні β-фази, і при 24 мас.% Co мартенситна точка для евтектичною β-фази стає нижче кімнатної. Тому в сплаві Ni-24,4Co-17Cr-9,73Al β-фаза повністю зберігається не перетвореною, проте яскраво виражений дифракційний контраст типу "твід" (рис. 30, г) свідчить про її нестабільність у «до перехідному» стані.

Неоднозначний вплив на повноту мартенситного B2 → L10-перетворення в евтектиках Ni-Co-Cr-Al проявляє хром. У безкобальтовій евтектиці присутність понад 10 мас.% хрому в β-фазі не забезпечує зменшення мартенситного перетворення. Лише 20 мас.% хрому, введеного в евтектику Ni-15Co-Cr-Al, повністю зменшує мартенситних перетворення (рис. 30, в). Замість L10-мартенситу в структурі видно лише чіткий «твідовий» контраст, а на мікро електронограмі - тільки B2-відображення з характерними дифузними тяжами. Дифузні тяжі на цій електронограмі (з віссю зони [013] B2) збігаються в напрямі [431] * B2 і [431] * B2, що відповідає слідам площин (111) * B2 і (111) * B2, а плетіння «твіду» спрямовані уздовж [231] B2 і [531] B2, що, у свою чергу, збігається зі слідами площин (211), (112) і (121) B2.

У евтектичних сплавах з кобальтом Ni- (6-12) 3-17Cr-Al, як у трикомпонентному сплаві Ni-17Cr-10,23Al, розчинність хрому в β-фазі проявляє сильну температурну залежність. Тому в структурі «мартенситу охолодження» (який утворюється при охолодженні евтектики на повітрі від високої температури) і в кобальт вмісних сплавах виникають досить великі сферичні β'-області, збагачені хромом.

Крім цього, частина хрому під час такого охолодження встигає виділитися у вигляді ультра дисперсних частинок. Незважаючи на частковий вихід з β-твердого розчину хрому - стабілізатора β-фази, кількість «мартенситу охолодження» з

підвищеним вмістом кобальту зменшується швидше, ніж кількість «мартенситу гарту», а в сплавах з 15 мас.% Co і більш «мартенситу охолодження» вже немає.

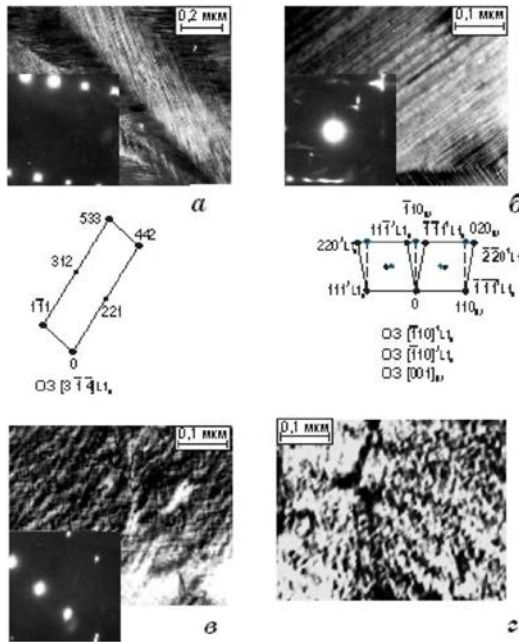


Рис. 30. Структура загартованих евтектичних сплавів (гарт у воді від 1150С, 1год.): А - Ni-15Co-17Cr-9,92Al (вісь зони $[31\ 4]$ L10), б - Ni-15Co-17Cr-9,92Al (вісь зони $[1\ 10]$ 1, $[1\ 1\ 0]$ 2, $[001]$), в - Ni-15Co-17Cr-9,92Al (вісь зони $[013]$ B2), г - Ni-15Co-20Cr-10,23Al

5.3.2. Леговані мартенситні сплави на основі β -фази

На основі систем Ni-Al-легуючий елемент створюються багато-компонентні однофазні β -сплави або двофазні ($\beta + \gamma'$) і ($\beta + \gamma$) сплави. Двофазні ($\beta + \gamma$) сплави систем Ni-Co-Al, Ni-Cr-Al і Ni-Co-Cr-Al, що містять 15-25 мас.% Cr і 8-12 мас.% Al, широко використовувалися в якості напилювачів жаростійких покриттів, останнім часом все частіше розглядають і як перспективні

конструкційні матеріали для роботи в умовах агресивного високотемпературної газової середовища. Ці сплави, на відміну від класичних нікелевих жароміцних ($\gamma'+\gamma$) сплавів, при відносно високій питомій жароміцності не вимагають додаткових захисних покриттів. Серед ($\beta+\gamma$) сплавів особливо слід виділити β/γ -евтектики, природні композити, що володіють термічно стійкою природною дисперсністю і обумовленою гарною жаростійкістю.

Інтерес до мартенситних сплавів нікель-алюміній відновився в кінці минулого століття, коли над швидкий гарт з розплаву дозволив створювати тонкі стрічки з мартенситних нікель-алюмінієвих сплавів з МК структурою і гарною пластичністю. Мартенситні нікель-алюмінієві сплави розглядаються як функціональні матеріали з високотемпературним ефектом пам'яті форми (ВТЕПФ). Про наявність в сплавах Ni-Al ефекту пам'яті форми (ЕПФ) вперше повідомили японські вчені, але через високу крихкість ці сплави в якості функціональних матеріалів з ЕПФ розвитку не отримали, незважаючи на те, що в сплавах, що містять понад 62 ат.% нікелю, має місце термопружне мартенситне перетворення, що супроводжується характерними ознаками сплавів з ЕПФ: високою оборотністю і повнотою, невеликим температурним гістерезисом, ефектами пам'яті форми, над пружністю.

В останні роки велику увагу дослідників нікель-алюмінієвих мартенситних сплавів приділяють стабілізації перенасиченого нікелем мартенситу по відношенню до дисперсійного розпаду. Пошук йде в двох напрямках: відпрацювання режимів попереднього стабілізуючого відпалу швидко загартованих сплавів і стабілізація пересиченого твердого розчину його додатковим легуванням. Для високо нікелевих (65-66 ат.%) сплавів Ni-Al, загартованих на мартенсит, короточасний відпал в В2-аустенітній області дозволяє відновити оборотність МП, але частковий розпад пересиченого твердого розчину супроводжується істотним зниженням критичних температур МП (на 20-50 градусів), а при багаторазовому термо-циклюванні ці температури (а значить, і температури прояву ВТЕПФ)

поступово знижуються (на 5-7 град. за цикл). Більш змістовним представляється шлях цілеспрямованого легування нікель алюмінієвого мартенситу. Зокрема, цікаві результати у цьому напрямку опубліковані японськими та українськими вченими по легуванню ренієм. Проблемою легування широким спектром елементів найбільш інтенсивно в останні 2-3 роки займаються південнокорейські дослідники. На жаль, за даними цих авторів, у більшості випадків стабілізація оборотності МП за рахунок введення третього елемента супроводжується різким зниженням критичних температур МП, що вкрай небажано для функціональних сплавів з ВТЕПФ.

5.4.Висновок

У роботі висвітлено фізичні та механічні властивості моно алюмініду нікелю, його поведінки за пластичної деформації, утворені на основі NiAl (β -фази) тверді розчини. Розглянута бета-фаза на основі моноалюмініду нікелю, а саме: легування β -фази та дифузія в β -фазі. Також значну увагу приділено мартенситному перетворенню в системі Ni-Al. Розглянуто проблеми та успіхи дослідження даної системи. Існує перспектива дослідженні Ni-Al у β -фазі для створення матеріалу із високотемпературним ефектом пам'яті форми за допомогою легування різними металами та домішками у різних станах. Також, описано питання нестабільності β -фази, пов'язані із формуванням надструктур низької симетрії. Цей матеріал вивчено вже достатньо повно, але дослідження тривають і в майбутньому дадуть плоди використання у практичній сфері.

Контрольні питання.

1. Що таке β -фаза моноалюмініда нікелю?
2. Якою областю гомогенності?
3. Якою температурою плавлення вона характеризується?
4. Чи досить добре розчиняється у β -фазі більшість легуючих елементів?
5. Яким одним з головних недоліків таких сплавів вони характеризуються?
6. Скільки проміжних фаз існує в діаграмі стану в системі нікель-алюміній?

7. Чому сприяє наявність структурних вакансій в розчині?
8. Які зміни фізико-механічних властивостей твердого розчину це викликає?
9. Чим пояснюються причини крихкості β -сплавів в системі Ni-Al?
10. Чому сприяють малі добавки хрому і молібдену (0,5-1,5 ат.%)
11. стехіометричної β -фази?
12. Чи володіє нелегований алюмінід нікелю достатньою стійкістю до високотемпературної корозії (ВТК)?
13. Яку мікротвердість, порівняно із β -сплавами мають сплави на основі Ni₃Al?
14. Чи подібно мартенситне перетворення в системі Ni-Al перетворенням бездифузійного типу в сплавах благородних металів?
15. Чи відрізняється «Мартенсит охолодження» від «мартенситу гарту»?
16. Якому параметру пропорційна температура мартенситного переходу?
17. Чи супроводжується мартенситне перетворення помітним додатковим об'ємним ефектом?
18. Який вплив на повноту мартенситного $B2 \rightarrow L10$ -перетворення в евтектиках Ni-Co-Cr-Al проявляє хром?
19. В яких речовинах вивчалася структура мартенситу в евтектичних β/γ -сплавах?
20. Чим пояснюється відновлення інтересу до мартенситних сплавів в кінці минулого століття?
21. В яких двох напрямках в останні роки дослідники нікель алюмінієвих мартенситних сплавів приділяють стабілізації перенасиченого нікелем мартенситу по відношенню до дисперсійного розпаду?
22. Дослідники якої країни більш за всіх займаються проблемою легування?
23. Яким питанням в останні 2-3 роки займаються південнокорейські дослідники?
24. Які результати у цьому напрямку опубліковані японськими та українськими вченими?

6. АМОРФНИЙ ЛІТІЙ

6.1. Вступ. Загальні відомості

При роботі акумулятора іони літію осідають на аноді. З місця (вихідна точка) де цей процес відбувається вперше (зародження) поступово розростаються кристалічні зерна. За допомогою криогенної електронної мікроскопії вперше вдалося візуалізувати початкове осадження металу літію на аноді. Оскільки літій відкладається у кристалічній формі, саме первинне зародження визначає спосіб зростання решти літію навколо нього.

Залежно від атомної взаємодії під час початкового зародження (наприклад, щільності упаковки атома, або передачі енергії), структура літію може змінюватися від невпорядкованої до впорядкованої, що врешті-решт формує кінцеву мікроструктуру та впливає на характеристики кінцевого продукту (металу або сплаву).

Коли літій стає занадто кристалічним, він заряджається непослідовно, а згодом призводить до утворення дендриту - росту кристалів неправильної форми. Такі дендрити значно скорочують час автономної роботи.

На подив дослідників, їх експерименти дозволяють вперше спостерігати чистий аморфний елементний метал. Також виявилося, що повільні швидкості зарядки створюють сприятливі умови для зростання аморфного літію. Раніше дослідники припускали, що повільніші швидкості зарядки призведуть до повільніших темпів осадження, даючи іонам літію більше часу, щоб знайти впорядковану структуру, на яку можна перейти, перетворюючись на несприятливий кристалічний літій.

Згідно із дослідженням, зіткнення з тимчасовими та просторовими обмеженнями передачі маси та енергії за допомогою різних стратегій може призвести до склоподібних металевих відкладень. Стратегії включають методи зниження щільності струму, проектування вдосконалених електролітних композицій та використання 3D-колекторів струму.

Дослідницька група також визначила інші метали як потенційно цікаві для акумуляторної промисловості. Вони включають натрій, калій, марганець та цинк. Аморфні метали не

виробляють дендритів, тому вони можуть значно покращити життєвий цикл акумуляторів, крім інших їх поліпшених електрохімічних властивостей.

6.2. Літійфосфороксинітрим (LiPON)

Точним визначенням структури аморфних матеріалів є давня проблема, яка суттєво обмежує розуміння походження їх матеріальних властивостей. Одним із прикладів цього є склоподібний *літійфосфороксинітрим* (LiPON). Двадцять років тому було виявлено, що включення N в аморфний Li_3PO_4 з утворенням LiPON одночасно збільшує іонну провідність за кімнатної температури та покращує електрохімічну стабільність електроліту. Крім того, це єдиний неорганічний твердотільний електроліт, що надійно дозволяє використовувати метал Li в якості анода в Li-іонних акумуляторах, який має потенціал, що дозволяє більш ніж удвічі збільшити щільність енергії діючих комерційних акумуляторів. Незважаючи на довгу історію та технологічне значення цього матеріалу, залишаються суттєві невідповідності між запропонованими теоретичними структурами та структурами, що утворюються при проведенні досліджень (та у масовому виробництві) [82].

Експериментальні зусилля для охарактеризування аморфного LiPON дозволили висловити гіпотезу про те, що N у з'єднаннях Ліпона мають або дві, або три фосфатні тетраедри. Ці два N види називаються подвійний міст N (Nd) і потрійний міст N (Nt), відповідно. Первинним доказом цієї гіпотези є рентгендані фотоелектронної спектроскопії (XPS), що чітко показало два різних N види з енергією зв'язку 397,8 і 399,4 еВ. Така інтерпретація даних XPS була першою запропоноване Бейтсом та ін., посиляючись на аналіз, проведений раніше на N, що містять фосфатні склянки, а потім було широко прийнято науковою спільнотою. Однак експерти з обробки скла вказали, що паралель між тонкими плівками та об'ємні окуляри LiPON не є однорідними з точки зору композицій та шляхів синтезу і до цього додається той факт, що дані XPS можуть бути неоднозначними, - отже, можуть бути інтерпретовані по - різному. Наприклад, Венг та його колеги спостерігали піки XPS у полікристалічному

$\text{Li}_{2,88}\text{PO}_3,73\text{N}_{0,14}$ при енергії зв'язку 397,8 і 399,7 еВ, але призначені їм по-різному, які базуються на підтримці рентгенівської дифракції та даних хроматографії, що виявляють наявність поверхневого N (Na) разом з незначною частиною Nd завдяки деяким розладам Li-P.

Моделювання для підтвердження цих гіпотез першим спробували Гульє та співавт. із використанням розрахунків перших принципів, вони показали, що піки N1s експериментально спостерігалися для аморфного LipoN і, зазвичай, призначаються двом місткам конфігурації (Nd та Nt), можуть включати внески від Na конфігурації, додатково ускладнюючи початкові інтерпретації від Бейтса. Сіколо та співавт. намагалися точно визначити структуру аморфного LipoN шляхом проведення імітаційного розплаву, гасячи кристалічний $\text{Li}_{1,25}\text{PO}_2\text{N}_{0,75}$, утворюючи аморфну структуру. Тоді як ці структури дійсно показують наявність раніше згадані види Nd та Nt, стехіометрія суттєво відрізняється від LipoN, що використовується для тонкоплівкових акумуляторів і набагато ближче до типових складів навалом метафосфатних стекл. Крім того, вони не імітують XPS з якими можна порівняти експерименти для перевірки своєї моделі. Зовсім недавно Ласівіта та співавт. виконували динамічне моделювання (AIMD) для генерування аморфного LipoN структури зі стехіометрією, близькими до попередника Li_3PO_4 , що як правило, використовується для розробки тонких плівок LipoN. Їх моделі структури відображають N, включений як Na, так і Nd, тоді як Nt не знайдено. Ці моделювання також виявили, що наявність N мостів покращує провідність іонів Li двома способами:

по-перше, N мости служать для збільшення щільності об'ємної структури і потенційно генерують дестабілізуючі Li-Li взаємодії;

по-друге, завдяки ковалентним зв'язкам з P, Nd взаємодіє із іонами Li менш сильно, ніж апікальний O або Na.

У міру збільшення вмісту Li в LipoN вони також спостерігали це - кількість N мостів зменшується, поки не буде включено всі N як Na у складі $\text{Li}_{3,38}\text{PO}_3,62\text{N}_{0,38}$. Можна відзначити, що їх результати прямо суперечать початковій гіпотезі про структуру LipoN, який спочатку пропонувався на основі експериментальних

досліджень Спостереження XPS, щоб повністю усунути ці невідповідності, ретельне порівняння необхідно як модельовані структури, так і експериментальні результати. Мета цієї роботи - навести саме таке порівняння. З боку моделювання ми використовуємо розроблені структурні моделі[83].

Lacivita та співавт. для створення імітованої пари нейтронів функції розподілу (PDF) для Lipo_n та щільності використання запропонували функціональну теорію (DFT) для моделювання ІЧ-спектру. Виключно на експериментальній основі ми використовуємо розсіювання нейтронів для отримання, а PDF для аморфного ліпону та поєднаємо його з даними XPS, ІЧ спектроскопії. Використовуючи цей підхід, ми можемо підтвердити, що N входить до складу Lipo_n як Nd і Na і що початкова гіпотеза про Nd і Nt є неправильною. Отже робота надалі дає розуміння відношення структури та властивості між включеннями N та іонної провідності, встановивши, що іонна провідність корелює з кількістю Li і Nd в структурах.

За допомогою моделювання AIMD чотири різні Lipo_n композиції були розроблені близько до ортофосфату Li₃PO₄ а стехіометрія, тобто Li₂.69PO₃.38N0.31, Li₂.94PO₃.50N0.31, Li₃.31PO₃.69N0.31 та Li₃.38PO₃.62N0.38. Як згадано раніше, у змодельованих структурах лише присутність Na і Nd. Nt не знайдено. Фосфатні тетраедри в аморфному каркасі підтримують правильну геометрію, порівнянну до вмісту в ортофосфатному кристалі Li₃PO₄.

Подібним чином внутрішньотетраедричний (O, N) –P– (O, N) розподіл кута в аморфний Li₂.94PO₃.50N0.31 (тобто 109.4 ° ± 2.8 °) нагадує тісний розподіл кута O-P-O у γ-Li₃PO₄ (109,5 ° ± 0,5 °). З іншого боку, принципова різниця між аморфним Lipo_n та спорідненої кристалічної структури перебуває у орієнтаційному розладі тетраедрів P (O, N) колишнього - який також відповідно впливає на середовище Li шляхом відхилення від систематичної тетраедричної координації. Для всіх модельованих структур Lipo_n розрахована щільність порівнянна із такою, виміряною для тонких плівок ліпону, тобто 2,3 г / см³, за винятком Li₂.69PO₃.38N0.31, який має обчислена щільність 2,0 г / см³[82].

Для порівняння цих структур із експериментально виготовленими Lipo, було проведено експерименти з розсіювання нейтронів, згенерованими PDF. Потім були змодельовані нейтронні дані PDF для кожної із змодельованих структур. Експериментальний PDF найближче відповідає $\text{Li}_{12}\text{.94PO}_3\text{.50N0.31}$. Використовуючи енергію дисперсійного рентгену (EDX) та плазму з індуктивною зв'язкою (ICP) спектроскопії, вдалося визначити склад розпиленої плівки Lipo – вона повинна бути $\text{Li}_{12}\text{.99PO}_3\text{.38N0.41}$. Це також тісно відповідає змодельованому $\text{Li}_{12}\text{.94PO}_3\text{.50N0.31}$. Загалом, два PDF-файли чудово узгоджуються, але є кілька невеликих розбіжностей. Ці розбіжності ймовірно походять від невеликих відмінностей у складі та шумі в експериментальних даних. Для зручності інтерпретації даних було розділено PDF на три регіони: спочатку найближчі до сусідньої пари від 1 до 2,7 Å, другі наступні до найближчих сусідніх міжатетраедричних сполучень від 2,7 до 4,4 Å і, нарешті третя найближча парність – від 4,4 до 6 Å. Ми зазначаємо, що є деякі перекриття між регіонами, тому точна різниця є дещо довільною і включена лише як інструмент допомоги у візуалізації даних. Важливою відзнакою є те, що Li має від'ємну когерентну довжину розсіювання нейтронів, оскільки такі взаємодії Li-O, Li-N та Li-P мають негативне значення інтенсивності в даних PDF.

Щоб отримати глибше розуміння нюансів того, що кожен з піків PDF відрізняється. спочатку було змодельовано часткові дані PDF для кожного з окремих пар у $\text{Li}_{12}\text{.94PO}_3\text{.50N0.31}$. Перший пік відповідає зв'язкам P – O та P – N із центром в $\sim 1,58$ Å; другий пік відповідає Li-O та Li-N з центром близько $\sim 2,03$ Å; а третій пік відповідає міжатомній відстані O-O, N-N та O-N зосередженій навколо 2,57 Å. Довжини зв'язків з N трохи більше, ніж такі з O, як очікується від більшого атомного радіуса N (65 pm) ніж O (60 pm), що видно порівняно з аморфним Li_3PO_4 як в експериментальному, так і в імітованому PDF файлі. Оскільки вони приблизно однакові, вони не відрізняються як окремі піки в повному PDF. Від $\sim 2,7$ - 4,5 Å - ця взаємодія другого найближчого сусіда також спостерігається. Хоча ці особливості містять велику амальгаму, різні міжатомні відстані,

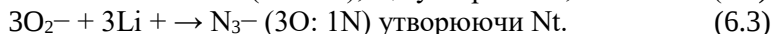
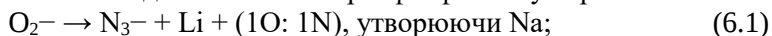
найвиразнішими ознаками є негативні піки при 3 і при 4,4 Å і позитивні піки при 3,2 і 4 Å. Негативні піки, у першу чергу, відповідають великому Li-P пік при 3 Å і великий пік Li-O близько 4,4 Å. Позитиви в піках домінують великий пік O – O при 3,2 Å та P – O пік при 4 Å. Дані понад 4,5 Å ще складніші і домінує великий пік O – O від 4,7 до 5,7 Å. Більш широкі та менш визначені вершини в цьому регіоні та за його межами вказують на аморфність як моделей, так і експериментів. Через періодичні граничні умови і обмеження в розмірі змодельованих конструкцій, що моделюються PDF має точність лише до ~5–6 Å, після чого починають крайові ефекти впливати на дані. Для експериментального PDF дані про якість складають далеко за межі 6 Å, і ці дані побудовано в допоміжних інформаціях рисунків S8. Понад 6 Å все ще є невелика кількість місцевого замовлення навіть до 20 Å, як це видно з періодичних піків.

Оскільки N є ключовим компонентом, що робить Lipo винятковим електролітом, увага була зосереджена на дослідженні того, як відбувається включення N, яке впливає на структуру. Придивившись уважніше до повних і допоміжних часткових даних PDF при зміні складу можна з'ясувати вплив N на структуру. У найближчому сусідньому регіоні майже не змінюється склад в інтенсивності піку P – O / N при ~1,5 Å і піки O – O, N – N та N – O при ~2,6 Å. Для Li-O / N пік, негативна інтенсивність при 2,03 Å збільшується зі збільшенням вмісту Li. Інтуїтивно це має сенс як загальна кількість облігації P – O / N не повинні змінюватися залежно від складу, але збільшення вмісту Li потребуватиме більше зв'язків Li-O. Якщо ми розглядаємо частковий PDF P-O та P-N ми бачимо цікаву тенденцію. Зі збільшенням вмісту Li та O, інтенсивність піку P – N зменшується, а інтенсивність піку P – O збільшується. Оскільки загальна інтенсивність постійна, це означає, що загальна кількість N, які зв'язані з двома або більше атомів P зменшується. Таким чином, як кількість Li в структурі збільшується, кількість Nd зменшується і кількість Na збільшується. Відповідне збільшення також спостерігається в інтенсивності піку найближчого сусідства Li-N. У другому найближчому сусідньому регіоні ми бачимо набагато більше суттєві зміни як

повних, так і часткових даних PDF. Найзначніші зміни зумовлені варіацією кількості Li та O. Ці піки включають піки O-O при 3,3 і 5,2 Å і Li-O при ~4,3 Å. Тоді як більшість змін у структурі є спричиненою змінами складу або відносною кристалічності (певна ступінь кристалізації помічена в деяких з змодельованих структур після відпау та релаксації процесів), пильний погляд на частковий PDF P-P виявляє що на це безпосередньо впливає наявність або відсутність Nd. В 2,9 та 4,6 Å ми бачимо піки P – P з інтенсивністю, пропорційною кількістю Nd у структурі. Nd ефективно приносить два атоми P ближче один до одного, що призводить до піку при 2,9 Å. Через обмежену інтенсивність цей новий пік P – P не видно з повного PDF. Примітно, одна ключова різниця між структурою LipoN зі співвідношенням Li: P 3: 1 і розпилим аморфним Li_3PO_4 без N - наявності Nd. При низькому вмісті Li легко формує мости, що є одним з ключових аспектів, які дозволяють розробку фосфатних склянок. Можна змодельовали аморфний Li_3PO_4 , використовуючи ту ж методологію, що і для імітування LipoN. Представлені повні та часткові PDF-файли P-P на рисунку S8b, с. У частковому P-P PDF, підпис P-P пік при 2,9 Å, що відповідає двом тетраедрам, які перетинаються разом, - повністю відсутні. Досвід роботи з різними модельованими протоколами відпау та композиції LipoN показує, що [P2O7] 4-димери утворюються набагато рідше (і менш стабільно), ніж димери з N містками. Серед усіх аморфних структур, про які йдеться лише в цій роботі $\text{Li}_{2.69}\text{PO}_{3.38}\text{N}_{0.31}$ це також структура з найнижчим вмістом Li містить один O-міст (Ob). Це погоджується з розрахунками Ду та Хольцварта, що показують дефекти Nd у кристалічному Li_3PO_4 як більш стійкий, ніж Ob дефекти. Таким чином, включення N у фосфатну структуру дозволяє велике збільшення кількості мостових тетраедрів на багато більший вмісту Li, ніж можливо, лише за допомогою O. Хоча точно вказати, які саме аспекти повного PDF зміняться із наявністю мосту та без нього На надзвичайно складно, PDF дуже чутливий до структури матеріалу. Якщо значні відхилення ми мали змодельованими та експериментальні структури, слід очікувати, що вони будуть помітні у порівняльному PDF на рисунку 1с. Зокрема, щодо

включення N, порівняння загальних PDF-файлів аморфного Li_3PO_4 та LiPON показує піки найближчого сусіда, - діапазон відстані повинен бути зміщений на трохи більші відстані в LiPON ніж у аморфному Li_3PO_4 . Це можна пояснити тим фактом що середні відстані з N більші за відстані з O. Розрахункові значення в $\text{Li}_{2.94}\text{PO}_{3.50}\text{N}_{0.31}$ становлять $\sim 1.63 \text{ \AA}$ для P – N проти $1,57 \text{ \AA}$ для P-O; $\sim 2,64 \text{ \AA}$ для O-N та N-N проти $2,59 \text{ \AA}$ для O – O; і $\sim 2,07 \text{ \AA}$ для Li-N проти $2,02 \text{ \AA}$ для Li-O.

Якщо LiPON електроліт мав Nt замість Na, ми очікували б більшу кількість P-N зв'язків. Це буде видно в PDF як значний зсув вищезазначених місць розташування піків, через це воно збільшило міжатомні відстані P-N та O-N. Натомість, ці піки досить добре вирівняні в експериментальному та розрахованому нейтронному PDF-файлі. Через добру узгодженість між як імітованими, так і експериментальними результатами, ми можемо стверджувати з обґрунтованою впевненістю, що змодельована структура тісно описує справжній експериментально синтезований LiPON . Разом змодельовані структури із різноманітним складом показують, що зі збільшенням кількості Li в структурі, кількість Nd зменшується, а кількість Na збільшується. Попередні роботи Ласівіта та співавт. дають більше розуміння цього явища, виявлення трьох можливих N для O заміни в ортофосфатному каркасі:



З цих реакцій зрозуміло, що заміни типу 3 малоймовірні. Величина Li близька до орто-фосфатної стехіометрії, як це відбувається у тонкоплівковому електроліті ліпону, і це відповідає відсутності Nt у наших модельних структурах. Натомість, заміни типу 1 і 2 підтримують співвідношення Li: P ~ 3 і можуть надавати перевагу один до одного залежно від того, чи співвідношення (O + N): P дорівнює або нижче 4.

Дані XPS: якщо N дійсно включений у LiPON як Na і Nd, як передбачають моделі, тоді ми повинні надати деякі пояснення піків N1s XPS, що спостерігаються для аморфних LiPON . Використовуючи той самий зразок, який використовували для

нейтронних досліджень, що також виконував XPS, знаходячи спектр, дуже схожий на цей, що типово спостерігається для LiPON з двома піками 397,8 та 399,2 еВ відповідно. Це збігається із попередніми результатами на розпилений LiPON . Як вже згадувалося раніше, оригінал інтерпретації даних XPS2 з посиленням на попередній аналіз виконується на оксинітридних окулярах фосфору з низьким вмістом лугу до співвідношення. Спокусливо припустити, що другий пік при 399,2 еВ, раніше призначений Nt Бейтсом та ін., просто відповідає Na; однак енергія зв'язку на рівні ядра розрахунків Гульє та співавт. на кристалічному $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ та інші споріднені періодичні структури показують, що Na енергія, що зв'язується повинна виникати при меншій енергії, ніж Nd, як очікувалося від того, що Na збагачена електронами. Для того, щоб перевірити таку знахідку для аморфного LiPON розрахована енергія ядерних орбіталей N1 5 атомів N, присутніх в $\text{Li}_{2.94}\text{PO}_{3.50}\text{N}_{0.31}$ із використанням перехідного стану Слейтера-Янака. Обчислений абсолютний діапазон власних енергій від 402,5 до 402,8 еВ для видів Nd та між 401,3 і 401,4 еВ для Na. Хоча ці значення не є безпосередньо порівнянними з експериментальними енергіями зв'язку, які також включають робочу функцію матеріалу, вони підтвердити, що Na потребує меншої енергії, ніж Nd, щоб витягнути електронне осердя N1s. Слідуючи цій логіці, великий пік при 397,8 еВ повинен відповідати Na і меншому піку при 399,2 еВ має відповідати Nd. Однак відповідні області під кривою давали б 77% Na і 23% Nd, що є на відміну від модельованої структури у цій композиції (60% Nd та 40% Na). Мабуть, найкраще посилення на дані XPS мають дані Ванга та ін., які були такими, що здатні синтезувати кристалічний $\text{Li}_{2.88}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$. Їх матеріал демонструє поглинання N 1s XPS, дуже схожі на поглинання розпиленого LiPON , проте внаслідок дифракції нейтронів і високій продуктивності рідинної хроматографії вони можуть підтвердити що більшу частину N становить Na з невеликою кількістю Nd. Для узгодження цих результатів вони показують спектр XPS для Li_3N , що має чотири піки, з двох найвидатніших на 399,2 та 397,6 еВ майже ідентичні розпиленому LiPON структурі. Оскільки в Li_3N є лише один тип N видів, вони

припускають, що компонент при 399,2 еВ, ймовірно, є певним тип забруднення поверхні. Виходячи з цього, існує два можливі пояснення розбіжностей у даних XPS:

1. - два піки - Nd при 399,2 еВ і Na при 397,8 еВ
- 2 - пік при 397,8 еВ відповідає N в структурі та інша - через забруднення поверхні плівки.

Оскільки висока поверхнева чутливість XPS, обидві можливості є обґрунтованими. ІЧ-спектроскопія забезпечує альтернативний шлях для підтвердження точності змодельованої структури і наявності як Na, так і Nd. Дані ІЧ для однієї аморфної плівки Li_3PO_4 не містять N і чотири плівки Lipon із різними композиціями та співвідношеннями N: O. Кожен з цих спектрів нормували до найбільш інтенсивного піку при 1039 см^{-1} для порівняння. Для всіх плівок ми бачимо дві основні групи смуги поглинання: перша - від 730 до 1240 см^{-1} і другий нижче 700 см^{-1} . Зі зміною складу ми бачимо чотири чіткі зміни у спектрі. По-перше, як співвідношення N: O збільшує і другу групу з 400 до 560 см^{-1} збільшується інтенсивність. По-друге, новий пік зосередився навколо: з'являється $\sim 810\text{ см}^{-1}$. По-третє, інтенсивність смуги в 930 см^{-1} збільшується, і, нарешті, маленьке плече на 1190 см^{-1} здебільшого зникає, хоча файл із найбільшим вмістом N має трохи вищу інтенсивність, ніж інший ліпон. З цих змін видно, що група зосереджена при 810 см^{-1} , безпосередньо пов'язана із включенням азоту у файл. Як смуга від 400 до 560 см^{-1} , так і пік при 930 см^{-1} існують у зразку без азоту, вони, швидше за все, ймовірно завдяки включенню N. Збільшення інтенсивності пропорційно зміні співвідношення N: O наводить на думку, що зміна складу різко впливає на ці режими. Остаточна зміна приблизно на 1190 см^{-1} могла потенційно можитись та бути задіяною у різних режимах, як плече в аморфному Li_3PO_4 файл здебільшого зникає, але це файл з найвищим вмістом N: O, який також має підвищену інтенсивність відносно інших файлів про Lipon. Попередня робота свідчить про це поглинання в чистому оксиді близько 1190 см^{-1} відбувається за рахунок розтягнення піро-фосфатних груп PO_3 , що означатиме наявність Ob. Хоча ми не можемо виключити цю можливість, оскільки Ob рідко зустрічається в

нашій змодельованій LiPO_3 структурі та повністю відсутня в аморфній Li_3PO_4 структурі, створеній за допомогою AIMD. Використовуючи обчислювальні результати, отримані для модель структури $\text{Li}_{12}\text{.94PO}_3\text{.50N0.31}$, тепер ми можливо отримати значне розуміння змін, що спостерігаються в експериментальних спектрах. Для початку слід зазначити, що змодельований $\text{Li}_{12}\text{.94PO}_3\text{.50N0.31}$ структура включає кілька $[\text{PO}_4]$ -3 мономерів, один $[\text{PO}_3\text{N}]$ -4 мономер, два димери $[\text{P}_2\text{O}_6\text{N}]$ -4 з Nd-зв'язками і один $[\text{P}_2\text{O}_5\text{N}_2]$ -6 димер як з Nd, так і з Na. Як і в раніше згаданих, ні Nt, ні Ob там відсутні. Для того, щоб з'ясувати, які елементи відтворюють найбільшу роль у кожному з вібраційних режимів, наступних за подібно до експерименту, модельованому ІЧ-спектрі показує два основних регіони: регіон середнього ІЧ, який простягається між 785 і 1188 см^{-1} і широкий спектр нижче 700 см^{-1} (далекій ІК) пов'язані з рухами катіонів та режимами деформацій фосфатів, коливальний режим із найбільшою розрахунковою інтенсивністю знаходиться на рівні 1008 см^{-1} і відображає основні внески від асиметричного розтягнення зв'язків $\text{P}-\text{O}$ в $[\text{PO}_4]$ -3 та $[\text{PO}_3]$ - 2 групи. Видно, що режими з частотами від 868 до 1019 см^{-1} , як правило, переважають розтягнення $\text{P}-\text{O}$ зв'язку, за участю як ортофосфатів (PO_4 і PO_3N), так і піро-фосфатні (PO_2N та PO_3) групи. Зазначимо, що деякі інтенсивні режими вібрації в нижньому діапазоні частот між 868 і 981 см^{-1} по суті локалізовані на N, що містять молекулярні одиниці. Виток відповідного піку в розрахунковому ІЧ-спектрі утворює подвійне плече по відношенню до основного поглинання (1008 см^{-1}) при близько 870 та 920 см^{-1} . Це спостереження добре відповідає експериментальним результатам в цій області, що демонструє важливість збільшення інтенсивності разом зі збільшенням співвідношення N: O. Серед розрахункових коливальних режимів середнього ІЧ - $\text{Li}_{12}\text{.94PO}_3\text{.50N0.31}$, внесок N стає значним при числі хвиль 785 , 794 і вище 1070 см^{-1} . Вібрації при 785 та 794 см^{-1} відповідають симетричному розтягуванню $\text{P}-\text{Nd}$ режимів і генерують пік низької інтенсивності в розрахунковому спектрі трохи нижче 800 см^{-1} . Знову ж таки, це добре узгоджується з експериментальними результатами, які показують появу нового

піку, коли вводиться N. У розрахунковому спектрі - це плече також спостерігається трохи нижче 1200 см^{-1} . Це генерується P – Na та P – Nd, колективні вібрації, яких демонструють найбільший рівень розрахованих частотних режимів при 1175 і 1188 см^{-1} , відповідно. Результати експериментів є дещо суперечливими в даному випадку, оскільки у файлі видно плече без N між 1150 і 1200 см^{-1} . Це плече здебільшого зникає для спектрів для Lipo, хоча файл із найбільшим вмістом N справді, здається, має трохи підвищену інтенсивність у цьому діапазоні при порівнянні до спектрів Lipo із меншим вмістом N. Можуть бути окремі вібраційні режими лише у чистому аморфному Li_3PO_4 які роблять цю тенденцію менш чіткою в експериментальних результатах. це також можливо, оскільки існує тонкий поверхневий шар Li_2CO_3 , який є впливає на це. Як наш експериментальний, так і обчислювальний ІЧ, - дані також добре збігаються із попередніми літературними вимірами Lipo, особливо Солано та ін. Ці автори зробили детальне вивчення ІЧ-спектру Lipo. Результати дослідження підкреслили, що включення N викликає новий пік, де з'являються близько 780 см^{-1} і збільшує інтенсивність поглинання між 840 і 960 см^{-1} і близько 1190 см^{-1} .

Незважаючи на те, що на електрохімічні властивості Lipo електrolітів сильно впливає наявність N, мало відомо про те, як це насправді включено в структуру фосфату літію. Майже всі звіти в літературі спираються на дані XPS, що показують два різних N видів, які зазвичай відносять до N, утворюючи подвійну Nd і Nt між атомами P, які вперше запропоновано Бейтсом та його колегами на основі аналізів, проведених раніше на фосфорі оксинітриді скла. Однак, як зазначає Муньос, конгруентність такого паралелізму не передбачена, враховуючи деякі суттєві відмінності у матеріалах-попередниках та методи синтезу. Нафтові оксинітридні окуляри є зазвичай отримують амонізом мета-фосфату (LiPO_3) плавиться і відображає композиції $\text{LiPO} (3 - x) \text{N} (2 / 3x)$ де x менше 1. Тонкі плівки ліпону мають склади набагато ближче до стехіометрії ортофосфату літію мета розпилення, тобто $\text{Li}_3\text{PO} (4 - x) \text{N} (2 / 3x)$, де x типово менше 1. Низький вміст літію у звичайні металеві фосфатні окуляри літію

виправдовують, а високий ступінь конденсації між фосфатними одиницями формування мостів Nd і Nt. Однак типові композиції, пов'язані зі розпиленими ліпоновими електролітами мали би вміст Li і занадто високий для багатьох мостів. Це варто зазначити, що дані XPS можуть піддатися різних інтерпретацій, що є симптомом крайності труднощів характеристик структури аморфних матеріали [84].

В останній час виконано комбінацію XPS, ІЧ та вимірювання нейтронного розсіювання, використовували DFT-моделювання як керівництво для інтерпретації експериментальних даних. В результаті побудовані модельні структури для LiPON за допомогою моделювання AIMD, розглядаючи композиції, близькі до тих, про які повідомляють про розпилення тонкоплівкових електролітів. Розрахункові структури LiPON підтверджено доброю згодою змодельованих та експериментальних даних ІК та розсіювання нейтронів, що надає вагомий докази того, що N атомів включено в LiPON як Na, так і Ndt. Чим вище вміст Li, тим більше N входить як Na, на відміну від Nd. Хоча кількість мостів зменшується зі збільшенням вмісту Li, валентності електронної конфігурації N, що забезпечує утворення 3 зв'язків (замість 2 для O), дозволяє підвищити вміст Li при цьому все ще включаючи деякі мости. В аморфному Li_3PO_4 не знайдено містків між фосфатними тетраедрами, але для структури LiPON у співвідношенні Li: P становить приблизно 3: 1 приблизно 60% N утворює подвійні мости.

Розкриття справжньої структури тонких плівок LiPON є важливим для розуміння їх електрохімічної поведінки. Пильний погляд про іонну провідність LiPON повідомляється в літературі та припускають, що це спостереження є критичним для продуктивності. При низькому вмісті Li найбільше видається важливим фактором, що впливає на іонну провідність кількість Li в скляній. Однак при високому вмісті Li відбувається максимум в іонній провідності при співвідношенні Li: P близько 2,9: 1. Це підкреслює роль мостів Nd, як видно з наша модель $\text{Li}_{2.94}\text{PO}_{3.50}\text{N}_{0.31}$ для підвищення мобільності Li + на високий вміст Li. Зі структурних моделей це спостерігається в міру збільшення вмісту Li понад 3: 1 більшість N в структуру (> 50%)

включений як Na. Збільшення кількості Na над Nd у структурі може пояснюватися зменшенням іонної провідності. Чому присутність збільшує іонну провідність і Na - не це постійне питання досліджень. Можливо запропонувати два можливих пояснення. По-перше, як показав Лацивіта та ін., оскільки N, зв'язаний із двома фосфатними тетраедрами, має меншу кількість некомпенсованого заряду, ніж Na, іон Li в околиці Nd менш тісно пов'язані і, отже, більше швидше за все зможуть рухатися. По-друге, шляхом з'єднання двох фосфатів групи ви змушуєте їх ближче один до одного, як це видно з P-P часткового PDF. Розлад, викликаний приведенням фосфатної групи ближче один до одного. Через обмежений розмір для підтвердження структурних моделей цього пункту потрібні більш детальні експерименти та великі моделі. Ще один фактор, який не може повністю пояснити експериментальні спостереження, але що може бути релевантним - це утворення ізольованого O на високому рівні вмісту Li. Зі збільшенням вмісту Li понад 3 Li до P, ймовірність того, що при утворенні мостів Nd утворюється ізольований O (тобто O, зв'язаний лише з Li) у структурі збільшується. Це спостерігається в розрахунковій структурі $\text{Li}_{1.3}\text{PO}_{3.69}\text{Nd}_{0.31}$, де ізольований O показано, щоб закріпити частину Li + за рахунок іонної провідності [82].

Підсумовуючи, ми дослідили структуру Lipon електrolітів із використанням подвійного підходу, побудованого на комбінації моделювання AIMD та DFT з детальним експериментальними характеристики, включаючи розсіювання нейтронів, XPS та ІЧ спектроскопії. AIMD забезпечує структуру моделей для Lipon де N знаходиться у двох різних конфігураціях:

- (i) у формі Na в ізольованих P (O, N) 4 тетраедрах, Na;
- (ii) в формі N містків між двома фосфатними групами, Nd.

6.3. Аморфний оксид на основі LiSiCON

Щоб відкрити вдосконалені літій-іонні оксиди знадобилось кілька десятиліть, оскільки безпеку проблеми літій-іонних акумуляторів можна подолати за допомогою використання оксидів, які є негорючими, довговічними та нетоксичними, як електrolіти. Повідомлена провідність $\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ для струму

електролітів на основі оксиду (провідники перовскітного типу, 2 NaSiCON- типу провідників, 3 та провідників гранатового типу 4 заохочують перспективи цілком твердотільного літій-іонного акумулятора (ASSLIB), тому що вони наближаються до провідності неводних рідких електролітів ($\sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$). Однак, слід також звернути увагу на конструкцію іонних переносних гетероінтерфейсних електрод / електролітів в ASS-LIB. Тонкоплівкові батареї успішно комерціалізовані для дрібномасштабних застосувань ($< 1 \text{ mAg}$) із використанням електрода / інтерфейси електролітів, спеціально розробленим методом процесів парового осадження. Для великомасштабних застосувань, таких як наступне покоління пристроїв бездротового інтернету речей, акумулятор ємністю більше декількох mAg , бажано, - це досить важко реалізувати, з осадженням парів. Хоча порошок спікання - це найпростіший процес для проектування такого “сипучого типу” акумуляторів, висока температура спікання понад 1000°C , необхідна для згаданих оксидних електролітів, ускладнює виготовлення ASS-LIB, як більшості електродних матеріалів, які легко розкладаються при високих температурах. Хоча розкладення інтерфази після спікання було широко поширено, проаналізовано для визначення ідеальних умов спікання ASS-LIB з вищезазначеними провідниками із високим вмістом літій-іонів, належної роботи батареї ще не було досягнуто на практиці через труднощі у формуванні, а бажаний інтерфейс є спільним спіканням. Тому успішна робота ASS-LIB була обмежена до використання відповідної комбінації електрод-електроліт та / або міжфазне кероване спікання. з іншого боку, формуваність ASS-LIBs суттєво змінено використанням сульфідів, гідридів, або галогенідів електролітів замість загалом твердих оксидів, оскільки бажаний інтерфейс може бути сформований без спікання через їх деформативні характеристики. Тому такий підхід забезпечує можливість реалізації ASS-LIB на основі оксиду шляхом пошуку нових деформівних оксидно-основних електролітів. Тацумісаго та ін. першими повідомили про деформівні оксидні електроліти, які були отримані шляхом аморфізації $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_3\text{BO}_3$ системи. (Вони також підтвердили

температуру склування аморфного стану). ASS-LIB був успішно здійснений та міг працювати із використанням цього деформованого аморфного (скляного) електроліту. Такі деформівні оксиди знайдені лише в $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Li}_3\text{BO}_3$ та $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_3\text{BO}_3$, які мають провідність до $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Тому деформативна характеристика повинна поширюватися на інший оксид композиції з більшою провідністю. Літій-іон-провідні оксиди типу $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, зазвичай, так звані, оксиди суперіонного провідника літію (LISICON), активно досліджуються з 1980-х років. LISICONs мають широку здатність переносити тверді розчини з багатьма елементами та мають високу провідність літій-іонів більше ніж $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ при кімнатній температурі в германії та титанових системах. Хоча дослідження LISICON, схоже, мають нещодавно сповільнився у світлі появи вищезазначеного, більш висока провідність кандидатів, можливість нового сімейства LISICON з вищою провідністю $\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ шляхом легування багатовалентними катіонами була запропонована теоретичними розрахунками. У цьому дослідженні підготовлено аморфний електроліт у LISICON ($\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ типу $\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{O}_4$ (LGPO)) і Li_3BO_3 , щоб отримати деформовану іонну передачу інтерфейс електрод / електроліт. Крім того, ASS-LIB на основі оксиду були успішно виготовлені з використанням цього аморфного електроліту. Низькотемпературна термічна обробка з іскрово-плазмовим спіканням (SPS) покращила показники швидкості та ефективності циклу ASS-LIB, оскільки вона покращила провідність через повторне утворення нанокристалічних LISICON (LGPO) зерна і збільшення межфазної поверхнею підключення[84].

Кристалічні LGPO та Li_3BO_3 отримували звичайною твердою реакцією. Під час синтезу матеріалів потік кисню буде підтримуватися для запобігання утворення Li_2CO_3 на підготовленому порошку як якомога більше. Li_4GeO_4 готували з використанням вихідних матеріалів $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (чистота 99,0%, хімічна лабораторія Коджундо, Японія) та GeO_2 (чистота 99,99%, Kojundo). Відповідні суми сполуки зважували, щоб отримати бажане молярне співвідношення, і потім суміш подрібнювали в

агатовій ступці. Порошкова суміш випалювалась при 600 °С протягом 12 год, а потім гранулювалась та спікалася при 700 °С протягом 12 год. LGPO синтезували спіканням порошку суміші Li_4GeO_4 та Li_3PO_4 . Відповідна кількість синтезованого Li_4GeO_4 та Li_3PO_4 (чистота 99,0%) були зважена, щоб отримати бажане молярне співвідношення, а потім з'єднання змішували в агатовій ступці в заповненому Ag вмісту рукавички. суміш пресували в гранули і нагрівали при 1000 °С протягом 12 год. Li_3BO_3 готували із використанням вихідних матеріалів $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,0% чистоти) та H_3BO_3 (99,5%). Відповідні кількості сполук зважували, щоб отримати бажане молярне співвідношення, і тоді суміш була розмелена в агатовій ступці. Порошкову суміш випалювали при 600 °С протягом 12 год, а потім гранулювали та спікали при 650 °С протягом 12 год. Зразок $(1 - x) \text{LGPO} - x\text{Li}_3\text{BO}_3$ був аморфізований а техніка механічного фрезерування (Pulverisette7, Fritsch). Синтезований порошок LGPO та Li_3BO_3 поміщали в 45 мл ZrO_2 горщик з 90 г кульок ZrO_2 (діаметром 4 мм) і подрібнювали при обертанні (швидкість 350 об / хв) для періоду фрезерування 45 год. Всі процеси були проведено в атмосфері Ar. Порошкові рентгенівські дифрактограми (РРД) синтезованих продуктів та поверхневі рентгенівські рисунки компактів були зібрані на дифрактометр із використанням випромінювання $\text{Cu K}\alpha$ (Miniflex600, Ріаку). Всі рентгенографічні аналізи проводили в геометрії Брегга-Брентано режимі. Мікроструктури ущільнень спостерігались за допомогою польового випромінювання скануючого електронного мікроскопу (FE-SEM; JSM-5500LV, ЖЕОЛ). Поперечні зрізи компактів готували поліруванням із використанням іонного подрібнення Ag (IB-09020CP, JEOL). Для передачі електронної мікроскопії (ПЕМ), зразки порошку були розпорошені на порожнистих вуглецевих плівках сухим способом в атмосфері Ar, зразки акумуляторів виготовляли із використанням сфокусованого іонного пучка (FIB). Тонкі плівки товщиною приблизно 100 нм були вирізані з розірваної поверхні батарейок на внутрішній ділянці електроліту і міжфазної області між електролітом і частинкою електрода. Спостереження за ПЕМ проводили із використанням виправлених аберацій

передавального електронного мікроскопу (JEM-ARM200F, JEOL) оснащеного електронним пістолетом з холодним катодом, що працював при напрузі прискорення 200 кВ. Розподіл складу аналізували методом диспергування енергії. Рентгенівська спектроскопія (EDX) з використанням двох кремнієвих детекторів дрейфу (JED2300T, JEOL) з площею виявлення 100 мм². Для оцінки провідності Li-іонів за допомогою імпедансу змінного струму вимірювань, було 200 мг (1 – x) порошку LGPO – xLi₃BO₃ затиснуті між вуглецевими електродами, а потім одноосно пресований при 800 МПа протягом 1 хв. (1 – x) LGPO – xLi₃BO₃ були компактами також готувалися одновісним пресуванням при 800 МПа, поліруванням в наповненому Ag хаосі та покривалися золотом за допомогою розпилення постійним струмом як для блокування електродів. Потім досліджували клітини [Au | (1 – x) LGPO – xLi₃BO₃ порошок компактні | Au] нагрівалися при різних температурах (200–700 °C) протягом 2 год у наповненій Ag печі. Аморфний 0,5LGPO – 0,5Li₃BO₃ компакт також нагрівався за допомогою SPS (SPS-515S, Sumitomo Coal Mining). Електричний струм ~ 300 А подавали на плашку посудини протягом 1 хв під тиском 600 МПа. Порошок затискали Au пластинами під час СПС, які функціонували як блокуючі електроди для змінного струму вимірювання імпедансу. При цьому забруднення вуглецем після СФЗ у цьому дослідженні не розглядалося, оскільки використовувалась замість плашки WC звичайна вуглецева плашка. Для вимірювання характеристик заряду-розряду ASS-LIB, а композитний електродний порошок, що складається з 50 мас.% Li- Ni₁ / 3Mn₁ / 3Co₁ / 3O₂ (NMC, Тода Когйо; середній розмір частинок, 10,0 мкм) і 50 мас.% 0,5LGPO-0,5Li₃BO₃ аморфного електроліту спочатку готують шляхом змішування в агатовій ступці. Композитний електрод порошку (10 мг) поміщали на 0,5LGPO – 0,5Li₃BO₃ аморфний електроліт сепаратор 30 мг у матриці діаметром 10 мм, і подальше пресування при 800 МПа дало дископодібний, компактний напівелемент холодного пресування. Після холодного пресування осаджували струмовідвід Au на композитному електроді шляхом розпилення постійним струмом. Для вимірювань заряду-розряду,

дископодібна напівклітинну компактну речовину з такою ж композицією також готували за допомогою процесу СФС. Композит (електродний порошок і платівку Au як струмоприймач) розміщували на $0,5\text{LGPO} - 0,5\text{Li}_3\text{BO}_3$ аморфно-електролітний сепаратор (30 мг або 15 мг) у плашці для вимірювань діаметром 10 мм, яку нагрівали при 400°C електричним струмом під тиском 600 МПа в атмосфері Ar. Літієву фольгу використовували як зустрічний електрод. Полі (оксид етилену) полімерна електролітна плівка на основі (PEO) (сода Осака, LiTfSA / EO = 0,06) поміщали між фольгою літію та електролітним блоком композитний електрод / електролітна гранула для зменшення міжфазної поверхні. Напівклітинний компакт також готували з графіту як активний матеріал для підтвердження продуктивності негативного електрода. Кількість графітового активного матеріалу в компактi з умови SPS була такою ж, як і для компакт-дисків з NMC активного матеріалу. Для оцінки електрохімічної стійкості аморфного електроліту, металеву підкладку (Au або Cu) поміщали на $0,5\text{LGPO} - 0,5\text{Li}_3\text{BO}_3$ в аморфний електроліт по 100 мг у ємності діаметром 10 мм (плашка, яку нагрівали при 400°C електричним струмом під тиском 600 МПа в атмосфері Ar). Літієва фольга та на основі PEO полімерна електролітна плівка використовувалась як зустрічний електрод і міжфазний роз'єм відповідно.

LGPO – Li_3BO_3 аморфний електроліт. Після цього вивчалися рентгенограми порошку $(1 - x) \text{LGPO} - x\text{Li}_3\text{BO}_3$ зразків після обробки кульками. Кристалічність LGPO було зменшено внаслідок удару кульок ZrO_2 , що часто спостерігається у більшості кристалічних порошків після кулькового подрібнення. Однак широкі дифракційні піки залишалися після тривалого періоду обробки. Але з іншого боку, піки зникли після обробки. Додаток Li_3BO_3 , яка може вказувати на утворення аморфного електроліту, ступінь аморфізації також можна покращити за рахунок більш тривалого витримування в часі, або за рахунок збільшення впливу шляхом зміни на більшi та / або важчі кульки, але забруднення ZrO_2 бути не могло придушено в таких екстремальних умовах. Кристалічні піки також були підтверджені для соло- Li_3BO_3 ($x = 1$). При збільшенні кількості

Li_3BO_3 з 1/3 до 4/5, відповідні форми ореолів до дифузного розсіювання вдавалося змінювати поступово, що зазначило зміни в місцевих узгодженостях в LGPO– матриці Li_3BO_3 . ТЕМ-зображення 0,5LGPO – 0,5 Li_3BO_3 після фрезерування кульок було отримано вимірювання, щоб підтвердити, чи є та залишилася кристалічний фаза. Хоча це може бути важко, весь електронний пучок проникав через склеєний порошок, дифракційна картина (електрон) вибраної області (SADP) була отримана із субмікрометрової частинки. Не спостерігалось дифракційних плям, або кільця були присутні, за винятком аморфного гало. Хоча також ретельно аналізувалася присутність інших частинок, ніяких доказів наявності залишкової кристалічної фази неможливо було знайти. SADP аналогічного розміру кристалічного LGPO частинка також була отримані на тому самому обладнанні ТЕМ. Дифракційні плями кристалічного LGPO (космічна група Pnma) були чітко присутні. Ці результати свідчать що аморфним електролітом було 0,5LGPO – 0,5 Li_3BO_3 успішно підготовлену механічну обробку кулею фрезерування. На жаль, існують обмеження виявлення бору, а точна візуалізація в дангому випадку складна. Отже, було важко підтвердити однорідний розподіл добавки Li_3BO_3 з результату STEM-EDX. Далі детальні результати STEM-EDX вуглець / 0,5LGPO – 0,5 Li_3BO_3 аморфний компактний / вуглецевий зразок показав єдине півколо з низькочастотним піком, подібним до інших аморфних іонних провідників. Іонну провідність аморфного компакту 0,5LGPO – 0,5 Li_3BO_3 визначали як $1,5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ при 25 °C, що означає, що іонний шляхи через аморфні частинки 0,5LGPO – 0,5 Li_3BO_3 були з'єднані після одновісного пресування без будь-якого випалу процесу (холодне пресування). Подібна характеристика спостерігається в інших синтезованих Li_2SO_4 - Li_3BO_3 кульових фрезах спостережень. Ємність півкола оцінювали як $\sim 21 \text{ пФ cm}^{-1}$. Хоча існують занепокоєння, які стосуються меж (GB), опір сприяє одиночним півколам в аморфних іонних провідниках, розрахункова ємність 0,5LGPO – 0,5 Li_3BO_3 аморфний компакт був близький до такого основні маси в LISICON спечених компактах. Тому GB між аморфними 0,5LGPO – 0,5 Li_3BO_3 частинки були достатньо пов'язані, щоб

мінімізувати ГБ опір. Також були приготовані аморфні оксиди на основі LISICON успішно підготовлених з використанням іншої боратної добавки LISICON комбінації. Зображення SEM та TEM у перерізі 0,5LGPO– аморфний компакт 0,5Li₃BO₃. Аморфні частинки 0,5LGPO-0,5Li₃BO₃ були добре взаємопов'язані через їх деформованість. Зображення TEM також ілюструє добре підключені інтерфейси між частинками та аморфним станом 0,5LGPO – 0,5Li₃BO₃ що не змінювалося одночасним пресуванням. Іноді спостерігалися слабкі дифракційні плями, присутні в SADP, який можна віднести до кристалічного LGPO внаслідок пошкодження пучком Ga-іонів під час процесу ПІБ. Хоча при цьому також намагалися отримати високу роздільну здатність зображення TEM для аналізу міжфазної поведінки між аморфними частинками, аморфний матеріал різко розкладався сфокусованим електронним пучком. Залишкові закриті пори також були підтверджені через недостатню деформативність аморфного матеріалу 0,5LGPO – 0,5Li₃BO₃, що аналогічно результатам для Li₂SO₄ – Li₃BO₃ скло. Можна показати спадання провідності з накопиченням часу для аморфних 0,5LGPO – 0,5Li₃BO₃ після одночасного пресування при різних тисках. Провідність змінилася зі застосуванням тиску, оскільки зв'язок між частинками було змінено. Більш того, поступове зниження провідності підтверджується з часом зберігання, який, як правило, був більше виражений при менших за величиною тисках. Ці результати свідчать про те, що зв'язок між частинками послаблюється із часом зберігання. Отже, було важко підтримувати провідність до холодного пресування поодиноці [85].

Виготовлення ASS-LIB холодного віджиму з деформованим аморфним електролітом LGPO – Li₃BO₃: типові оборотні реакції інтеркаляції літій-іонних для NMC позитивного електрода спостерігалися і значна ємність деградації також відбулася через кілька циклів. Перша розрядна ємність 98,7 мАг г⁻¹ насправді була меншою, ніж це спостігалось для спеченої клітини, приготовленої із чистим кристалічним Li₃5Ge0.75S0.25O₄ електроліт, про який повідомлялося раніше. Така поведінка була обумовлена аморфним 0,5LGPO – 0,5Li₃BO₃ компактом

холодного віджиму, що мав меншу провідність ($\sigma = 1,5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$), ніж спечений $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.75}\text{S}_{0.25}\text{O}_4$ ($\sigma = 2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$). Більш того, зменшення провідності з часом зберігання, також вплинуло на місткість деградації під час роботи акумулятора. Однак той факт, що ASS-LIB можна було підготувати, натиснувши лише без будь-якого процесу спікання вказує на те, що деформативність $0,5\text{LGPO} - 0,5\text{Li}_3\text{BO}_3$ аморфного електроліту корисна для формування іонно-передаваного інтерфейсу електрод / електроліт. Мікроструктуру поперечного перерізу NMC + $0,5\text{LGPO} - 0,5\text{Li}_3\text{BO}_3$ аморфного композитного електроду також було досліджено після холодного пресування. Спостерігався тісний міжфазний зв'язок без будь-якої стихійної дифузії, що було перевірено STEMEDX картографуванням Co та Ge. Таким чином, відбувається аморфізація електроліту LISICON механічною обробкою Li_3BO_3 добавкою - це простий спосіб утворення відповідного оксид-електрода / гетероінтерфейсу оксид-електроліт.

Реформація фази LISICON після спікання та легування. Аморфізація оксидів на основі LISICON з добавкою Li_3BO_3 була ефективною для поліпшення деформованості, що сприяло отриманню компактного оксиду із помірною іонною провідністю ($\sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) без деформаційного впливу. Однак іонна провідність була нижчою, ніж для таких чистих ЛІЗИКОНІВ ($\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$). Тому здійснено спробу перекристалізувати фазу LISICON за допомогою тепла обробки для підвищення провідності односно компактного пресованого. Кристалічна реформація як фаз LGPO, так і Li_3BO_3 була підтверджена після кількох унікальних структурних змін. При температурі 380°C дуже сильно симетрична невідома фаза утворилася з $0,5\text{LGPO} - 0,5\text{Li}_3\text{BO}_3$ аморфної матриці. Візерунок був подібний до тих, що відомо для гексагональної фази $\text{Li}_4\text{SnS}_4\text{36}$ (космічна група P63 / mmc), і було здійснено спробу індексації. Деякі невідомі додаткові піки також були присутні, які позначав фазовий перехід до нижчої структури симетрії (або формування додаткових фаз). Потім типу LISICON кристалічна фаза LGPO з'явилася при 420°C і зростала разом із підвищенням температури. Нарешті, кристалічна фаза Li_3BO_3 утворюється при 440°C . Подібна LISICON-фазова перекристалізація

термообробки також була підтверджена в інших $(1 - x)$ LGPO-композиціях Li_3BO_3 . Провідність неопалюваного аморфного компакту LGPO – Li_3BO_3 ($\sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) не зазнала помітних змін із впливом добавки Li_3BO_3 . Іонна провідність компактного аморфного LGPO – Li_3BO_3 збільшується після термічної обробки при 700°C , що відповідало відновленню LGPO типу LISICON кристалічної фази. Провідність була вищою для аморфного компактного LGPO– Li_3BO_3 із нижчою добавкою Li_3BO_3 кількість ($x = 0,2$), оскільки кристалічна фаза LGPO діяла як пільговий провідний шлях. Крім того, провідність з 700°C нагрітого компактного $0,8 \text{ LGPO}-0,2\text{Li}_3\text{BO}_3$ становила $1,8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ при 25°C , що наближається до рівня чистого LGPO компактно спеченого SPS при високій температурі 800°C ($2,4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ при 25°C). Ці результати продемонстрували двохступеневу основу, яка з'єднує інтерфейси через деформативність аморфного матеріалу, а потім підвищує провідність за допомогою LISICONphase реформи ефективної для проектування високоіонної провідності електролітів, що ущільнюються при низькотемпературній обробці, тобто без високотемпературного спікання.

Покращення продуктивності ASS-LIB з боку процесу SPS.
Спробовано процес SPS для складання ASS-LIB у цьому дослідженні, оскільки дві конкретних характеристики SPS, одновісний тиск при термічній обробці та ефективна термічна обробка електричним розрядом, повинні бути придатними для підвищення деформаційності $0,5\text{LGPO} - 0,5\text{Li}_3\text{BO}_3$ аморфного електроліту і підтримуючого кристалічного перетворення LGPO. Перш ніж збирати ASSLIB, мікроструктура та провідність $0,5\text{LGPO}- 0,5\text{Li}_3\text{BO}_3$ аморфні компакти після процесу SPS були визначані. Хоча кольори електролітних компактів на основі оксиду є загалом білими навіть після ретельного спікання, $0,5\text{LGPO}-$ аморфний компакт $0,5\text{Li}_3\text{BO}$ додатково ущільнювався до і після процесу. СПС - безбарвна, оскільки деформативність була збільшена за рахунок ефективної термічної обробки електричним розрядом і тиском. У цьому дослідженні SPS для складання була обрана температура обробки 400°C ASS-LIB, якого було недостатньо для кристалу LGPO. Повторне

формування, як показано, дифракційні картини можуть бути проіндексовані до вищезазначених гексагональної структури (космічна група $P63 / mmc$), а не орторомбічної структури LGPO (космічна група $Pnma$). На жаль, з більш високою температурою обробки $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, були численні домішки, включаючи низьку провідність Li_4GeO_4 , що підтверджено, а також повторне формування бажаного LGPO і кристалічної фази Li_3BO_3 . Як результат, найвища провідність аморфного $0,5\text{LGPO} - 0,5\text{Li}_3\text{BO}_3$ становила $6,3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ для зразка, обробленого при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Іонна провідність аморфного $0,5\text{LGPO} - 0,5\text{Li}_3\text{BO}_3$ ущільнювачів після термічної обробки в різних умовах буде різною. Також був проведений SADP, отримані площі та дифракційні плями й кільця були проіндексовані. Всі плями і кільця індексувались до орторомбічної структури LGPO (простір-група $Pnma$), а не до гексагональної структури (просторова група $P63 / mmc$). Для моделі XRD, площини дифракції були проіндексовані гексагональною структурою, а не орторомбічною. Ці суперечливі результати сталися через невеликий LGPO орторомбічних зерен, які зароджували короточасним SPS, або утворювали фазовим переходом, індукованого та сфокусованого електронного пучка, що використовується для отримання SADP. Зроблена спроба оцінити розміри LGPO кристалічного зерна в $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ SPS компактного $0,5\text{LGPO} - 0,5\text{Li}_3\text{BO}_3$ за результатами TEM. Розміри було важко оцінити на основі відображення EDX у відносно широкому STEM зображенні, але мікроструктура була кардинально розкладена на більш цілеспрямоване зображення. Таким чином, TEM темного поля зображення отримували за допомогою об'єктива апертури, до візуалізації окремого кристалу. Потім кожен яскраво яскравий контраст був сегментований як монокристалічне зерно для вимірювання розміру та отримували гістограму кристалічних розмірів зерен LGPO. Середній розмір кристалічних зерен LGPO, оцінений за допомогою цього процесу становив $20,0\text{ нм}$.

Незважаючи на перегляд з аморфного сепаратора, чорний колір $\text{NMC} + 0,5\text{LGPO} - 0,5\text{Li}_3\text{BO}_3$, аморфний композиційний електрод, здавалося б, оголився на поверхні. Однак блискуча

поверхня вказувала, що аморфний електроліт добре ущільнювався до безбарвного, а чорний колір з'явився на тильній стороні безбарвного аморфного сепаратора, що було пов'язано із відсутністю мікропор у аморфній компактній 400 °C SPS. Поперечний переріз мікроструктури аморфного NMC + 0,5LGPO – 0,5Li₃BO₃ та композитний електрод після процесу СПС 400 °C був також досліджений. Більше того, досліджували і мікропори, які були присутні біля NMC-електродів, що відрізнялися від композитного електрода після холодного пресування. Інтерфейс між електродами NMC (світло-сірий) і аморфний електроліт (темно-сірий) досліджували поперечним перерізом HAADF TEM, який підтвердив закриття міжфазного зв'язку. Отже, - ефективна теплова енергія SPS, при обробці електричним розрядом і прискореним тиском, зв'язок обох оксид-електроліт/оксид-електроліт гомоінтерфейсів та оксид-електрод/оксид-електроліт гетероінтерфейсів. Дифузія елементів після процесу СФС також досліджувався STEM-EDX. Відсутність доказів дифузії було знайдено при STEM-EDX-відображенні Co або Ge. Результати вимірювання профілю лінії STEM-EDX, перекриття між елементами, що походять від NMC-електрода (Ni, Co та Mn) та елементів, що походять з аморфних електролітів (P і Ge) становлять ~ 35 нм. Це вказує на те, що тепловий дифузійний шар на межі розділу між ЯМК електрод і аморфного електроліту не утворювався або знаходився при збільшеного на декількох десятків нанометрів після процесу СФЗ тому, що між ними був певний ступінь перекриття глибини області електродів та електролітів на межі розділу. Реверсивна ємність ~120 mAh g⁻¹ спостерігалася при 60 °C і циклабельність було очевидно посиленою після процесу СПС порівняно з тим, як після холодного пресування. Це збільшена потужність була обумовлена збільшенням провідності з кристалічного LGPO повторним формуванням та збільшенням міжфазного зв'язку індукованим процесом SPS. Посилене інтерфейс-підключення також вплинуло на циклабельність ASS-LIB. Циклова продуктивність батареї SPS на 400 °C, що містить аморфний електроліт 0,5LGPO – 0,5Li₃BO₃ порівнювали з батареєю, що містить кристалічний LGPO. Хоча ємність утримання після 50

циклів все ще було низькою - 70,4%, деградацію було суттєво придушено за допомогою аморфного електроліту замість кристалічного. Хоча потужність зменшилася при більшому струмі щільності, відносно стабільне збереження ємності при циклічному сполученні, кожна щільність струму була підтверджена для обробленого SPS акумулятора. Реверсивна ємність була покращена до 150 mAh g^{-1} для SPS-обробленої батареї за рахунок зменшення ваги аморфного сепаратора від 30 мг [товщина $\approx 100 \text{ nm}$] до 15 мг [товщина $\approx 50 \text{ nm}$]. Крім того, оборотна ємність також спостерігалася при кімнатній температурі (25°C), тоді як щільність струму була досить низькою при 10 mA cm^{-2} ($\sim 1 / 100 \text{ C}$). Швидкість роботи масивного типу ASS-LIB, що містить аморфний оксид LISICON- Li_3BO_3 насправді ніде не було майже на рівні сульфідних ASS-LIB, оскільки іонна провідність аморфного компакту $0,5\text{LGPO} - 0,5\text{Li}_3\text{BO}_3$ становила лише $6,3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ при 25°C , навіть після ущільнення через SPS. (Провідність відомої сульфідної основи електроліт, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, становить $1,2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ при кімнатній температурі.)

У світлі цього розгляду, на даний момент популярними електролітами на основі оксиду, є такі як перовскіти, NASICON і гранати (об'ємна провідність $\approx 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) здаються кращі кандидати для складання сипучих типів ASSLIB на основі оксиду. Однак міжфазна формованість на оксиді-гетероінтерфейс електрод / оксид-електроліт також необхідні для успішного проектування сипучих типів ASSLIB на основі оксиду. Наприклад, Ота та ін. Успішно підготували сипучий тип ASS-LIB на основі оксиду із жорстким гранатовим електролітом, але також використовували Li_3BO_3 як інтерфейс-формуючу добавку між LiCoO_2 і гранітового електроліту. У цьому випадку іонна провідність кристалічного Li_3BO_3 була досить низькою при $\sim 10\text{--}11 \text{ S cm}^{-1}$ ат при кімнатній температурі. Отже, LISICON – Li_3BO_3 аморфний оксид є потенційним альтернативним кандидатом для Li_3BO_3 як добавка для проектування іонно-передаваних інтерфейсів.

Аморфні оксиди на основі LISICON легко приготувати обробкою кульками з добавкою Li_3BO_3 . Деформативність

аморфного оксиду була корисною для формування придатного гомоінтерфейсу оксид-електроліт/оксид-електроліт та гетероінтерфейсу оксид-електрод/оксид-електроліт, навіть без деформацій. Тому батарея $[\text{LiNi1} / 3\text{Mn1} / 3\text{Co1} / 3\text{O}_2 (\text{NMC}) + 0,5\text{LGPO} - 0,5\text{Li}_3\text{BO}_3$ аморфний композит електрод | $0,5\text{LGPO} - 0,5\text{Li}_3\text{BO}_3$ аморфний сепаратор | сухий полімер | металевий Li], зібраний холодним пресуванням, показав типову оборотну ємність позитивного електрода NMC при 60°C , але зі значним погіршенням потужності. Низькотемпературна термічна обробка за допомогою СФС була ефективною для посилення міжфазної зв'язку, а також збільшення провідності шляхом повторного утворення нанокристалічного LISICON (LGPO) зерна. Таким чином, оборотна ємність і потужність утримання батареї були покращені, та продуктивність успішно досягнуто сипучого типу ASS-LIB на основі оксиду не тільки при 60°C , але і при кімнатній температурі (25°C). Відкриття оксидних електролітів із високим вмістом іонів електропровідності дуже заохочує для реалізації на основі оксиду ASS-LIBs, а також поліпшення міжфазних зв'язків формованості оксидів, як виявлено в цьому дослідженні, широка допустимість аморфізації аморфних речовин на основі LISICON оксидів для різних комбінацій LISICON-борат є перспективною як ефективне рішення для майбутнього розвитку сипучих типів ASS-LIB на основі оксиду[84].

6.4.Висновки

Результати висвітлених у статтях робіт не повністю відповідають теоретичним розрахункам. Адже Liron містить два основних види N, проте суперечить теорії наявності містка Nt. Порівняння модельної та експериментальної нейтронної пари функцій вказує на досить високу достовірність, оскільки вони збігаються з досить високою точністю. Дана нова оцінка є дуже важливою для чіткого розуміння механізмів поведінки іонів у електролітах Liron. Наявність містків Nd при високому вмісті Li, здається, є однією з найбільш значущих структурних особливостей, які сприяють рухливості іонів Li. Авторам вдалось перевірити дану гіпотезу аналітично та отримані результати схиляють їх до того, що це припущення може бути цілком вірним.

Дослідницьким групам також вдалось розробити стратегії, що здатні спонукати до утворення більш однорідних відкладень Li, що потенційно може збільшити довговічність життя літій-іонних акумуляторів і не тільки. Не менш важливим є дослідження альтернатив Li. Вони включають натрій, калій, марганець та цинк. Аморфні метали не виробляють дендритів, тому вони можуть значно покращити життєвий цикл акумуляторів, не кажучи вже про те, що ці нові аморфні активні метали відкриють нові можливості для різних застосувань, крім металевого скла та області акумуляування енергії, включаючи біомедицину, нанотехнології та мікроелектроніку

6.5.Рекомендації

Не зважаючи на те, що аморфні матеріали на основі літію є загальноновживаними, вони все ще є погано вивченими. Даний вакуум наукових робіт призводить до того, що процес кристалізації літію у акумуляторах все ще достатньо не вивчений та не зрозумілий, хоча він значною мірою впливає на роботу носіїв енергії.

Основною рекомендацією є звернення більшої уваги на аморфні сплави літію з метою їх подальшого ретельного дослідження.

Контрольні питання.

1. Де осідають іони літію при роботі акумулятора, на якому з електродів?
2. Як може змінюватись структура літію
3. Що призводить до утворення дендриту?
4. Що називається дендритом?
5. Як дендрити впливають на час автономної роботи акумулятора?
6. Який сплав називають Lipon?
7. Як впливає включення N в аморфний Li_3PO_4 з утворенням Lipon на іонну провідність?
8. Скільки фосфатних тетраедрів утворює N в з'єднаннях Ліпона?
9. Яку назву носять ці фосфатні тетраедри?

10. Як вони позначаються?
11. Які елементи конструкцій виготовляються з використанням LiPON?
12. Як наявність N мостів покращує провідність іонів Li?
13. Скількома способами це можна здійснити?
14. Скільки конфігурацій за допомогою моделювання AIMD може мати LiPON?
15. Чому ІЧ-спектроскопія забезпечує альтернативний шлях для підтвердження точності змодельованої структури?
16. Як впливає на електрохімічні властивості LiPON електролітів наявність N ?
17. Що собою являють аморфні оксиди на основі LISICON?
18. Що являє собою аморфний електроліт?
19. Як відбувається покращення продуктивності ASS-LIB з боку процесу SPS?
20. До чого призведе відкриття оксидних електролітів з високим вмістом іонів електропровідності?

7. ШТУЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

7.1. Вступ. Загальні відомості

За останні роки було створено низку штучних композитів на металевій і неметалевої основі, армованих неорганічними волокнами високої міцності та жорсткості, ниткоподібними кристалами, неорганічними частками. Як волокна використовують "ниткоподібні вуса" різних кристалів, тонкі кварцові волокна з SiO_2 , SiC , Al_2O_3 , отримані шляхом направленої кристалізації або осадження з парів на тонкий дріт та ін. Загальним для цих штучних композиційних матеріалів є те, що вони представляють об'ємне поєднання різнорідних компонентів, один з яких пластичний (сполучна), а інший має високу міцність і твердістю (наповнювач). Крім того композиції мають такі властивості, яких не мають окремі складові.

Щоб композиційний матеріал сприйняв навантаження найбільш повно усіма складовими, його структура повинна відповідати певним вимогам.

По-перше, в композиті повинна бути достатня об'ємна частка армованих волокон критичної довжини.

По-друге, необхідна міцна зв'язок високоміцних волокон з пластичної матрицею.

По-третє, дискретні армуючі матрицю волокна будуть в значній мірі навантажені та, можливо, визначати міцність композиції лише в тому випадку, коли відношення довжини частинок до їх товщини стає великим, деякої певної величини, яка дорівнює $\sigma_f / 2\tau$, де σ_f - міцність волокон на розрив і τ - напруження зсуву на поверхні розділу матриця-волокно.

Також, волокна композиції повинні бути чітко орієнтовані уздовж осі деформації, оскільки від цього великою мірою залежить міцність композиції [86]. Розорієнтація волокон більше $10 \dots 15^\circ$ значно зменшує міцність, впливає на механізм передачі навантаження від матриці до волокна і на вигляд руйнування композиції.

Дуже важливу роль в композиціях відіграють внутрішні поверхні розділу, оскільки саме через поверхні розділу передаються напруження від матриці до волокон. Передача

зусиль від матриці до волокна може відбуватися тільки при наявності між ними міцного зв'язку. Отримання такого зв'язку між двома різними матеріалами обмежує число пар матеріалів, які можуть бути використані для створення композицій. У штучних композиціях на поверхнях розділу часто відбуваються небажані реакції при експлуатації матеріалу. Деякі з цих реакцій сильно знижують міцність зв'язку волокон із матрицею і, як наслідок, міцність композиції в цілому.

Головне завдання при створенні композиційного матеріалу - це навантажити високоміцні частки при перебігу матриці. Для цього необхідно виготовити частки другої фази у вигляді довгих волокон і розташувати їх паралельно одне одному. Перебіг матриці паралельно осі волокон змушує їх пружно розтягуватися, якщо волокна міцно пов'язані з матрицею. Волокна перешкоджають течії, і в результаті деформації композиції відбувається зміцнення (наклеп), як тільки буде перевершена межа плинності матеріалу матриці.

Композиційними називають складні матеріали, до складу яких входять компоненти, що сильно відрізняються за властивостями, нерозчинні або мало розчинні одне в одному, розділені в матеріалі яскраво вираженим кордоном.

Властивості композиційних матеріалів, в основному, залежать від фізико-механічних властивостей компонентів і міцності зв'язку між ними. Відмінною особливістю композиційних матеріалів є те, що в них проявляються переваги компонентів, а не їх недоліки. Разом з тим композиційним матеріалам притаманні властивості, якими не володіють окремі компоненти, що входять до їх складу. Для оптимізації властивостей вибирають компоненти які різко відрізняються, але із додатковими одне від одного властивостями.

7.2.. Будова композиційних матеріалів

Основою композиційних матеріалів (матриць) служать метали або сплави (композиційні матеріали на металевій основі), кераміки, а також полімери, вуглецеві та керамічні матеріали (композиційні матеріали на неметалевій основі). Матриця пов'язує композицію та надає їй форму. Від властивостей матриці

у значній мірі залежать технологічні режими отримання композиційних матеріалів і такі важливі експлуатаційні характеристики, як робоча температура, опір втомного руйнування, впливу навколишнього середовища, щільність та питома міцність.

Створено композиційні матеріали із комбінованими матрицями, що складаються з двох і більше різних за хімічним складом шарів. Композиційні матеріали із комбінованими матрицями називаються поліматричними. Для них характерний більш широкий перелік корисних властивостей.

У матриці рівномірно розподілені наповнювачі, які називають ще ущільнювачами, так як вони грають головну роль у підвищенні міцності матеріалу. Наповнювачі називають також армуючими компонентами[86].

Властивості композиційного матеріалу залежать від форми або геометрії, розміру, кількості та характеру розподілу наповнювача.

За формою наповнювачі поділяють на три основні групи (рис.31): нульвимірні, одновимірні, двовимірні.

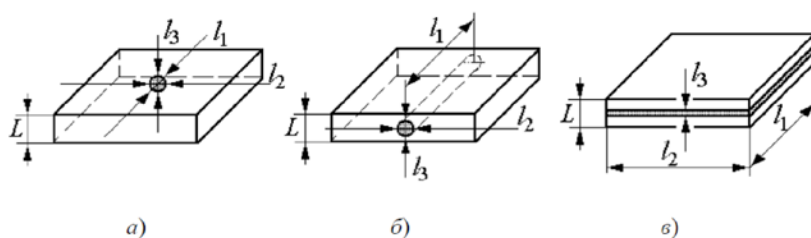


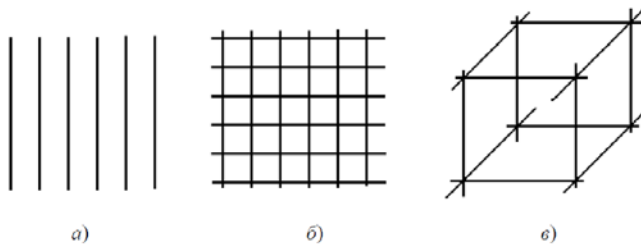
Рис.31. Форми наповнювачів:

a - нульвимірні; б - одновимірні; в - двовимірні;

l_1, l_2, l_3 - розміри наповнювача; L - товщина матриці

За формою наповнювача композиційні матеріали поділяють на дисперсно-зміцнені, волокнисті та шаруваті. Дисперсно-зміцненим називають композиційні матеріали, зміцнені нульвимірними наповнювачами, а волокнистими - зміцнені одновимірними, шаруватими - двовимірними наповнювачами.

За схемою армування (рис. 32) волокнисті композиційні матеріали поділяють на три групи: з одноосьовим, двоосьовим і тривісним (просторовим) армуванням.



*Рис. 32. Схеми армування:
а - одновісне; б - двовісне; в – тривісне*

При одноосьовому армуванні вміст наповнювача становить 1 - 5%, при двовісному - 15 %, при тривісному - більше 15%. У шаруватих композитах в якості наповнювача застосовують плоскі аркуші паперу, тканини або азбесту.

Для розширення комплексу властивостей або посилення якої-небудь властивості можуть бути використані одночасно наповнювачі різної форми (одномірні та нульвимірні) або наповнювачі однієї форми, але різного складу. Композиційні матеріали, які містять два і більше різних наповнювача, називають поліармуючими.

7.3. Дисперсно-зміцнені композиційні матеріали

На відміну від волокнистих в дисперсно-зміцнених матеріалах, матриця є основним елементом, що несе навантаження. Дисперсійні частки гальмують в металі рух дислокацій, збільшуючи його міцність при нормальній та підвищеній температурах. Перевагою таких матеріалів на відміну від волокнистих є ізотропність властивостей.

Висока міцність досягається при розмірі частинок ущільнювача 0,01 - 0,1 мкм. Об'ємний вміст частинок залежить

від схеми армування, але зазвичай не перевищує 5 - 10 об'ємних відсотків.

Як зміцнюючі фази використовуються частки тугоплавких фаз - оксидів, нітридів, боридів, карбідів (Al_2O_3 , SiO_2 , BN, SiC та ін.). Дисперсно-зміцнені композиційні матеріали, в основному, отримують порошковою металургією або введенням наповнювачів у рідкий метал перед розливанням.

Найбільш широко застосовуються дисперсно-зміцнені композиційні матеріали на основі алюмінію та нікелю. Матеріали на основі алюмінію називаються спеченими алюмінієвими порошками (САП) і складаються з алюмінію та лусочок Al_2O_3 (в кількості до 18%). Матеріал САП (табл. 7.1) характеризується високою міцністю, жаростійкістю, корозійною стійкістю та термічною стабільністю. Зі збільшенням вмісту окису алюмінію підвищується міцність, твердість, жароміцність і зменшується пластичність. САП добре деформується в гарячому стані, гірше в холодному, легко обробляється різанням, задовільно зварюється контактним, аргон-зварюванням. Випускають з САП листи, профілі, штампові заготовки, фольгу [87].

З САП виготовляють поршневі штоки, лопатки компресорів, лопати вентиляторів і турбін, обмотки трансформаторів і т.д. Таблиця 7.1. [87].

Матеріал	Содержание Al_2O_3 , %	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
САП-1	6...8	300	220	7
САП-2	9...12	350	280	5
САП-3	13...17	400	320	3
САП-4	18...22	450	370	1,5

У матеріалах на основі нікелю в якості матриці використовують нікель та його сплави з хромом (до 20%) зі структурою твердих розчинів. Ущільнювачами служать частки оксидів торію і гафнію. Найбільше зміцнення досягається при вмісті 3,5 ... 4% окису гафнію:

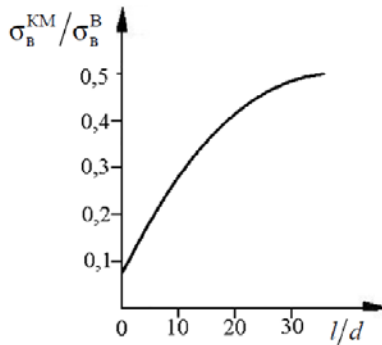
$$\sigma_B = 750 \dots 850 \text{ МПа}, \delta = 8 \dots 12\%.$$

Матеріали на основі нікелю мають високу жаростійкість, стійкість до знеміцнення із підвищенням температури. Області застосування цих матеріалів не обмежені. Їх використання дозволяє різко збільшити потужність двигунів, енергетичних і транспортних установок, зменшити масу машин та приладів.

7.4. Будова волокнистих композиційних матеріалів

У волокнистих композитах ущільнювачами служать волокна або ниткоподібні кристали чистих елементів і тугоплавких сполук (В, С, Al_2O_3 , SiC та ін.), а також дріт з металів та сплавів (Мо, W, Ве, високоміцна сталь та ін.). Для армування використовуються безперервні та дискретні волокна діаметром від часток до сотень мікрон.

Теоретичні розрахунки (рис.33), підтверджені практикою показали, що чим менше діаметр волокна-ущільнювача d , тобто чим більше відношення його довжини l до діаметру l/d , тим вище ступінь зміцнення $\sigma_{ВКМ} / \sigma_{ВВ}$, де $\sigma_{ВКМ}$ - міцність композиційного матеріалу.



*Рис.33. Теоретична крива
зміцнення волокнистого композиту:*

l - довжина ущільнювача;

d - діаметр ущільнювача

Міцність композиційних волокнистих матеріалів визначається властивостями волокон; матриця, в основному, повинна

перерозподіляти напруження між армуючими елементами. Жорсткі армуючі волокна сприймають напруження, що виникають в композиції при навантаженні, надають їй міцність і жорсткість в напрямку орієнтації волокон.

Матриця може передавати напруження волокнам тільки в тому випадку, коли існує міцний зв'язок на поверхні розділу «армуюче волокно-матриця», вона повинна повністю оточувати всі волокна, що досягається при її вмісті не менше 15 - 20%.

Матриця і волокно не повинні між собою взаємодіяти (не повинно бути взаємної дифузії) при виготовленні та експлуатації, оскільки це призводить до зниження міцності. Зв'язок між матрицею та волокном забезпечується завдяки адгезії фаз за рахунок дії міжатомних сил. Якщо поверхневий натяг на межі матриці та наповнювача великий, на волокно наносять спеціальне покриття, яке формує перехідний шар.

Волокна в композиційному матеріалі зменшують швидкість поширення тріщин, що зароджуються в матриці, та практично повністю виключають раптове крихке руйнування.

В одновісних композиційних матеріалах існує анізотропія механічних властивостей (вздовж і впоперек волокон).

7.5. Види і властивості волокнистих ущільнювачів

Металеві ущільнювачі:

- сталевий дріт (корозійно-стійка сталь) для армування алюмінію;
- дріт з Мо, W, Та - для армування жароміцних матриць;
- дріт з берилію володіє великою питомою міцністю та малою щільністю, застосовується для армування алюмінію, магнію, титану.

Волокна:

- борні волокна мають високу міцність, твердість, малу схильність до руйнування при підвищенні температури; волокна бору мають діаметр 70 ... 200 мкм; використовують їх для армування металевих і полімерних матриць; отримують волокна осадженням із з'єднань бору на вольфрамовий дріт;
- вуглецеві волокна володіють високою питомою міцністю і термічною стабільністю механічних властивостей. Їх отримують

шляхом високотемпературної обробки в інертному середовищі із синтетичних органічних волокон;

- в залежності від виду вихідного продукту вуглецеві волокна мають різновиди: нитки, джгути, тканини, стрічки, їх застосовують для армування алюмінію та магнію;
- керамічні волокна оксидів, нітридів, карбідів (карбід кремнію, оксид алюмінію) характеризуються високими твердістю, міцністю, високою термічною стабільністю, застосовують для армування алюмінію та магнію;
- ниткоподібні кристали - сапфір Al_2O_3 , карбід кремнію використовують для армування титану;
- скловолокно характеризується міцністю, теплостійкістю, діелектричними властивостями, низькою теплопровідністю; отримують волокна протисканням скломаси через спеціальні фільтри.

Групи композиційних матеріалів, армованих однотипними волокнами, мають спеціальні назви, дані їм за назвою волокна.

Карбоволокніти - містять вуглецеві волокна (ущільнювач). Зберігають міцність при температурах до 2200 °С, а також при низьких температурах. Вони водо- і хімічно стійкі. Міцність - до 1000 МПа.

Використовують карбоволокніти в судо- і автомобілебудуванні (кузова гоночних машин, шасі, гребні гвинти); для виготовлення підшипників, панелей опалення, частин ЕОМ.

Скловолокніти містять скляні волокна; при утриманні волокон до 80% тимчасовий опір розриву досягає 700 МПа. Мають холодостійкість (до -196 °С) і хорошу теплостійкість (до 400 °С); добре працюють при вібронавантаженнях; вони не дефіцитні та дешеві. Недоліком скловолокнітів є низький модуль пружності. Застосовують скловолокніти для виготовлення деталей високої точності з арматурою та різьбленням.

Бороволокніти – ущільнювач-борні волокна; матриця – епоксидна та поліамідна смоли. Відрізняються високою міцністю при стисненні, зсуві, зрізі; високими твердістю та модулем пружності, тепло- і електропровідністю. Бороволокніти стійкі до дії радіації, води, органічних розчинників і паливно-мастильних

матеріалів. З бороволокнітів виготовляють профілі, панелі, ротори та лопатки компресорів, лопаті гвинтів і трансмісійні вали вертольотів і т.д.

Орговолокніти мають полімерні зв'язуючі та наповнювачі - синтетичні волокна. Мають малу масу, стабільні при дії знакозмінних навантажень і різкій зміні температури. Недоліками є: низька міцність при стисненні; висока повзучість (особливо еластичних волокон). Орговолокніти стійкі в агресивних середовищах та у вологому тропічному кліматі; мають високі діелектричні властивості та низьку теплопровідність. Застосовують орговолокніти як ізоляційний і конструкційний матеріал в електро- і радіопромисловості, автобудуванні, авіабудуванні. З орговолокнітів виготовляють труби, ємності для реактивів, покриття корпусів суден.

Контрольні питання

1. На якій основі за останні роки було створено низку штучних композитів?
2. Чим армовані ці композити?
3. Як отримані ці композити?
4. Що є загальним для цих штучних композиційних матеріалів?
5. Що необхідно що композиційний матеріал сприйняв навантаження найбільш повно усіма складовими?
6. Які матеріали називають композиційними?
7. Яке головне завдання при створенні композиційного матеріалу?
8. Від чого залежать властивості композиційних матеріалів?
9. Що необхідно здійснити для оптимізації властивостей композиційних матеріалів?
10. Які композиційні матеріали називаються поліматричними?
11. Як називаються і рівномірно розподілені наповнювачі у матриці?
12. Від чого залежать властивості композиційного матеріалу?
13. Як поділяють композиційні матеріали за формою наповнювача?
14. На скільки груп та як їх називають поділяють волокнисті композиційні матеріали?

15. Що називають дисперсно-зміцненими композиційними матеріалами?
16. Що є основним елементом, що несе навантаження у дисперсно-зміцнених композиційних матеріалах?
17. Поясніть що таке САП?
18. Чим визначається міцність композиційних волокнистих матеріалів?
19. Чи повинні повинні між собою взаємодіяти матриця і волокно?
20. Вкажіть види і властивості волокнистих ущільнювачів.
21. Що таке карбоволокніти?
22. Що таке скловолокніти?
23. Що таке бороволокніти?
24. Що таке орговолокніти?

8. АНТИФРИКЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Антифрикційними називаються матеріали, що характеризуються малими значеннями коефіцієнту тертя спряжених поверхонь деталей машин під час їх відносного руху навіть в умовах високих навантажень. Вони використовуються для підвищення зносостійкості вузлів тертя таких, як підшипники кочення та ковзання, шарнірні з'єднання, напрямні для плазунів, ексцентрикovi чи кулачкові механізми і т.п.

Відповідно, антифрикційні матеріали мають володіти такими властивостями:

- малі значення коефіцієнту тертя;
- здатність в процесі підробітки створювати мікрорельєф поверхонь тертя;
- висока здатність до поглинання твердих часток (шаржування);
- низька схильність до схоплювання спряжених поверхонь (адгезії).

Такі властивості забезпечуються створенням відповідної структури антифрикційних матеріалів. Зазвичай вона гетерогенна – складається з м'якої та пластичної основи і включень частинок з більш твердих матеріалів. Під час ковзання поверхонь тверді частинки забезпечують опір зношуванню, а м'яка основа утворює мікрорельєф з виступаючих твердих включень, пор і заглиблень шорсткості, що створюють ніби «капілярні ходи» для циркуляції мастильного матеріалу та виносу продукту зносу.

Існують наступні види антифрикційних матеріалів:

- природні,
- металеві,
- металокерамічні,
- полімерні,
- самозмащуючі композиції.

8.1. Природа фрикційності та антифрикційності

Природа фрикційності та антифрикційності обумовлена подвійною природою тертя (наявність молекулярної та деформаційної складових сил тертя), а також тим, що в процесі

тертя твердих тіл беруть участь лише поверхневі шари, властивості яких (твердість, міцність на зсув) можуть помітно відрізнятися від об'ємних. Сукупність цих вимог, що відрізняють граничний шар від обсягу матеріалу, зводиться до необхідності створення на поверхні контакту позитивного градієнта механічних властивостей [88].

За означенням, фрикційні матеріали повинні мати високий коефіцієнт тертя, а антифрикційні, навпаки, – низький. Умовно матеріали з коефіцієнтом тертя понад 0,2 прийнято називати фрикційними, а з меншими його значеннями – антифрикційними.

Фрикційні матеріали володіють малими значеннями модуля пружності при пружному контакті або низькою твердістю – при пластичному. Це забезпечує підвищення адгезійної складової коефіцієнта тертя за рахунок збільшення фактичної площі контакту і високого значення деформаційної складової коефіцієнта тертя за рахунок низького модуля пружності та, відповідно, більш глибокого проникнення нерівностей.

Крім того, фрикційні матеріали в ході гальмування не повинні запалюватися відкритим полум'ям, набухати при наявності вологи, а їх коефіцієнт тертя повинен укладатися в інтервал 0,2-0,5.

У антифрикційних матеріалів площа фактичного контакту невелика та, по можливості, формується за рахунок пружної деформації мікронерівностей. Для цього антифрикційний матеріал повинен мати достатню твердість і високий модуль пружності. Слід прагнути до зменшення значень відносного проникнення (h/R) і гістерезисних втрат ($\alpha \ll 1$).

Антифрикційні матеріали повинні бути міцними, забезпечуючи переважно пружний контакт, зберігати працездатність вузла тертя при надійному мащенні, добре змочуватися мастильними матеріалами та мати низький ($\ll 0,2$) коефіцієнт тертя.

8.2. Природні антифрикційні матеріали

До природних антифрикційних матеріалів належать деревина та коштовне каміння.

У чистому вигляді деревина застосовується рідко, зазвичай вона просочується різними мастилами з наступним пресуванням. Застосовується для створення підшипників ковзання в якості поверхні тертя поперечним зрізом, на яку виходять сокопровідникові канали. Через ці канали мастило або самозмащуючі добавки виходять на контакт і утворюють захисний шар.

Перевагою просоченої деревини є те, що вона мало зношується, самозмащується, має невисоку вартість. Недоліки полягають у тому, що вона має низьку твердість і теплопровідність, легко вбирає вологу і з часом розбухає [89].

Зазвичай просочення деревини здійснюється полімерними смолами і супроводжується її металізацією. Для цього розроблені композиційні матеріали, що забезпечують деревині малі значення коефіцієнту тертя та достатньо високу зносостійкість.

Коштовне каміння успішно застосовується для створення опор ковзання у годинникових механізмах. Це забезпечує малі значення коефіцієнту тертя та високу зносостійкість опор ковзання.

8.3. Металеві антифрикційні матеріали

До металевих антифрикційних матеріалів належать бабіти, бронза, латунь, сплави на основі алюмінію, а також чавуни.

Бабіти (названі на честь автора цих сплавів – Бабіта) – це легкоплавкі антифрикційні сплави, перші – на основі олова, сурми і міді, а в подальшому – на основі свинцю з додаванням міді, сурми, миш'яку, кадмію, нікелю. Найбільш широко застосовуються для вкладишів підшипників бабіти типу Б-83 (83% олова, інші - сурма та мідь), вони мають коефіцієнт тертя близько 0,005 з мастилом [89].

Високими антифрикційними властивостями володіють сплави на основі міді – бронза і латунь.

Бронза – це сплав міді з оловом. Бронзи до теперішнього часу є основними матеріалами тихохідних підшипників ковзання та вінців черв'ячних зубчастих коліс.

Латунь – це сплав міді з цинком. Латуні в якості матеріалу для підшипників використовуються рідше, ніж бронзи.

Часто в якості антифрикційних матеріалів використовують і сплави на алюмінієвій основі з добавками двох видів: тугоплавкі (хром, залізо, марганець, кремній) або легкоплавкі (олово, сурма, свинець, кадмій, магній).

Перевагами цих сплавів є невисока вартість, міцність, добра теплопровідність, висока корозійна стійкість і низька щільність. Недоліки таких сплавів полягають у їх високій здатності до теплового розширення та схоплювання. Втім, уже розроблені сплави на основі алюмінію з високим вмістом свинцю або олова, які характеризуються низькою здатністю до схоплювання.

Чавуни, як антифрикційні матеріали, знаходяться на межі фрикційних і антифрикційних матеріалів. До антифрикційних чавунів належать:

- сірий чавун з пластинчастим графітом,
- модифіковані чавуни з глобулярним графітом,
- ковкі чавуни, що володіють високою пластичністю.

З підвищенням вмісту графіту підвищуються антифрикційні властивості чавуну. Недолік застосування чавунів – їх висока зношуваність та високий коефіцієнт тертя, тому вони застосовуються в маловідповідальних вузлах тертя при низьких навантаженнях і малих швидкостях ковзання.

8.4. Полімерні антифрикційні матеріали

Полімерні антифрикційні матеріали виготовляються на основі поліамідів і карбоцепних полімерів, фенол формальдегідних і епоксидних смол, фторопласту.

Застосування пластмас дає змогу збільшити надійність і ресурс машин, поліпшити їх експлуатаційні, техніко-економічні характеристики та технологічність, відмовитися від дефіцитних сплавів дорого вартісних кольорових металів чим знижується вартість деталей машин.

Полімери застосовуються у трибології завдяки таким характерним властивостям, як інертність до багатьох реактивів; відносно низької схильності до схоплювання; здатності до самозмащення та малих значень модулів пружності.

Полімери (термопластичні та термореактивні) можуть використовуватися в якості антифрикційних матеріалів, як у

чистому вигляді, так і у вигляді композиційних матеріалів із різними наповнювачами.

З полімерних матеріалів виготовляють зубчасті колеса, шківні пасових передач, елементи підшипників ковзання, кулачкових механізмів, напрямних, ущільнень, сепаратори кулькових підшипників, втулки шарнірів і т.п.

8.5. Термопластичні матеріали

Антифрикційні матеріали на основі термопластів відрізняє висока технологічність, низька собівартість, добрі демпфуючі властивості. Деталі з термопластів виготовляють високопродуктивними методами – виливанням під тиском і екструзією; великогабаритні деталі – відцентровим виливанням, ротаційним формуванням, нанесенням антифрикційних покриттів з розплавів, порошків, дисперсій тощо [90].

У якості антифрикційних термопластичних матеріалів найбільш широко використовуються наступні.

Поліаміди (капрон, П68, П6, П12 та ін.) – мають низький коефіцієнт тертя і високу зносостійкість, працюють при температурі від -40°C до $+80^{\circ}\text{C}$.

До недоліків поліамідів слід віднести їх відносно високе водо- і маслопоглинання. Поліамідам властива добра опірність впливу циклічних навантажень, можливість роботи без мастила в парі із загартованою сталлю. Коефіцієнт тертя поліамідів по сталі без мастила становить 0,1-0,2, з мастилом – 0,05-0,1.

Для підвищення механічних властивостей поліаміди армують волокнистими та іншими матеріалами (подрібнене скловолокно або подрібнене вуглецеве волокно), а для поліпшення антифрикційних властивостей в них вводять різні твердо змащуючі графітоподібні компоненти (графіт, дисульфід молібдену, тальк, термоантрацит).

Температурний коефіцієнт лінійного розширення і водопоглинання наповнених поліамідів в 1,5-4,0 рази менше, коефіцієнт тертя без змащення в 1,2-2,0 рази більше, а інтенсивність зношування в 2-5 разів нижче, ніж у ненаповнених поліамідів. Поліаміди застосовують також як тонкошарові покриття металевих деталей.

Ароматичні поліаміди (фенілон) застосовуються для виготовлення деталей вузлів тертя, як у чистому вигляді, так і у вигляді композиційних матеріалів, наповнених фторопластом, графітом, дисульфідом молібдену та іншими твердими мастильними матеріалами.

Деталі з ароматичних поліамідів характеризуються високою міцністю та теплостійкістю; їх виготовляють методами компресійного та ливарного пресування.

Фенілон використовують для виготовлення підшипників ковзання, під'ятників, ущільнень, зубчатих коліс, сепараторів шарикопідшипників, деталей клапанів, кулачків і т.д.

У приладо- і машинобудуванні для виготовлення деталей вузлів тертя широко застосовують фторопласти і композиційні матеріали на їх основі.

Фторопласти відрізняються високою хімічною стійкістю, високою температуростійкістю (до 300 °C), а також зберігають працездатність не окричучись при охолодженні до -250 °C.

Фторопласти практично не взаємодіють з кислотами, окислювачами, лужними речовинами та іншими розчинниками. Коефіцієнт тертя фторопластів, особливо фторопласту-4 (0,03-0,05) знаходиться на рівні значень коефіцієнту тертя металевих пар в гідродинамічному режимі ковзання.

Практичне застосування фторопластів у чистому вигляді без наповнювачів вельми обмежено внаслідок їх низької міцності та зносостійкості. У машинобудуванні використовуються, в основному, композиційні матеріали. Введення різних наповнювачів (кокс, графіт, дисульфід молібдену, металеві порошки, скловолокно, вуглецеве волокно) в кількості 15-45% по масі дозволяє значно підвищити міцність і зносостійкість (у 10-100 разів і більше).

Використання фторопластів у вигляді лаків, паст, суспензій для виготовлення антифрикційних наповнювачів для різних композиційних матеріалів на основі термопластичних і термореактивних полімерів значно знижує коефіцієнт тертя та інтенсивність зношування багатьох вузлів тертя.

У табл. 8.1 представлені властивості та склад деяких матеріалів на основі фторопластів.

Таблиця 8.1

Марка матеріалу	Склад, %	Щільність ρ , кг / м ³	Міцність σ_b , МПа	Твердість НВ, кг / мм ²	Теплопровідність, C_p , Вт / (м·к)	Коефіцієнт тертя, f	Інтенсивність зношування, $J_h \cdot 10^9$
Ф-4		2,18 ÷ 2,21	14,0-35,0	30-40	0,2	0,04	80-100
Ф4К20	Ф-4, 80 Кокс, 20					0,06	0,75-1,0
Ф4М5	Ф-4, 85 МоS ₂ , 15	2,25	13,5	50	-	0,07	0,5-1,8
Ф4С15	Ф-4, 85 Скловолокно рубл. 15	2,20	11-14	50-60	-	0,08-0,09	1,7-2,0
Ф4К15 М5	Ф-4, 80 Кокс, 15 МоS ₂ , 5	2,19	14	40	-	0,08-0,09	0,08-0,09
АМП-15М ФН-202	Ф-4, Ситал, МоS ₂ Ф-4, нікель, Нітрид бору, МоS ₂	2,25 ÷ 2,40	10-14 11-18	46-80 40- 70	0,35 0,30	0,1-0,12 0,12-0,15	1,8-2,1 28-32

КРІОЛ ОН-3	Ф-4, 82 Вугле- цеве волокно, 5 MoS _{2,3}	2,21	22-25	55-60	0,36	0,08- 0,1	0,5-0,7
---------------	--	------	-------	-------	------	--------------	---------

Полікарбонат застосовують в машино- і приладобудуванні, в радіо- і електротехнічній промисловості, для виготовлення деталей точних верстатів, приладів, обчислювальних машин і т.д. Полікарбонат стійкий до атмосферних впливів, води, водних розчинів мінеральних кислот і солей, окислювачів, мастил, в той же час він розчиняється в ряді вуглеводнів (ацетон, толуол та ін.), набухає в бензині.

Полікарбонат придатний для роботи в умовах низьких і наднизьких температур, в середовищі газоподібного та рідкого азоту, водню і гелію при температурі до -253°C . Він володіє високою ударною міцністю та стабільністю розмірів деталей, малою повзучістю, проте погано чинить опір циклічним впливам навантаження, характеризується низькою утмною міцністю.

Для зниження коефіцієнту тертя і підвищення зносостійкості в полікарбонат вводять спеціальні наповнювачі та тверді мастила. Промисловість випускає полікарбонат діфлон, наповнений 25% по масі скловолокном (діфлон СТН) і наповнений фторопластом (діфлон ДАК 8). Введення дисульфиду молібдену, графіту або 15-20% фторопласту-4 знижує коефіцієнт тертя в 2-3 рази.

До недоліків полікарбонату відноситься його схильність до утворення мікротріщин у поверхневому шарі під впливом залишкових напружень після механічної обробки та внаслідок сторонніх включень і мікропор. Полікарбонат переробляють виливанням під тиском та екструзією.

Матеріали на основі полікарбонату застосовують у вузлах тертя без мащення – у місцях ущільнень, клапанів та інших елементів, що працюють у вакуумі, в інертному газовому та інших середовищах при температурах $-50-110^{\circ}\text{C}$.

У табл. 8.2 наведено склад і властивості деяких матеріалів на основі полікарбонату.

Таблиця 8.2

Марка матеріалу	Основні компоненти	Щільність, г / см ³	Міцність, МПа	Ударна в'язкість, кДж / м ²	Твердість НВ, кг / мм ²	Гранична робоча температура, ° С	Метод переробки
ДАК-8	Полікарбонат, фторопласт-4	1,23	50 ÷ 55	105	87	115	Лиття під тиском
Естеран-29	Полікарбонат, MoS ₂	1,30	-	6	200	110	Пресування
Естеран-35	Полікарбонат, MoS ₂	1,41	52	30 ÷ 70	140	110	Лиття під тиском
Естеран-51	Полікарбонат, MoS ₂	1,25	60	100 ÷ 200	100	110	Лиття під тиском
ДАК-12-3BN	Полікарбонат, BN	1,20	55	-	90	110	Лиття під тиском
ДАК-УП5Д	Полікарбонат, графіт	1,25	90	-	-	-	Лиття під тиском

У якості антифрикційних матеріалів застосовуються також поліолефіни (поліетилен високого тиску, поліпропілен) як у чистому вигляді, так і в композиціях з наповнювачами.

Термопластичний поліетилен використовується в якості полімерної основи композиційних самозмащувальних матеріалів завдяки його низькій адгезійної здатності, досить високій механічній міцності, хімічній інертності та високій технологічності виготовлення. Найчастіше застосовується поліетилен низького тиску (ПЕНД), що має більш впорядковану структуру макромолекул, більш високий ступінь кристалічності

(75-85%), високі значення щільності, механічної міцності, модуля пружності при вигині та теплостійкості [91].

Для поліпшення триботехнічних характеристик в ПЕНД вводять фторопласт-4, гексафторетилен, дисульфід молібдену, графіт, пентапласт, полікарбомід, метали.

У табл. 8.3 наведені основні фізико-механічні та триботехнічні характеристики ПЕНД.

Таблиця 8.3

Щіль- ність, кг / м ³	Міц- ність, МПа	Від- носне подо- вжен- ня, %	Модуль пруж- ності при розтя- гуван- ні, МПа	в'яз- кість, кДж / м ³	Твер- дість НВ, кг/ мм ²	Тепло- провід- ність, Вт/ (м·К)	Іnten- сив- ність зношу- вання , · 10 ⁻⁹	Кое- фіцієнт тертя
0,95	24 ÷ 42	50 ÷ 12000	650 ÷ 750	2 ÷ 120	49 ÷ 60	0,42 ÷ 0,44	1,75	0,1 ÷ 0,15

Експериментальні дослідження композиційних матеріалів на основі поліетилену показують, що підвищення зносостійкості у ряді випадків призводить до зниження міцності, а також модуля Юнга.

На основі поліолефінів створюють композиційні матеріали, вводячи різні наповнювачі (сажу, каучук, скловолокно, деревну тирсу і т.д.), що дозволяє отримувати матеріали, які володіють високою зносостійкістю та малим коефіцієнтом тертя (0,1-0,15).

До недоліків поліолефінів відносять їх низьку теплоємність, внаслідок чого деталі вузлів тертя можуть довго експлуатуватися при температурі не вище 60 °С (короткочасно до 80 °С). Це знижує можливість застосування поліолефінів в машинобудуванні.

Поліарілати – термопластичні полімери, що виготовляються виливанням під тиском або виливанням пресуванням. Деталі вузлів тертя з поліарілату можуть експлуатуватися тривалий час при температурах 160-180 °С, короткочасно – до 230 °С. Поряд з високою теплостійкістю поліарілат має високу опірність іонізуючим випромінюванням, високі діелектричні властивості, достатню хімічну стійкість, морозостійкість (можуть працювати

при температурах до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Такі властивості поліарилатів показують, що це дуже перспективний матеріал для деталей вузлів тертя.

Для поліпшення антифрикційних властивостей поліарилат наповнюють твердими мастильними матеріалами. Антифрикційні самозмащуючі матеріали на основі поліарилатів знаходять широке застосування в машино- і приладобудуванні для виготовлення деталей підшипників ковзання та кочення, призначених для роботи в глибокому вакуумі без змащення.

Поліарилати марок Ф-1, Ф-2, Д-3, Д-4 і ін. у чистому вигляді мають високий коефіцієнт тертя (0,35-0,40) і відносно невисоку зносостійкість. Чистий поліарилат марки ДВ має нестабільні триботехнічні характеристики через високу величину адгезійної складової сили тертя через наявність гідроксильних груп і макромолекул. З метою поліпшення триботехнічних характеристик і підвищення теплостійкості в поліарилат додають фосфор, дисульфід молібдену, мідь та срібло. Наприклад, композиційний матеріал марки-524 на основі поліарилат ДВ-101 з добавкою 15% мас дисульфиду молібдену характеризуються найвищою теплостійкістю серед полімерних матеріалів, що виготовляються виливанням під тиском.

8.6. Термореактивні полімери

Термореактивні полімери виготовляються переважно методами компресійного і ливарного пресування, вони міцніші та більш термостійкі. Порошкоподібні термореактивні композиції наносять на поверхні тертя деталей у вигляді тонких покриттів.

Як антифрикційні, найбільш широко використовуються такі термореактивні матеріали.

Полііміди – теплостійкі термореактивні полімери, що містять імідні групи. Вони належать до класу високоефективних пластмас і застосовуються в якості зв'язуючих при виготовленні композиційних антифрикційних матеріалів.

На основі поліімідів випускають композити, наповнені дисульфідом молібдену та графітом. Останніми роками розроблені матеріали, наповнені вуглецевим волокном, які мають високу радіаційну і хімічну стійкість, володіють прекрасними

триботехнічними властивостями та можуть тривалий час експлуатуватися при температурах 220-260 °С. Вироби з таких матеріалів отримують, в основному, пресуванням із наступним спіканням [92].

Підшипники, виготовлені з наповненого полііміда з хаотично орієнтованими графітовими волокнами мають зносостійкість у 7 разів більшу, ніж у випадку орієнтації графітових волокон вздовж напрямку ковзання. Для роботи в області криогенних температур застосовують полііміди, наповнені бронзою.

Недоліком матеріалів на основі поліімідів є велика швидкість газовиділення, що у деяких випадках обмежує їх використання у вакуумній техніці, а також їх високу крихкість, що ставить особливі вимоги до технології обробки деталей з цих матеріалів. Крім того, вони мають високу вартість. Тому їх застосовують лише для виготовлення відповідальних деталей рухливих сполучень, що працюють в екстремальних умовах. Деякі властивості поліімідів подані у табл. 8.4.

Таблиця 8.4

Марка матеріалу	Склад	Щільність, ρ , кг / м ³	Міцність σ_b , МПа	Питома в'язкість КС, кДж	Твердість НВ, кг / мм ²	Гранична робоча Температура, °С
ПА 6-1-203	ПА, графіт	1,15	60 ÷ 72	18 ÷ 50	130	-60 ÷ 165
ЛАМ-1	ПА, графіт, алюмінієва пудра	1,18	53	20	200	-60 ÷ 165
ПА12-11-13	ПА, MoS ₂	1,03	49	3 -7	85	-60 ÷ 165
ПА66ПЕ	ПА, поліетилен	1,13	70	4	110	- 40 ÷ 80
ПА610-1-103	ПА, графіт	1,12	55	50 ÷ 80	-	до 120
ПА610-1	ПА, скловолокно, MoS ₂	1, 35	125	20 ÷ 50	-	до 120
САМ-3	ПА, добавки	1,30	55	40 ÷ 50	130	до 100
8САМ-5	ПА, графіт, добавки	1,16	47	35 ÷ 51	95	до 100

ПНС610 -Т10	ПА, тальк	1, 16	50 ÷ 60	50 ÷ 80	-	до 120
масля- ний КСПЕ	ПА, склово- локно, полі- етилен, мідь	-	-	30	80	-50 ÷ 200

Поліформальдегідні смоли – термореактивні полімерні матеріали, що застосовуються для виготовлення деталей вузлів тертя у машинобудуванні (шестерні, втулки, муфти зчеплення, підшипники, сепаратори та ін.). Ці матеріали мають високу стійкість до впливу органічних розчинників, дії гарячої води, розчинів солей, морської води, лугів, розчинів органічних кислот.

Виробам з поліформальдегіду властива висока жорсткість, стабільність розмірів, висока зносостійкість, стійкість до старіння; їх можна експлуатувати при температурі до 120 °С. Коефіцієнт тертя чистого поліформальдегіда по сталі без мастила лежить у межах 0,30-0,35.

Фенолформальдегідні полімери (ФФП) широко застосовуються при створенні антифрикційних полімерних матеріалів внаслідок їх підвищеної термічної та хімічної стійкості, зносостійкості. Для підвищення зносостійкості та поліпшення антифрикційних властивостей поліформальдегід наповнюють скловолокном, фторопластом, дисульфідом молібдену, вуглецевим волокном, коксом, сажею, графітом. Уведення в співполімер поліформальдегіда 15-20% фторопласту зменшує коефіцієнт тертя у 1,5-2, а інтенсивність зношування – у 3-4 рази.

На основі ФФП розроблені самозмащуючі матеріали наступних марок: АТМ-1, АТМ-1Т, Вілан-9Б, Синтек-2, АМАН-24. Матеріал марки АТМ-1 має високу зносостійкість і теплопровідність, але він крихкий, і тому його застосовують у вузлах тертя, які не працюють при ударних навантаженнях. Для усунення цього недоліку використовують волокнисті наповнювачі (вуглецеві та органічні волокна) або тканини, наприклад, в матеріалах марки Синтек.

Композиційні матеріали на основі епоксидних смол знайшли широке застосування для виготовлення деталей трибосопряжених вузлів унаслідок високої адгезії епоксидних

полімерів до металів та інших матеріалів, їх високої механічної міцності, малої усадки та водопоглинання.

Поряд із традиційними наповнювачами (графіт, кокс, дисульфід молібдену, оксиди металів, різні волокнисті матеріали і т.п.) в епоксидні смоли вводять олігомери, поліетилен, кремнійорганічні смоли, двоокис титану та інші спеціальні добавки, що значно збільшує твердість, жорсткість, навантажувальну здатність і зносостійкість композиційних матеріалів.

Властивості деяких антифрикційних матеріалів на основі епоксидних смол наведені в табл.8. 5.

Таблиця 8.5

Марка Матеріалу	Основні компоненти	Щільність, кг / м ³	Межа міцності МПа	Номінальний контактний тиск, МПа	Швидкість ковзання, м / с	Інтенсивність зношування, 10 ⁻⁸	Коефіцієнт тертя
АМС-1	Епоксі-кремній органічного. смола, кокс, нітрид бору	1,77	-	5,0	0,5	0,1	0,08
АМС-3	Епоксікремній - органіч. смола, електродний графіт, кристалічний графіт	1,79	-	5,0	0,5	0.22	0,10
АМС-5М	Епоксікремній органічного. смола,	1,23	-	2,0	0,5	0,05	0,11

	Вуглецева тканина						
Едман - 10	Епоксидна смола, наповнювач	1.90	8,0	2,0	0.06	2.0	0,23
E10H5	Епоксидна смола, графіт, нікель	1,35	9.5	0,65	1,0	1,2	1,2

Найбільш широке застосування отримали композиційні матеріали марок АМС-1, АМС-3, АМС-5М, що відрізняються високою механічною міцністю, зносостійкістю, термостійкістю і низьким коефіцієнтом тертя. З цих матеріалів виготовляють поршневі кільця компресорів, що працюють без мащення, торцеві ущільнення, підшипники ковзання для вузлів сухого тертя з нормальною вологістю при підвищених температурах, лопаті повітряних ротаційних насосів.

8.7. Самозмащуючі полімерні композиційні матеріали

У машинобудуванні розроблений цілий ряд конструкцій підшипників, передач, напрямних і ущільнень, в яких мащення забезпечується завдяки спеціальним елементам конструкції (деталей), виготовлених з так званих полімерних самозмащувальних матеріалів.

За складом полімерні самозмащуючі матеріали поділяються на наступні групи:

- композиції, що містять, головним чином, антифрикційні наповнювачі, полімерні зв'язуючі та пластифікатори (додаткові мастильні матеріали);
- композиції з комплексними наповнювачами, поліпшують фізико-механічні та триботехнічні властивості матеріалів;
- комбіновані самозмащуючі матеріали типу металополімерної стрічки, в якій поєднуються переваги складових частин металу, як несучої та теплопровідної основи і полімеру, як

антифрикційного самозмашувального шару, що забезпечує надійний захист поверхні тертя від схоплювання.

У самозмашуючі матеріали включають, зазвичай, в якості основного компонента графіт і дисульфід, метали та інші сполуки.

Всі перераховані тверді мастила мають шарувату будову. Тому шари матеріалів легко ковзають один відносно іншого. На практиці найбільшого поширення набули матеріали на основі графіту і дисульфиду молібдену. З молібденіту та графіту в суміші з іншими компонентами виготовляють складні комбіновані самозмашуючі композиції. Іноді це матеріали, що складаються з графіту, молібденіту, золота та силікату натрію.

Високою якістю володіють антифрикційні матеріали типу АМАН. Ці матеріали є композицією полімерних смол із твердозмашуючими компонентами і металами. Вони виготовляються методом пресування та епоксидними клеями приклеюються до несучої поверхні деталей вузлів тертя. Ці матеріали мають високі механічні, теплові, антифрикційні характеристики і застосовуються широко в машинобудуванні в якості підшипників і т.д.

У табл. 8.6 наведені склади і основні властивості самозмашувальних композиційних матеріалів на основі поліімідів. Коефіцієнт тертя цих матеріалів зі збільшенням швидкості ковзання знижується. Деталі вузлів тертя отримують гарячим пресуванням. Для виготовлення пористих виробів, наприклад підшипників, до полііміду додають поліформальдегід.

Таблиця 8.6

Марка матеріалу	Склад матеріалу	Щільність ρ , г / см ³	Міцність, σ_b МПа	Ударна в'язкість КС, кДж / м ²	Твердість НВ, кг / мм ²	Гранична робоча температура, ° С
Поліар-2	ПМ-67, MoS ₂	1,3	-	50	140	-196 ÷ 300
Тесан-38	ПМ-69, MoS ₂	1,3	-	30	140	-196 ÷ 250

ПМ-67- ДІ-3	ПМ-67, MoS ₂	1,43	90÷ 130	20 ÷ 70	210 ÷ 310	-196 ÷ 250
ПМ-69- ДМ-3	ПМ-67, MoS ₂	1,45	85 ÷ 120	30 ÷ 50	210 ÷ 280	до 250
ПМ-67- Г10	ПМ-67, Графіт	1,45	70 ÷ 98	8 ÷ 30	230 ÷ 330	до 250
ПМ-69- Г5	ПМ-69, графіт	1,47	70 ÷ 90	20 ÷ 40	220 ÷ 330	до 250
ПАМ 15- 67	ПМ-67, графіт	1,42	80 ÷ 100	16 ÷ 30	300	- 196 ÷ 250
ПАМ 15- 69	ПМ-69, Графіт ПМ-7,	1,42	65 ÷ 80	7,8	330	- 196 ÷ 250
ПАМ 50- 67	графіт, нітрид бору	1,62	44 ÷ 45	1,5 ÷ 5, 0	270 ÷ 300	- 196 ÷ 250
ПАМ 50- 69	графіт, нітрид бору	1,5 ÷ 1,6	30 ÷ 38	5,0	300	- 196 ÷ 250

8.8. Металокерамічні антифрикційні матеріали

Одним з напрямків отримання антифрикційних матеріалів є створення порошкових антифрикційних композитів. Вироби (втулки, вкладиші підшипників) отримують методом порошкової металургії. Спочатку складається суміш із порошків необхідних речовин, яка після ретельного перемішування пресується у вигляді виробу та спікається. Якщо це необхідно, то здійснюється механічна обробка виробу і насичення пір мастилом. Найбільш поширені матеріали на основі міді та заліза.

Антифрикційна металокераміка володіє малим коефіцієнтом тертя і високою зносостійкістю, може працювати без змащення в умовах забруднення твердими частинками.

Випускаються пористі сплави на основі:

- заліза та графіту(залізграфіт), залізграфіт найбільш поширений та витримує тиск до 15 МПа при температурі 80-100 °С.
- бронзи та графіту(бронзографіт),
- алюмінію та графіту(алюмінографіт),
- срібла та міді з графітом і ін.

Замість графіту можуть використовуватися також інші тверді (шаруваті) мастила: молибденіт металів, нітрид бору. Сплави на

основі заліза, міді та інших металів просочують різними полімерами, в основному, фторопластом. Використовуються такі матеріали за тих же умов, що і залізграфіт при температурах до 150 °С у вигляді двошарових (свинцева бронза) або тришарових стрічок. При терті при досить податливій основі на поверхні металокерамічного матеріалу утворюється шар, що володіє позитивним градієнтом механічних властивостей з низьким коефіцієнтом тертя та високою зносостійкістю. З цих матеріалів виготовляють підшипники ковзання, сепаратори, ущільнення, рухливі електричні контакти і т.д.

Матеріали на основі міді отримали широке застосування через гарні антифрикційні властивості та високу електропровідність, наприклад, в ковзних електро контактах у щітко-колекторних вузлах електродвигунів і генераторів і т.д. Типовим представником цієї групи є мідно-графітові компоненти із вмістом графіту до 75%.

Як підшипниковий матеріал також використовують пористі олов'янисті бронзи. Вони застосовуються в підшипниках, що працюють у легкому режимі при невеликих швидкостях ковзання (менше 1,5 м / с) і номінальних тисках (0,5 - 1 МПа). Завдяки мастилу, що міститься в порах, вони можуть працювати без наповнення маслом до 5000 годин при температурі від -60 °С до 120 °С з коефіцієнтом тертя 0,01-0,04. Ці підшипники використовуються в малопотужних електромоторах і генераторах, пускових установках ДВС. У табл.8.7 наведені відомості про деякі олов'яно бронзи.

Таблиця 8.7.

Марка	Масова частка Sn, %	Щільність, кг / м ³	Пористість, %	Межа міцності σ_b , МПа	Твердість НВ, МПа
Бр010	10	6-7	20-30	20-35	60-75
Ст100 (США)	9, 5-10,5	6,4-7,2	-	40-50	100-120
SM500 (ФРН)	10	5,6-11	-	-	-

У підшипниках мотоциклів, тракторів, насосів та ін. використовуються бронзо-графітні матеріали. Вони витримують більш великі навантаження і швидкості ковзання, ніж бронзи.

У двигунах вантажних автомобілів, суднових і залізничних дизелях використовуються свинцюваті бронзи [92].

Останнім часом використовуються метал-фторопластові матеріали. Вони мають широкий діапазон експлуатаційних властивостей, здатні працювати без мащення в агресивних середовищах, у вакуумі, при температурі від -200°C до 300°C . Підшипникові вкладиші складаються зі сталеві основи, тонкого припеченого шару високо олов'янистої бронзи (до 0,3 мм), пори якого заповнені сумішшю фторопласта з дисульфідом молібдену.

Крім сплавів на мідній основі все більше поширюються антифрикційні сплави алюмінію. Технологія виготовлення вкладишів така ж, як при застосуванні мідних сплавів. Пори просочуються маслом. Використовуються твердо змазуючі добавки.

Найбільш поширені у загальному машинобудуванні (сільгоспмашини, дорожньо-будівельні механізми і т.д.) матеріали на основі заліза. У шихту, також як і у мідних сплавів, вводиться графіт, сірчастий цинк, дисульфід молібдену, нітрид бору. Пори спресованого матеріалу заповнюються маслом. Найчастіше застосовуються залізографітні втулки. З ростом вмісту графіту поліпшуються антифрикційні властивості, однак падає міцність. Вміст графіту зазвичай не перевищує 10% від загальної маси. Як легуючі елементи до заліза додають мідь, сірку, фосфор. Мідь підвищує міцність і покращує процеси спікання. Її зміст коливається від 0,5 до 20%.

Застосування залізографітних підшипників дозволяє економити велику кількість сплавів кольорових металів, бронзи, бабіту. У ряді випадків залізографітні підшипники ковзання можуть успішно замінити кулькові та роликові підшипники кочення. Наявність графіту і запас рідкого мастила в порах надають металокерамічним підшипникам властивості самозмащувальних, що зменшує небезпеку виходу з ладу вузлів тертя через недостатність мастила.

У даний час вирішена задача виготовлення металокерамічних поршневих кілець для двигунів внутрішнього згоряння. Такі поршневі кільця мають більш високу зносостійкість у порівнянні зі звичайними чавунними. Вони працюють до виходу з ладу на 30-45 тис. км пробігу автомобілів більше, ніж чавунні, та на 30% менше зношують циліндри двигуна.

Розширюється також застосування пористих спечених підшипників, просочених фторопластом. Такі підшипники дуже перспективні для незмащуваних опор ковзання завдяки високим антифрикційним властивостям фторопласта. Коефіцієнт тертя підшипників, просочених фторопластом, без змащення становить приблизно 0,05. Вони надійно працюють при температурах до 280 °С у кислих і лужних середовищах.

Розроблено антифрикційні спечені матеріали для підшипників газових і парових турбін, що працюють при високих температурах. Для отримання цих деталей використовують порошки хромонікелевих сталей типу Х18Н15, ХЗН18 з добавками у шихту дисульфиду молібдену. Спечені матеріали мають щільність, що перевищує 90%. Більш низька вартість пористих спечених підшипникових матеріалів у порівнянні з бронзою і бабітом стимулює подальший розвиток цього напрямку розробки триботехнічних матеріалів і технологій.

8.9. Антифрикційні покриття

У сучасній техніці набули широкого застосування антифрикційні покриття, що наносяться тонкими плівками на поверхню деталей трибосопряжень.

Покриття можуть бути полімерними, металевими, з твердих мастил, з оксидів або інших сполук. Плівка повинна мати високу адгезію до поверхні деталі та близький до матеріалу деталі коефіцієнт теплового розширення, гарну теплопровідність, низький коефіцієнт тертя і високу зносостійкість.

8.10. Висновок

Головна перевага антифрикційних композиційних матеріалів в тому, що матеріал і конструкція створюються одночасно. Варто відразу обумовити, що вони створюються під виконання певних

завдань, а тому не можуть містити в собі всі можливі переваги. Проте, проектуючи новий композит, інженер вільний задати йому характеристики, що значно перевершують характеристики традиційних матеріалів при виконанні їхнього призначення у даному механізмі.

Створення антифрикційних матеріалів дозволяє значно поліпшити триботехнічні характеристики вузлів тертя, підвищуючи їх надійність в роботі та довговічність; забезпечити плавність і безшумність в роботі, виключаючи заїдання та задирки поверхонь тертя; виключити необхідність примусової подачі мастила в зону тертя; знизити металоємність та енергоємність вузла тертя й машини в цілому.

Використання антифрикційних матеріалів забезпечує працездатність пристроїв в екстремальних умовах експлуатації при високих навантаженнях, швидкостях, температурах, різних середовищах і кліматичних умовах.

Контрольні питання.

1. Яку низку штучних композитів було створено за останні роки?
2. На якій основі була створена ця низка штучних композитів?
3. Для чого ці композити армують волокнами?
4. Що собою являють ці волокна?
5. Чи використовуються для цього тонкі кварцові волокна?
6. Як вони отримуються технологічно?
7. Яким вимогам повинна відповідати структура композиційного матеріалу?
8. Чому волокна композиції повинні бути строго орієнтовані уздовж осі деформації?
9. Як від цього залежить міцність композиції?
10. Чому розорієнтровка волокон більше $10 \dots 15^\circ$ значно зменшує міцність, впливає на механізм передачі навантаження від матриці до волокна і на вигляд руйнування композиції?
11. Яку роль в композиціях відіграють внутрішні поверхні розділу?

12. Де і як саме через поверхні розділу передаються напруження від матриці до волокон?
13. За якої умови може відбуватись передача зусиль від матриці до волокна?
14. Що може відбуватись у штучних композиціях на поверхнях розділу?
15. Деякі з цих реакцій сильно знижують міцність зв'язку
16. Чи часто відбуваються небажані реакції при експлуатації матеріалу та чому?
17. Що служить основою композиційних матеріалів (матриць)?
18. Які речовини для цього використовуються?
19. Яку роль відіграє при цьому матриця?
20. Чи залежать технологічні режими отримання композиційних матеріалів від властивостей матриці?
21. Чи залежать також від цього такі важливі експлуатаційні характеристики, як робоча температура, опір втомного руйнування, впливу навколишнього середовища, щільність та питома міцність?
22. Як утворені композиційні матеріали із комбінованими матрицями?
23. Які композиційні матеріали називаються поліматричними?
24. Чи притаманний для них більш широкий перелік корисних властивостей?
25. Чому найбільш широко застосовуються дисперсно-зміцнені композиційні матеріали?
26. З яких металів виготовляють металеві ущільнювачі?
27. З якого металу використовується дріт для армування алюмінію, магнію, титану?
28. З якого металу використовується дріт для армування жароміцних матриць?
29. Якими властивостями володіє дріт з берилію?
30. Якими властивостями володіють вуглецеві волокна?
31. Яким шляхом їх отримують?
32. Які різновиди мають вуглецеві волокна?
33. Якими параметрами характеризуються керамічні волокна?
34. В яких випадках вони застосовуються?
35. Що називають спеченими алюмінієвими порошками (САП)?

- 36. З чого виготовляють полімерні антифрикційні матеріали?
- 37. Чим обумовлена природа фрикційності та антифрикційності?
- 38. Що включають зазвичай в якості основного елемента у самозмащуючі матеріали?
- 39. З чого виготовляють полімерні антифрикційні матеріали?
- 40. Які антифрикційні термопластичні матеріали найбільш широко використовують?

9. ГРАФЕН У ГАЛУЗЯХ ПРОМИСЛОВОСТІ

9.1. Вступ. Загальні відомості

Графен – одна з алотропних форм вуглецю, моноатомний шар атомів вуглецю із гексагональною структурою. Графен схожий за своєю будовою на окремий атомний шар у структурі графіту – атоми вуглецю утворюють стільникову структуру з міжатомною відстанню 0,142 нм.

Потенціал його використання надзвичайно великий у сучасному світі: батареї та акумулятори з використанням графену мають набагато більшу ємність та швидкість зарядки/розрядки, на відміну від звичних нам літій-іонних, до того ж вони не мають здатності до самовибухання та займання вогнем, тож не становлять такої небезпеки для людей; виробництво надлегкого та теплого одягу; використання у дослідженні космічного простору та для розвитку військової промисловості.

Але не дивлячись на усі корисні властивості графену, він може становити небезпеку для навколишнього середовища та здоров'я людини.

9.2. Будова графену

Графен схожий за своєю будовою на окремий атомний шар у структурі графіту – атоми вуглецю утворюють стільникову структуру з міжатомною відстанню 0,142 нм. Без опори графен має тенденцію згортатися, але може бути стійким на підкладці. Більше того, графен був отриманий також без підкладки у вільному підвішеному стані, розтягнутий на опорах.

Особливістю графену є його зонна структура із законом дисперсії, що за формою є аналогічною закону дисперсії релятивістських квантових частинок. Елементарні збудження в графені описуються рівняннями аналогічними рівнянню Дірака.

Дефект на поверхні змінює не тільки геометрію поверхні, але і хімічні властивості матеріалу навколо цього місця. Наприклад, деякі каталізатори - речовини, що прискорюють хімічні реакції, - працюють як раз завдяки наявності дефектів своєї структури. Хімічна активність атомів вуглецю у деформованих областях відрізняється від активності атомів на решті поверхні. Саме це

властивість використовували хіміки з групи професора Ананікова: вони розробили спеціальну речовину, що містить атоми металу паладію, яке вибірково прикріплюється до дефектних областей на поверхні графену.

Коли такий хімічний комплекс реагує з активними центрами на поверхні, то в цих місцях утворюються наночастинки паладію. Їх можна спостерігати за допомогою електронного мікроскопа. Чим активніший вуглецевий центр або дефект, тим міцніше зв'язування із частинками металу. Таким чином, дефекти на вуглецевій поверхні та активні центри можуть бути нанесені на карту з високою роздільною здатністю, яка покаже не тільки відмінності в будові, а й хімічну активність різних областей.

Визначення дефектних центрів на вуглецевої поверхні за допомогою розроблених паладієвих маркерів дає ще й можливість вивчити реакційну здатність графенових шарів. Дослідники встановили, що на одному квадратному мікрометрі поверхні, а це приблизно в тисячу разів менше площі перерізу людської волосини, може перебувати більше двох тисяч реакційних центрів. При цьому вони розташовані не хаотично, а з цілком упорядкованою структурою.

9.3.Отримання графену

Найкласичніший спосіб отримання графену - спосіб Костянтина Новосьолова, в якому спочатку плоскі шматки графіту поміщають між липкими стрічками (скотч) і розщеплюють раз за разом, створюючи досить тонкі шари. Після злушення скотч із тонкими плівками графіту притискають до підкладці окисленого кремнію. При цьому важко отримати плівку певного розміру і форми у фіксованих частинах підкладки.

На жаль, метод механічного розщеплення практично не масштабується — після багаторазового розшаровування доводиться шукати крихтіні, довжиною близько мікрона, і практично прозорі кристали за допомогою мікроскопа. Розроблено кілька хіміко-механічних методів розшаровування графена, за допомогою ультразвуку, розчинників, поверхнево-активних речовин. За допомогою цих методів отримують суспензію пластівців графену у

воді або розчиннику — метод, цілком придатний в лабораторії, але, як і механічне розщеплення, поки не надто добре масштабований.

Шматочки графена також можна приготувати з графіту, використовуючи хімічні методи. Спочатку мікрокристали графіту піддаються дії суміші сірчаної та азотної кислот. Графіт окислюється, і на краях зразка з'являються карбоксильні групи графена. Їх перетворюють на хлориди за допомогою тионілхлорида. Потім під дією октадециламіна в розчинах тетрагідрофурана, тетрахлорметану і дихлоретану вони переходять у графенові шари товщиною 0,54 нм. Цей хімічний метод не єдиний, і, змінюючи органічні розчинники і хімікати, можна отримати нанометрові шари графіту.

Гейм і Новосьолов отримали графен, здираючи графіт з підкладки шар за шаром. Їм уперше у світі вдалося відокремити атомарний шар від кристала графіту.

Тоді ж Гейм із співробітниками запропонували так званий балістичний транзистор на базі графену. Графен відкриває перспективи створення транзисторів та інших напівпровідникових приладів з дуже малими габаритами (порядку декількох нанометрів). Зменшення довжини каналу транзистора приводить до зміни його властивостей. У наносвіті підсилюється роль квантових ефектів. Електрони переміщуються каналом балістично, як хвиля де Бройля, а це зменшує кількість зіткнень й, відповідно, підвищує енергоефективність транзистора.

Графен можна уявити у вигляді «розгорнутої» вуглецевої нанотрубки. Підвищена мобільність електронів переводить його в розряд найперспективніших матеріалів для наноелектроніки. Оскільки з моменту одержання графену пройшло небагато часу, його властивості поки що вивчені не дуже добре. Але перші цікаві результати експериментів вже є.

9.4.Властивості графену.

9.4.1.Електронні властивості

За своїми електронними властивостями графен відрізняється від тривимірного графіту. Його можна охарактеризувати як напівметал, або ж як надпровідник із нульовою шириною забороненої зони. Зона провідності та валентна зона графену

зникаються, але не в центрі зони Брілюєна, а в особливих точках на її краях. Цих точок шість, вони попарно еквівалентні, їх називають точками Дірака. Як наслідок, зони непараболічні, ефективна маса носіїв заряду дорівнює нулю. Наближене квантове рівняння руху, що описує електронні збудження в графені, має форму, схожу на релятивістське рівняння Дірака. Закон дисперсії поблизу точок Дірака задається рівнянням

$$E = v_F \sqrt{k_y^2 + k_x^2} \quad (9.1)$$

де E – енергія збудження, v_F – швидкість Фермі, k_y та k_x – компоненти хвильового вектора.

Така зонна структура цікава для фізиків, оскільки відкриває перспективу моделювання релятивістських ефектів при швидкостях, набагато менших від швидкості світла. Роль швидкості світла грає в графені швидкість Фермі v_F , яка в 300 разів менша.

Теоретично графен має нульову густину станів в точках Дірака, які відповідають рівню Фермі при нульовій температурі, тож не повинен проводити електричний струм. Однак, практично, він має провідність, порівняну за величиною зі значенням $(4e)^2/h$, де e – елементарний електричний заряд, h – стала Планка. Причина провідності досі остаточно не з'ясована. Можливо, носії заряду потрапляють на графен із підкладки, або ж причиною появи носіїв заряду є коругована поверхня матеріалу, при якій носії заряду перерозподіляються, а, можливо, причиною є домішки.

Для підвищення провідності у графен додають контрольовані домішки.

9.4.2. Оптичні властивості

Попри те, що графен моноатомний шар, він не зовсім прозорий. Здатність графену поглинати світло в оптичному діапазоні не залежить від довжини хвилі й дорівнює $\alpha \approx 2,3\%$, де α – стала тонкої структури, фундаментальна константа, що має важливе значення в квантовій електродинаміці. Попри те, що графен досить прозорий, його все ж таки можна бачити, коли

графен лежить на поверхні кремнієвих підкладок. Це пов'язано з тим, що на поверхні цих підкладок є тонкий шар оксиду кремнію SiO_2 – близько 300 нм, у цьому шарі між графеном та неоксидованим кремнієм виникає інтерференція світла, як наслідок графен можна бачити навіть у звичайний мікроскоп. Саме так графен було вперше виявлено. Пізніше було доведено, що кремнієві підкладки з оксидованим шаром завтовшки 90 нм дають навіть кращий контраст.

Незвичайні оптичні властивості графену пояснюються його зонною структурою – ширина забороненої зони дорівнює нулю і зона провідності та валентна зона не параболічні, як для електронів у більшості твердотілих матеріалів, а конічні.

9.5. Використання графену.

9.5.1. Перспективи в електроніці

На основі графену вже створено надчутливі сенсори (можуть виявляти присутність одного електрона), біосенсори, мініатюрні конденсатори високої ємності, швидкодіючі елементи енергонезалежної пам'яті нового покоління, модулятори випромінювання, прозорі сенсорні екрани з діагоналлю понад 80 см. Обнайдійливими є перші спроби застосування графену в медицині (зокрема при лікуванні пухлин). Фірмою IBM створено польові транзистори на основі графену зі швидкістю в 100 ГГц. Однак на перешкоді появи серійних графенових польових транзисторів, що могли б у перспективі масово замінити кремнієві, стоїть відсутність у графені забороненої зони, що робить його вольт-амперну характеристику (залежність провідності каналу від напруги на затворі) симетричною відносно нуля напруги та ускладнює отримання двох станів, які можна було б співвіднести логічним «0» та «1». Заборонену зону в графені намагаються індукувати в різний спосіб, використовуючи гідрогенізований графен (графан), флюорид графену, графенові нанострічки (зона виникає за рахунок додаткового квантування ще за одним напрямком), вводячи в графен дефекти і напруження. Однак в цілому це завдання ще задовільно не вирішене. З кожним роком все більше корпорацій

виявляють свій інтерес, і сфер, де можливе потенційне застосування графену, стає більше.

9.5.2. Використання в акумуляторах

Кілька компаній оголосили про лабораторні розробки нових акумуляторів на основі графену. Так, у листопаді 2017 року Samsung Electronics оголосила про розробку нових акумуляторів для смартфонів, що можуть заряджатися всього за 12 хвилин, на відміну від звичайних, які заряджаються близько години-двох.

9.5.3. Безпілотники

Британські вчені використали графен для побудови дрона Juno і у липні 2018 презентували його на виставці North West Aerospace Alliance. Завдяки новітньому матеріалу безпілотник може літати в грозу, оскільки, за словами розробників з Університету Центрального Ланкаширу (UCLan), що у Великій Британії, розряди блискавки просто розпорошаться по фюзеляжу. Також перевагами є менша вага дрона і захист від намерзання.

9.6. Потенційне використання графену

9.6.1. Електроніка

Створення гнучкої електроніки — ще одна галузь потенційного застосування графену. Зокрема для створення гнучких дисплеїв. Використання як прозорого провідника оксиду індію-олова має багато недоліків, наприклад вартість та крихкість. В той час, як графен є більш дешевим та міцним матеріалом. Переносна електроніка при використанні цієї речовини отримує новий виток розвитку. Графен планують використовувати як матеріал для створення польових транзисторів. Тепер вони можуть виготовлятися меншого розміру, без втрати своїх властивостей. Інтегральні схеми на основі транзисторів з графену створюються компанією IBM. Серед їх особливостей — здатність працювати безперервно при температурі до 128 градусів Цельсія.

Використання графену дозволить створити сенсори, які зможуть передбачати землетруси та аналізувати технічний стан літака. Речовина має покриваючі властивості, її декілька грамів

здатні покрити територію розмірів футбольного поля. В перспективі графен зможе використовуватись для створення літаків та легковагих супутників. Є ймовірність, що речовина замінить волокна вуглецю у композиційних матеріалах. Ефективність датчиків збільшиться, якщо для їх виготовлення буде використаний графен[5]. Матеріал знайшов своє місце у виробництві та створенні сенсорних дисплеїв, які мають велику діагональ.

Китайськими дослідниками були створені сонячні панелі, в конструкції верхніх шарів яких містився графен. Дощова погода не дозволяє звичайним сонячним батареям нормально функціонувати та генерувати електрику. Тому що через хмари відбувається блокування сонячних променів. Застосування графену при створенні конструкцій дозволяє використовувати енергію падіння дощових крапель на фотоелементи сонячних панелей, генерувати електрику навіть при поганих погодних умовах. У складі дощової води є такі з'єднання, як кальцій, натрій, аміак. Ці речовини — іони, які можна використати для виробництва енергії. Вода, потрапляючи на верхній шар графену, створює іоністори, точки незбалансованого заряду. Він є напругою.

Співробітниками Манчестерського університету Андре Геймом та Костянтином Новосьоловим було заявлено про створення гнучного LED-дисплея на базі графену. Це свідчить про те, що двомірні матеріали можуть застосовуватись для створення гнучких прозорих дисплеїв. Винахідники вважають, що в майбутньому їх будуть використовувати для функціонування енергоефективних електронних пристроїв. Дисплей був створений на базі комбінацій різних двомірних кристалів. Він має можливість випромінювати світло над усією поверхнею. Товщина винайденого дисплею складає від 10 до 40 атомів. Винахідники сподіваються, що створення такого технічного приладу призведе до появи першого покоління напівпрозорого розумного пристрою з новим типом дисплеїв. Може виникнути нове покоління оптоелектронних пристроїв.

Дослідниками Масачусетського технологічного інституту був створений чип, який планують використовувати у сфері

технології теплобачення. Звичайно така технологія використовується в спеціалізованих пристроях, які використовуються правоохоронними службами та пошуковими бригадами задля організації стеження. Такі вироби потребували використання систем криогенного охолодження, що робить їх не досить зручними та дорогими. З чипом із графену технології теплобачення можуть вийти на інший рівень. Винахідник чипу Томас Палаціос вважає, що цей чип буде використовуватись для збірки компактних сенсорів, що вміщується у смартфон, ноутбук чи планшет. Графен чутливий до інфрачервоного випромінювання. Для охолодження такого чипу не потрібно застосовувати якісь спеціальні системи охолодження. Вчені ізолювали чип від інших частин приладу, а для ізоляції використали графен. Батареї та акумулятори можуть збільшити свою ємність, якщо для їх виробництва будуть застосовувати графен. При відповідній будові та складу, графен може бути використаний для створення батарей та суперконденсаторів із більшою ємністю, ніж аналоги, які є на ринку. Для досягнення оптимальної структури, науковці ультразвуком розпилюють краплі оксиду графену в розпечений до 160 градусів Цельсія органічний розчинник. З крапель речовини випаровується вода, залишаючи після себе тримірні грудки графену.

Технологічна компанія Samsung, штаб-квартира якої розташована у Південній Кореї, робить дослідження на шляху поліпшення виробництва графену, що призведе до появи електроніки мініатюрних розмірів. Спеціалісти компанії працюють над створенням мобільних телефонів розміром з банківську пластикову картку[112]. Графен може замінити кремній, що використовується при виробництві мікросхем. Проблема цільового використання цієї речовини пов'язана із необхідністю створення багаточислової структури за участю нітриду бору, який діє як ізолятор. Напрацювання розробників компанії у цьому напрямку означає появу гнучких сенсорних дисплеїв та комп'ютерів, надшвидкого інтернету, найтонших HD-телевізорів та полегшених літальних апаратів.

Матеріал *графеновий аерогель* був створений з оксиду графену та ліофілізованого вуглецю. Його можна використати у виробництві парашутів. Науковці сподіваються, що їх винахід зможе стати

стандартом безпеки для пасажирських літаків. При оснащенні надлегкими парашутами на основі графенового аерогелю авіалайнер, в якому 300 місць, збільшить свою вагу усього лише на 60 кілограм. Пористий матеріал був створений китайськими винахідниками. Графеновий аерогель також може стати елементом, який стануть використовувати для виготовлення одягу.

Графен був використаний у гнучкому пристрої на базі транзисторів Кембріджським центром графену та Plastic Logic. Це є першим кроком для широкого використання графену і графенових матеріалів у гнучкій електроніці. Нова розробка представляє собою матричний електрофоретичний дисплей, який схожий на екрани, що використовуються в сучасних електронних книжках. Єдина відмінність — це те, що він зроблений з гнучкого пластику. Плата цього дисплею чи піксельна електроніка включає фірмові графенові електроди. Вони замінюють шар розпилених металевих електродів у звичайних пристроях. Графен проявляє більшу гнучкість ніж оксид індія-олова, і є більш прозорим за металеві плівки. Графен може бути застосований у складній електроніці. Може застосовуватись у рулонному та друкованому підходах. Плата, розмір якої становить 150 пікселів на дюйм, виготовляється при температурі меншій за 100 градусів Цельсія. При цьому використовується технологія OTFT. Графеновий електрод осідає з розчину, після цього відбувається його нанесення візерунком в мікронних масштабах на плату. Щоб створити такий прототип, плату об'єднали із електрофоретичною плівкою для створення міцного дисплею з наднизьким споживанням енергії. Майбутні варіанти, які будуть створюватись, можуть включати рідкокристалічні технології та технологію органічних світлодіодів для того, щоб мати можливість підтримки відео. Активні матричні плати невеликої ваги можуть активно використовуватись для датчиків, інноваційних технологій розпізнавання жестів та медичного сканування.

Смартфони стануть довше функціонувати завдяки довговічним якостям графену. Існують розробки та проекти, в разі успішного втілення яких, смартфони отримають здатність складатись як лист паперу. Вже створені прототипи тач-панелей з цього матеріалу. Згідно існуючих проектів, у разі створення

акумуляторів, вони будуть працювати довше тижня, а зарядка пристрою буде тривати близько 15 хвилин.

В 2015 році у крамниціях Великої Британії мали з'явитись освітлювальні прилади, які були виготовлені з використанням такої речовини, як графен. Розробники приладів кажуть, що це перший досвід виготовлення приладів для подальшої комерційної реалізації. Вартість світлодіодних ламп у Великій Британії складає 15 фунтів стерлінгів, тоді як прилади, в яких присутній графен, мають бути дешевшими. Компанія Graphene Lighting отримала підтримку інвесторів з Канади для створення лампи із світлодіодною ниткою, яка має графенове покриття. У Белгородському університеті в Сербії вперше у світі було виготовлено багат шарову мембрану конденсаторного мікрофону з застосуванням графену. Це дозволило отримати результат, при якому мікрофон має в середньому більш ніж на 10 дБ підвищеної чутливості у порівнянні з професійними студійними рішеннями з використанням мембран із нікелю. Автор розробки Марко Спасенович заявляє, що невелика вага у поєднанні з високою гнучкістю та міцністю зробили цей матеріал ідеальним акустичним матеріалом. Прототип був виготовлений при використанні плазмохімічного процесу осадження із газової фази. На підкладку з нікелевої фольги нанесли 60 шарів графену. Інші необхідні деталі приладу були використані такі ж, як у конденсаторних мікрофонів. Співробітниками університету також була змодельована мембрана, яка працює в ультразвуковому спектрі на частотах при 1 МГц.

9.6.2. Оптоелектроніка

Графен може слугувати для виготовлення пластика, який буде міцним та легким одночасно. Якщо його застосовувати для виготовлення контейнерів, це збільшить можливості щодо зберігання продуктів свіжими до кількох тижнів. Планують використовувати графен для того, щоб створювати прозоре струмопровідне покриття, яке необхідне для моніторів та сонячних батарей. Вітряні двигуни, виготовлені на основі цієї речовини, мають бути більш міцними та стійкими. Графен може застосовуватись для розробки балістичних транзисторів та штучних мембран, для розподілення двох рідин у резервуарі. З цієї

речовиною має стати можливим створення високочастотних електронних пристроїв, які б характеризувались потужністю своєї роботи. Провідність різних матеріалів буде поліпшена, як і рідкокристалічні дисплеї.

Іспанськими розробниками були винайдені акумулятори, дешевші за аналоги на 77 %. Вони дозволяють заряджати електромобілі за 8 хвилин і проїжджати 1000 кілометрів. Відбувається процес тестування цього винаходу на двох німецьких автомобільних компаніях.

В університеті Кордови та у іспанській компанії Graphenano проводились роботи над графен-полімерним акумулятором для електромобіля. Він зможе зняти обмеження, яке накладене на роботу такого виду транспорту літій-іонними акумуляторами: тривалістю зарядки та відстанню, на яку можна роботи переміщення. Співробітники компанії Graphenano працюють над тим, щоб зменшити розмір графенових батарей, це буде сприяти зменшенню часу зарядки акумуляторів смартфонів до 5 секунд. Доктор фізико-математичних наук Інституту проблем технології мікроелектроніки та особливо чистих матеріалів (ІПТМ РАН) Сергій Морозов вважає, що з використанням графену стане можливе виготовлення певних пристроїв, існування яких до деякого часу було лише гіпотетичним. Графен майже прозорий, поглинає близько 2 % світла. Для знаходження коефіцієнта поглинання потрібно число Пі помножити на постійну тонкої структури. Для прикладу, 2 % світла поглинає віконне скло. Графен може стати основою для виготовлення рідкокристалічних дисплеїв, та виступить як зовнішній електрод. Серед можливих сфер використання матеріалу — сонячні батареї та фотоелектронні датчики. Виробництво графену на даному етапі потребує великих коштів, тому на даному етапі він виготовляється лише для дослідницьких робіт. Держави та виробничі компанії роблять значні інвестиції у дослідження цього напрямку. Єврокомісією були виділені кошти у розмірі 1 мільярд доларів США на дослідження та створення розробок у цьому напрямку в різних європейських країнах.

9.6.3. Дослідження космосу

Графен може бути використаний для космічних досліджень. При дії світла на матеріал, останній отримує моторні функції та можливість руху вперед. Відкриття було зроблено випадково під час дослідження графенових губок. Вони являли собою зім'яті шари графену, товщина яких рівна 1 атому вуглецю. Коли відбулось розірвання графенової губки за допомогою лазерного променя, науковці зрозуміли, що графен може рухатись під впливом світла. З'явилась теорія, згідно з якою матеріал можна буде використовувати як сонячний парусник. У фотонів світла є рушійна сила, яка передається на будь-який об'єкт, з яким фотони зіштовхуються. Експеримент з графеновими губками свідчить про те, що такої сили може бути достатньо для руху космічного корабля. Існує версія, згідно з якою графеном поглинається енергія лазерного променя і створюється заряд електронів. Коли рівень заряду стає максимальним, відбувається вивільнення зайвих електронів і розпочинається рух губки у протилежному напрямку. Вплив лазера призводить до утворення електричного імпульсу. Вчені Колумбійського університету очікують створити із застосуванням графену космічний ліфт. Графен буде слугувати основою для виготовлення тросу, який повинен сполучати орбітальну станцію та планету. Сама ідея була висунута ще наприкінці 19 століття, розробка деталей відбулась у 1960-х роках, а популярності набула наприкінці 1970-х, після публікації роману Артуром Кларком, який отримав назву «Фонтани раю». Графен є матеріалом, який може підійти для втілення космічного ліфту через свою міцність. Вчені вважають, що подорож у такому ліфті є дешевшою, ніж подорож ракетою. Дослідник, який першим зможе втілити такий проект в життя, отримає винагороду у розмірі 4 мільйонів доларів від НАСА. В майбутньому графен можуть застосовувати для захисту космічних апаратів від мікрометеоритів. Дослідник Томас Едвін з Університету Райса прогнозує, що броньові властивості, які проявляє графен, можуть бути використані для захисту космічних супутників, кораблів, що робитимуть подорожі між планетами та Міжнародної космічної станції. Також графен можуть застосовувати для захисту зондів, які

здійснюють маршрути у такі небезпечні ділянки, як Пояс Койпера.

У космосі дослідниками було виявлено декілька модифікацій вуглецю, серед яких була структура, що нагадувала форму графену на планеті Земля. Спостереження були здійсненні з використанням інфрачервоного телескопу «Спітцер». За думкою астрономів Національної радіоастрономічної обсерваторії, молекули вуглецю були сформовані під впливом вітрів від старих зірок у планетарних туманностях.

9.6.4. Очищення води

Графенова плівка використовується як фільтр для води. Вона має здатність пропускати молекули води, затримуючи усі інші. Компанія Lockheed Martin, створивши графеновий фільтр для води дала йому назву «Perforene». Згідно з описом та заявленими характеристиками, фільтр на 99% здатен знизити енергетичні витрати на опріснення. Застосування графену дозволяє створювати дуже тонкі мембрани, які можна буде використовувати для швидкого очищення великих обсягів води від забруднення. Оскільки графен має товщину в один атом, він потребує проведення технологічного процесу високої точності. Недотримання усіх правил безпеки призведе до того, що матеріал може зазнати травм під час процесу виробництва, і через утворені розриви до вже очищеної води потраплять забруднювачі. Проте є варіанти для латання подібних отворів, якщо використовувати технології, які поєднують в собі методи полімеризації або технології хімічного осадження. Ще раніше був розроблений процес, у якому були створені пори однакової форми досить малого розміру, через які могла проходити тільки вода. Дослідниками була створена графенова мембрана без дефектів. Розмір мембрани був наближений до розміру маленької монети. Під час дослідження вода була проведена через графенову мембрану, котра була піддана попередній обробці з усуненням дефектів та формуванням пор. Вода відповідала усім існуючим нормам, які властиві для сучасних опріснюючих мембран. Серед властивостей графену є здатність відфільтровувати великі молекули забруднювачів, у тому числі сульфату магнія та

декстрану. Результатами досліджень користувачі поділились у журналі «Nano Letters». Серед авторів статті були лаборант-дослідник, професор, студент-переддипломник та колишній студент-переддипломник. Ними зазначено про існування мембран, здатних видобувати прісну воду із соленої. Їх товщина складає приблизно 200 нанометрів. Серед переваг графенової мембрани є те, що вона буде в 600 разів тоншою, ніж існуючі мембрани. Це дозволить мати прискорену швидкість потоку при такій самій площі. Були проведені протягом декількох років дослідження потенціалу графену як матеріалу для фільтрації мембран протягом декількох років. В 2009 році командою вчених були створені мембрани з графену, який був нарощений на міді. Необхідно було перенести графен на пористу основу, проте цей процес міг призвести до виникнення розривів у графені. У процесі спостережень були виявлені дефекти, утворені у процесі вирощування. Їх ймовірні причини виникнення — забруднення в вихідному матеріалі. Вченими були усунуті незначні дефекти, утворені у процесі вирощування речовини. Після цього команда почала працювати над усуненням більш великих недоліків, утворених при переносі. Для цього був використаний процес «осадження атомного шару» протягом декількох циклів. Було виявлено, що осаджуючий оксид гафнію заповняє прогалини, утворені під час вирощування матеріалу. Для заповнення більш значних дефектів науковці використали процес «полімеризації на кордоні фаз». Початкові дефекти у графені були заповнені, дослідники помістили мембрану в міжфазний кордон водяної бані та органічного розчинника, котрий не змішується з водою. У з'єднаннях були розчинені молекули двох різних типів, які вступаючи в реакцію, формують нейлон. Графенова мембрана, розташована на кордоні двох розчинів, дозволила спостерігати за явищем, коли нейлонові накладки формуються на отворах та розривах. В результаті прогалини стали закритими. За спеціальною технологією були виконанні невеликі отвори однакового розміру, такі, щоб через них могли пройти молекули води, проте не змогли б проникнути забруднювачі. Під час експерименту відбулось тестування мембрани: пропускалась

вода, в якій були домішки різних молекул, серед яких молекули солі.

Використання речовини може мати більш глобальний спектр досліджень, наприклад, для видалення радіоактивних речовин із забрудненої води. Про це було заявлено американськими та російськими вченими з Університету Райса та МДУ імені Ломоносова. Частинки цього матеріалу мають здатність зв'язуватись з радіоізотопами природного та штучного походження та конденсувати їх. В результаті виникає перетворення у тверді речовини. Самі пластівці розчиняються в рідині. Процес їх виготовлення в промислових масштабах не потребує значних вкладень. Це дозволить очищувати забруднені ділянки, що постраждали від викидів ядерних відходів. Оксид графену продемонстрував кращі властивості, ніж бентонітова глина чи гранульоване активоване вугілля. Саме ці дві речовини звичайно використовують для ядерного очищення. Графен можна використати для очищення підземних вод, які забруднюються при видобутку нафти, газу і рідкоземельних металів. Такий метод очищення може потребувати менших фінансових витрат.

В лабораторії коледжу інженерії Боурнса при Каліфорнійському університеті проводять дослідження впливу графену на навколишнє середовище. В лабораторії досліджують, як наночастки оксиду графену поведуть себе у воді, як вони впливають на живі організми. Вчені намагались дослідити рівень стабільності графену у ґрунтових водах у порівнянні з поверхневою водою. Дослідження демонструють, що частки графену, знаходячись у ґрунтових водах, осідають. У поверхневих водах наночастки залишаються стабільними і мають можливість рухатись далі. В озерах та річках графен може завдати певної екологічної шкоди. Існують припущення, що графен є потенційно токсичним для людини.

9.6.5. Автомобілебудування

Екологічний вид транспорту може отримати новий поштовх свого розвитку із графеновими акумуляторами. Такі пристрої дозволяють долати тисячі кілометрів без додаткової підзарядки.

Дослідники Інституту науки і технологій у Кванжі, Південній Кореї, створили батареї для автомобіля тієї ж потужності, але при цьому необхідний час зарядки скоротився до 16 секунд. Вже існують автомобілі, салони та корпуси яких були створенні з графену. Речовина використовувалась для шасі, кузова, оббивки салону. З графеном створюються принципово нові зарядні пристрої. Це стає можливим через наближення енергоємності графена до 65 кВт*год/кг. Літій-іонні акумулятори мають енергоємність у 47 разів нижчу, від показника графену. Створений дослідниками графеновий акумулятор створює умови, за яких електромобіль може збільшити відстань, яку можна подолати без зупинки. Тривалість підзарядки електромобіля з таким акумулятором не має перевищувати 8 хвилин. Акумулятор з графену є приладом, ефективно утримуючим електричну енергію. В цій галузі роблять дослідження науковці з багатьох країн.

9.6.6. Медицина

Вчені з інституту медичних наук Amrita вважають, що оксид графену може бути застосований для відновлення кісткової тканини. Через графенові лусочки оксиду відбувається розмноження стовбурових клітин та регенерація клітин кісткової тканини. Наразі вчені досліджують токсичність речовини, тому що в майбутньому це дасть розуміння, для яких методів лікування може бути використана речовина.

Графен розглядають як матеріал для пломбування зубів. Руйнація пломб відбувається через те, що вони виготовленні з не досить міцних речовин. Структура графену унікальна, і пломби, виготовленні з нього, здатні протистояти корозії. Було проведено ряд досліджень по визначенню рівня токсичності речовини. На території біохімічних лабораторій проводилось тестування трьох різних форм графену: звичайного оксиду графену, графену, який був легований азотом та оксиду графену, що був термічно відновлений. Токсичний вплив на зуби та слизову оболонку ротової порожнини проявив графен, що був легований азотом та оксид графену, що був термічно оновлений. Вони ж викликали ураження ротової порожнини. Ці ж результати досліджень

дозволили визначити, що оксид графену є безпечним для використання у стоматології. Графен є антибактеріальним. Такого висновку дійшли китайські спеціалісти Інституту стоматології та Шанхайського університету Цзяо Тун. Графен вбиває бактерії, які провокують захворювання ясен та зубів. Науковці на чолі з доктором медицини Жишенг Танг провели дослідження про вплив сполуки оксиду графену на бактерії, які є збудниками карієсу. У ході дослідження спостерігали, як графен впливає на три види штамів бактерій ротової порожнини. Матеріал зруйнував стінки бактерій та знищив їх, навіть ті, в яких була вироблена стійкість до антибіотиків. Допускають можливість того, що графен стане альтернативою сучасним антибактеріальним засобам. Він може бути використаний у складі інших матеріалів, що застосовуються у стоматології. Проте з цього матеріалу, до складу якого буде входити оксид графену, зможе негативно впливати на присутність у ротовій порожнині патогенних мікроорганізмів.

Графен може використовуватись для створення фітнес-трекерів, які слідкують за діяльністю нервової системи. Особливості графену дозволять створити нові датчики для біомедицинських досліджень. Так буде набагато легше проводити аналіз тканин чи доставляти ліки у необхідну частину.

Наприкінці березня 2016 року був винайдений прилад для контролю рівня цукру у крові. Над його створенням працювали корейські дослідники. Щоб використати прилад, потрібно його прикріпити до шкіри. Якщо буде запущено масове виробництво таких приладів, їх зможуть використовувати люди, яким потрібно перевіряти рівень цукру у крові щоденно. Створення такого електрохімічного приладу дозволить полегшити щоденний забір крові і при певних показниках, зможе робити ін'єкції. На чолі групи винахідників став професор Кім Де Хен, який працює у Школі хімічної та біоінженерії Сеульського Національного університету. В основі створеного пристрою є поєднання графенового електронного датчику та голок мікроскопічних розмірів. Коли пристрій прикріплюється до шкіри, відбувається аналіз рівня цукру, вологості, температури тіла, рівня кислотності людського поту. Передбачається передача

отриманих даних на мобільний пристрій. Для тестування пристрою був проведений дослід: пристрій був закріплений на добу до щиколоток. Зібрані результати у такий спосіб були однаковими із результатами, які були отримані під час стандартної процедури. Вчені передбачають використовувати графен і в інших медичних пристроях.

9.6.7.Промисловість

Для того, щоб був створений оксид графену, потрібно поверхню з графену вкрити киснем. Така форма графену може використовуватись у хімічній, фармацевтичній та електронній промисловості. Розпилення цього типу речовини забезпечить створення нержавіючого покриття, для якого буде характерна підвищена міцність. Оксид графену може бути використаний для фарбування різних поверхонь, наприклад скла, метала, цегли. Проведення хімічної обробки дозволить матеріалу отримати такі властивості як термічна та хімічна стабільність. А механічні властивості будуть наближені до графену. Багатошарові плівки, утворені з оксиду графену є вакуумнощільними в сухих умовах. Проте коли на них діє вода чи пара, вони виступають як молекулярне сито. Вони пропускають молекули, менші за певні розміри. Це робить можливим зробити певні висновки для очищення води. Властивості є контрастними через обумовленість структури плівок оксиду графену. Вони складаються з великої кількості незначних згустків, накладених один на одного у випадковій черзі. Між цими згустками є нанорозмірні капіляри. Молекули води розміщуються у цих нанокapілярах, пропускають атоми та молекули невеликого розміру. Можна зробити графенові плівки сильнішими у механічному плані, закривши нанокapіляри за допомогою звичайної хімічної обробки. Це зробить плівку захищеною від проникнення усіх газів, хімікатів та рідин. Компанії — виробники цікавляться властивостями графенових фарб. Вчені вважають, що графенова фарба може стати у майбутньому революційним продуктом для промисловості. Вона може захищати поверхню від різних кліматичних умов, дії агресивних хімічних речовин, а також буде

захищати від повітря. Графенова фарба може бути нанесена на будь-який матеріал, незалежно від його походження.

9.6.8.Військово-промисловий комплекс

Використання графену дозволить створити більш вдосконаленні куленепробивні жилети. Проведенні дослідження продемонстрували, що графен проявляє кращі показники, ніж тканина, яка була використана для створення куленепробивних жилетів. Графен підходить для виготовлення бронежилетів завдяки своїй міцності та легкості. Для дослідження стійкості таких виробів провели балістичний тест. Золоті нитки були нагріті за допомогою лазерного імпульсу. Коли вони випаровуються, імітується дія порошу. Відбувається запуск кулі зі скла мікронного розміру в листи графену, кількістю від 10 до 100. При цьому це потрібно зробити при швидкості 3000 метрів в секунду. Графенові листи розсіюють кінетичну енергію. В місці удару кулі вони витягуються у конусоподібній формі, після цього радіально тріскаються ззовні. Графен здатен витримувати у 10 разів більше кінетичної енергії, ніж це могла б зробити сталь. Поширення звукових хвиль у графені відбувається у три рази швидше, ніж у сталі. Графен також здатен швидше поглинати та розсіювати енергію.

9.7.Небезпека графену

Дослідники Каліфорнійського університету виявили, що у матеріалу є певні небезпечні властивості. Він може негативно впливати на навколишнє середовище та на здоров'я людини. При потраплянні речовини у ґрунтові води, його гексагональна структура починає руйнуватись. Мікрочастки втрачають стабільність. Проте значної шкоди нанести не можуть. Забруднення графеном стічних вод може мати негативні ознаки, зважаючи на їх невелику жорсткість. Матеріал проявляє токсичні властивості через те, що гострі виступи нано-часток матеріалу можуть розривати мембрани клітин живих організмів.

9.8.Висновки

Графен є новітнім матеріалом і має багато універсальних властивостей, що дає йому багато переваг над іншими традиційними матеріалами у різних галузях промисловості. Завдяки графену можна вдосконалювати сучасні прилади для досліджень, наприклад, можливе його використання у електронних мікроскопах чи спектроскопах. Можливе також поєднання графену з іншими матеріалами без зміни властивостей графену, наприклад, при нанесенні графену на верхній одяг створюється надлегке та надміцне покриття, що робить одяг міцнішим без задіяння більш важких матеріалів, що зробило б одяг важким та незручним.

Наразі проводиться багато досліджень цього матеріалу, тож найближчим часом очікуються великі відкриття нових можливостей використання графену.

Контрольні питання

1. Графен – одна з алотропних Яку з форм вуглецю являє собою графен?
2. Яка структура атомів вуглецю спостерігається в графені?
3. На що схожий графен за своєю будовою?
4. Яка міжатомна відстань у атомів вуглецю графену?
5. Який потенціал використання графену у сучасному світі?
6. Якою особливістю володіє графен?
7. Який закон дисперсії має його зонна структура?
8. Якими рівняннями описуються елементарні збудження в графені?
9. Чи аналогічні ці рівняння аналогічними рівнянню Дірака?
10. Що і як змінює дефект на поверхні графену?
11. Що дозволило досягти визначення дефектних центрів на вуглецевої поверхні?
12. За допомогою розроблених яких маркерів це дає можливість вивчити реакційну здатність графенових шарів?
13. Скільки реакційних центрів може перебувати на одному квадратному мікрометрі поверхні перерізу графену?
14. Як вони при цьому розташовані?

15. Хаотичною, чи цілком упорядкованою є їх структура?
16. В чому полягає найкласичніший спосіб отримання графену?
17. Хто його винахідник?
18. Кому уперше у світі вдалося відокремити атомарний шар від кристала графіту?
19. До чого призводить зменшення довжини каналу транзистора
20. Хто вперше запропонував так званий балістичний транзистор на базі графену?
21. Які перспективи відкриває графен у створенні транзисторів й інших напівпровідникових приладів з дуже малими габаритами (порядку декількох нанометрів)?
22. Чому підвищується енергоефективність транзистора?
23. Чим за своїми електронними властивостями графен відрізняється від тривимірного графіту?
24. Чи можна його охарактеризувати як напівметал, або ж як надпровідник із нульовою шириною забороненої зони?
25. Чи має теоретично графен нульову густину станів в точках Дірака, які відповідають рівню Фермі при нульовій температурі?
26. З якою метою у графен додають контрольовані домішки?
27. Чи чутливий графен до інфрачервоного випромінювання?
28. Чим пояснюються незвичайні оптичні властивості графену?
29. Яку швидкодію мають створені фірмою ІВМ польові транзистори на основі графену?
30. Чи може та яким чином графен бути використаний для космічних досліджень?
31. Як може бути використаний графен в оптоелектроніці?
32. Як може використовуватись графен для очищення води?
33. Як може використовуватись графен для автомобілебудування?
34. Яку роль можуть відіграти графенові акумулятори для розвитку екологічного виду транспорту?
35. Чи може бути оксид графену застосований для відновлення кісткової тканини?

36. Які перспективи можуть бути у використанні графену в медицині?
37. Які перспективи можуть бути у використанні графену в промисловості?
38. Які перспективи можуть бути у використанні графену у військово-промисловому комплексі?
39. У скільки разів більше кінетичної енергії здатен витримувати графен, ніж це могла б зробити сталь?
40. Чому графен проявляє токсичні властивості?

10. ОСОБЛИВОСТІ ФЕРОМАГНІТНИХ 2D МАТЕРІАЛІВ НА ПРИКЛАДІ CrI₃ (ОБ'ЄМНИЙ ТРИЙОДИД ХРОМУ CrI₃)

10.1. Вступ

Двовимірні (2D) матеріали викликали великий інтерес із теоретичного та експериментального боку через їх унікальні електронні та оптоелектронні властивості [100, 101]. Найбільш відомим 2D матеріалом є графен. Він складається з шести атомів вуглецю в сотій решітці та виявляє напівметалічні властивості із нульовою шириною забороненої зони. Рухливість його носіїв зафіксована на рівні $\sim 105 \text{ cm}^2 \text{ V-1s-1}$ [102]. Хімічне збагачення графену сторонніми атомами або утворення одновимірних структур шляхом відлущування дозволяє йому набутися ряду специфічних електронних та магнітних властивостей [103-105]. Іноді у поєднанні з іншими 2D матеріалами графен утворює Ван-дер Ваальсові (В-д-В) гетероструктури [106], що мають більш складні фізичні властивості.

Іншими перспективними 2D матеріалами є напівпровідниковий чорний фосфор [108], діхалькогеніди перехідних металів [109-111] та ізолюючий гексагональний нітрид бору [112]. Проте жоден з них не виявляє власного магнетизму, що обмежує їх застосування в сучасній техніці, особливо у спінтроніці [114]. Теоретично передбачено, що більшість 2D матеріалів немагнітні, оскільки теплові коливання при кінцевій температурі порушують спонтанну симетрію [115]. Однак, за останніми дослідженнями, композитний одношаровий Cr₂Ge₂Te₆ є феромагнітним, що незалежно від обставин [116]. Cr₂Ge₂Te₆ передбачає нові перспективи для розвитку феромагнетизму в далекому полі Ізінга в атомно-тонких 2D-матеріалах. Завдяки тому, що в них утворюється власна магнітна структура внаслідок зменшення симетрії кристалів [117].

Зовсім недавно також був досліджений інший феромагнітний напівпровідниковий трийодид хрому (CrI₃) [118]. Особливий інтерес цей матеріал представляє через високу температуру Кюрі в моношарі [119]. При легуванні додатковими носіями спостерігаються магнітні властивості за кімнатної температури в CrI₃ через його вузьку структуру забороненої зони [120-122]. Як

експериментальні, так і теоретичні дослідження показують, що моношар CrI_3 є феромагнітним напівпровідником [117, 123]. При збільшенні кількості шарів у кожному з них зберігається феромагнітний порядок, але антиферомагнітне зв'язування переважає у різних шарах [107]. Більше того, феромагнітний та антиферомагнітний стан можна вмикати та вимикати, змінюючи напругу, прикладену ззовні [117]. [

Коли CrI_3 утворює гетероструктури з іншими 2D-матеріалами, такими як графен, він також виявляє деякі топологічні ізолюючі властивості [124]. Всі ці властивості виявляються тому, що CrI_3 є феромагнітним напівпровідником із рівноважною сталою ґратки.

10.1.1. Особливості виготовлення CrI_3

Двовимірні (2D) магнітні матеріали шукали протягом тривалого часу, оскільки вважалося, що вони є ідеальними платформами для дослідження спінових феноменів, що виникають при зменшених розмірах, і демонструють потенційне застосування в оптоелектроніці та спітроніці [126, 127]. Теорема Мерміна-Вагнера говорить, що далекобійний магнітний порядок у двовимірних системах без анізотропії, термодинамічно нестійкий при кінцевих температурах внаслідок посилення теплових коливань [128].

Вводячи магнітну анізотропію, навпаки, двовимірний магнетизм може існувати в ряді шаруватих ван-дер-ваальсових (vdW) матеріалів, наприклад, халькогенідах перехідних металів та галогенідах [129–131]. Серед них одно- та двошаровий триїодид хрому (CrI_3) нещодавно був підтверджений внутрішньшаровим феромагнетизмом (FM) та міжшаровим антиферромагнетизмом (AFM) [132, 133]. ФМ в одношаровому CrI_3 , в основному, пояснюється взаємообміном взаємодії між сусідніми атомами Cr, опосередкованими їх мостиковими атомами I [35]. Він демонструє температуру Кюрі 45 K, дещо нижчу, ніж температура об'ємного аналога (61 K) [132]. Легка вісь намагнічування знаходиться поза площиною з енергією анізотропії близько 0,50–0,69 меВ / Cr за результатами щільності розрахунки теорії функціоналу (DFT) [135, 136].

Магнітний тунельний перехід, що складається з чотиришарового CrI_3 , затиснутого двома шарами графена, оскільки електроди виконують дуже суттєву зміну магнітоопору [137], демонструючи переваги шаруватих матеріалів vdW для виготовлення вдосконалених спінтронічних пристроїв [137–140]. Окрім CrI_3 , інші шаруваті матеріали, такі як $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, CrCl_3 , CrBr_3 , Fe_3GeTe_2 та FePS_3 , вже були отримані та перевірені з великими магнітними порядками [141–146].

Хоча механічне відлущування є основним методом приготування високоякісних 2D-магнітних матеріалів із зменшеними дефектами конструкції, розмір пластівців зазвичай обмежується в діапазоні мікрометрів. Хімічне осадження парів також застосовувалось для росту монокристалічних нанопластин з різних шаруватих магнітних матеріалів [147].

Як техніка росту дозрілих плівок, молекулярно-променева епітаксія (MBE) широко використовувалася у фундаментальних дослідженнях та промисловості для отримання високоякісних плівок та гетероструктур із структурною керованістю на атомному рівні.

Скануюча тунельна мікроскопія (STM) була добре застосована при дослідженні на місці локальних структурних та магнітних властивостей 2D-магнітних матеріалів, приготованих MBE, на атомному рівні [148, 149]. Подальші експериментальні деталі були описані в роботі [125]. Наприклад - в роботі [125] CrI_3 на Au (1 1 1) і графітовій підкладці, відповідно, використовуючи MBE в надвисокому вакуумі. Геометрію поверхні епітаксійного CrI_3 було виявлено з атомною роздільною здатністю за допомогою STM. Згідно з нашими вимірами STM та розрахунками DFT, було виявлено, що розподіл незайнятого стану концентрується на трикратному Cr у сотові центри, тоді як окуповані ділянки, в основному, розташовані навколо місць Cr - Cr . Крім того, було також успішно підготовано одношаровий діодид хрому (CrI_2) після часткового видалення атомів йоду з CrI_3 при підвищених температурах.

Ці острівці в широкомасштабному STM-зображенні одношарового CrI_3 на поверхні Au (1 1 1) із субмоношаровим покриттям CrI_3 спочатку зароджуються на східчастих краях Au (1

1 1). Їх розміри коливаються від декількох десятків нм до 100 нм неправильної або приблизно круглої форми. При субмоношаровому покритті ділянки без CrI_3 покриваються шаром йоду. Також були підготовлені зразки, повністю покриті моношаром CrI_3 .

XPS-спектри покриття моношару вказують на співвідношення Cr : I , близьке до 1: 4,4, вказуючи на існування буферного шару йоду між CrI_3 і Au (1 1 1). Очевидна висота одношарових острівців CrI_3 становить близько 6,8 Å, що відповідає товщині зразків, приготовлених механічним відшаруванням (7 Å) [132]. На збільшеному зображенні з'являється гексагональна надбудова із коливанням висоти близько 30 мк, що накладається на періодичну атомну структуру CrI_3 .

Зображення перетворення Фур'є містить три набори шестикутних візерунків із закритими атомами йоду найвищого шару в решітці Браве CrI_3 та надбудові відповідно. Надбудова демонструє періодичність 2,93 нм, 4,26 рази константа решітки CrI_3 (6,867 Å) [151] та 18,6 обертається щодо решітки CrI_3 . Взаємозв'язок між суперклітинкою та примітивною решіткою CrI_3 можна описати як на деяких острівцях, існує більше одного домену такої «пунктирної» надбудови розділеної межею домену. Ці два домени обертаються між собою. Однак вся ґратка CrI_3 неперервна на кордонах доменів.

Яскраві виступи мають майже щільно упаковану гексагональну решітку, що відповідає окремим атомам I із самого верхнього шару. Однак вони розташовані не рівномірно, що призводить до однозначної особливості тримера I у формі трикутника, в якому три атоми I трохи згруповані між собою. Тримери I утворюють більшу гексагональну решітку з періодичністю 6,95 Å, що узгоджується з константою ґратки шару CrI_3 [136,151]. Враховуючи трикратну константу симетрії та решітки, можна зробити висновок, що ці яскраві крапки є атомами I , і три з них у кожному тримері оточують сотовий центр шару Cr знизу.

Окрім описаної вище домінуючої пунктирної фази, на Au спостерігались також незначні надбудови одношарового CrI_3 (1 1 1). Три різні фази співіснують: пунктирна фаза, смугаста фаза та

первісна фаза. Слід звернути увагу, що всі вони мають функцію тримерів I. У первістному шарі CrI_3 не існує жодної надбудови, тоді як прямокутний суперелемент (1,83 нм 1,88 нм) з основними векторами записаний так, як показано в смугастій фазі, що містить ~ 8 примітивних клітин.

Нова смугаста фаза (смугаста фаза типу II) виникає після відпаду при 433 К протягом 30 хв. Фаза типу II демонструє ще більший паралелограмний суперелемент (3,83 нм 2,32 нм) із базовим вектором, який містить приблизно 21 примітивну клітину.

Постійне нагрівання зразків при ще більш високих температурах (> 423 К) може частково розкласти CrI_3 , утворюючи одношаровий діодид хрому (CrI_2), який раніше прогнозували.

Порядок АФМ і з конусом Дірака типу II [129]. Це показує зигзагоподібну фазу CrI_2 разом із пунктирною фазою. Цю зигзагоподібну фазу також можна отримати вирощуванням зразка при високій температурі 450 К. Очевидна висота зигзагоподібної фази є на 0,34 Å менше, ніж у пунктирної фази. Атоми самого верхнього шару щільно упаковані гексагональною решіткою (константа решітки 4,08 Å) у фазі зигзагу.

Відсутність періодичності 6,867 Å і знакового тримера I не виключає можливості, щоб ця фаза була CrI_3 , але спостережувана константа решітки 4,08 Å цілком відповідає константі CrI_2 , тобто 3,92-3,99 Å [152, 153], зменшена товщина порівняно з CrI_3 також передбачає утворення одношарового CrI_2 (міжшарова відстань, 6,77 Å) [152, 153]. В CrI_2 найвищі атоми в двох симетричних напрямках розташовані рівномірно, тоді як атомне розташування в третьому напрямку хвилясте. Це означає, що зигзагоподібна надбудова може походити із невідповідного інтерфейсу CrI_2 / Au (1 1 1).

Якщо додатково відпалити зразок до 456 К, CrI_3 повністю перетворюється на CrI_2 , а потім в упорядкований йодний шар і неупорядковані кластери (можливо залишковий Cr) при 482 К. Йодний адлайер має періодичність 5 Å, що є тією ж, адсорбована йодом поверхня Au (1 1 1) [154].

Одношарові CrI_2 та CrI_3 вирощували на графіті із застосуванням подібних процедур росту (див. деталі

експерименту). Острови мають форму стрічки із видимою висотою 7,5 Å (зсув зразка, 3,3 В). На відміну від зигзагоподібної фази CrI₂ на Au (1 1 1), спостерігалася очевидна смугаста надструктура, яка накладається на гексагональну атомну решітку CrI₂ 3,98 Å. Постійна решітки відповідає константі об'ємного CrI₂ [152,153].

Через інертну графітову поверхню важко отримати надмірне середовище йоду, що має важливе значення для росту CrI₃. Однак для отримання CrI₃ на графіті була використана двоступенева процедура, тобто низькотемпературне спільне осадження з подальшим відпалом при підвищених температурах (див. деталі експерименту). Острів CrI₃ має форму фракталу, тоді як збільшення осадження I та Cr призводить до збільшення розміру домену. Виміряна висота острова становить 7,9 Å (зсув зразка, 4 В), трохи більший за висоту островів CrI₃ (6,8 Å) на Au (1 1 1); це, швидше за все, пов'язано із більшою щільністю станів (DOS) на Au (1 1 1). Подібні характеристики тримерів та константа решітки 6,84 Å також спостерігались на фрактальному острові. На відміну від випадку Au (1 1 1), не спостерігалось надбудови для CrI₃ на графіті, що пояснюється слабшою взаємодією CrI₃-підкладки на графіті.

Ефект підкладки є вирішальним для утворення надструктур в одношаровому CrI₃. Ймовірний механізм формування може стосуватися реконструкції поверхні підкладки, внутрішнього структурного переходу самого CrI₃ або муарового рисунка між CrI₃ та Au. Реконструкція оселедця Au (1 1 1) все ще видна на двошаровому покритті NaCl, покритому Au (1 1 1) [155], однак, наші надбудови CrI₃ зовсім не схожі на звичайні моделі Au (1 1 1). Виключно фаза CrI₃ на HOPG виключає ймовірне пояснення внутрішньою структурою CrI₃ будови зверхрешітки. Тому надбудова - це, швидше за все, результат муарового рисунка.

Дані XPS вказують на наявність буферного шару йоду між CrI₃ та Au (1 1 1), що означає, що рисунок муару обумовлений невідповідністю решітки між CrI₃ та шаром I під ним. Повідомлялося, що йодні надшари на Au (1 1 1) мають різну структуру [154], що може призвести до утворення різної CrI₃ / Au (1 1 1) надбудови, що спостерігається в цій роботі. Тим не менш,

залишається відкритим питання, чи магнітні властивості одношарового CrI_3 модулюються надбудовами.

Також виконано дослідження залежності від зміщення STM-зображення на одношаровому CrI_3 , розкриваючи просторовий розподіл зайнятих і незайнятих DOS поблизу енергії Фермі. Спектр dI/dV , отриманий на пунктирній фазі CrI_3 (при ~ 77 K), показує максимум валентної зони (VBM) та мінімум смуги провідності (CBM) при 0,75 та 0,50 eV відповідно. Виміряна ширина забороненої зони $D = 1,25$ eV узгоджується з попередніми експериментами та розрахунками [134,156]. При $V_s = 1$ V зображення відображає типову функцію тримера, вказуючи на те, що незайнята локальна щільність станів (LDOS) найвищого шару I розподіляється навколо центрів стільникових зв'язків Cr (позначених жовтими трикутниками). Коли V_s перемикається на 1 V, ділянки центрів Cr темніють (темні трикутні отвори, позначені чорними трикутниками), пов'язані з набагато яскравішими навколишніми краями. Така різниця контрасту, яка залежить від зміщення, неодноразово спостерігалася при перемиканні зміщення між 1 та 1 V, демонструючи, що це не є артефактом випадкової зміни електронних станів наконечника.

Важливо, що змодельовані зображення STM як для позитивних, так і для негативних упереджень добре нагадують експеримент. Отримані результати вказують на те, що розподіл незайнятих станів зосереджений навколо центрів стільникових зв'язків Cr, тоді як окуповані участки, в основному, розташовані на містках Cr-Cr. Ця оцінка різних розподілів електронних станів була також підтверджена зображеннями STM, виміряними з невеликими напругами зміщення, тобто $V_s = 0,1$ та $0,1$ V, де воно не показує ознак тримера та темного трикутного отвору.

Деталі гібридизації між атомами Cr і I та станами поблизу рівня Фермі були чітко розкриті розрахунками DFT, що суттєво допомагає в подальшому розумінні механізму магнітної зв'язку в одношаровому CrI_3 . Тут визначено напрямок зв'язку Cr-I як осі x і y , а напрям, перпендикулярний площині Cr-I, як вісь z . Виявлено, що значний перенос заряду відбувається від Cr, наприклад, орбіталей, до областей зв'язку ковалентних σ -зв'язків Cr-I, припускаючи, що Cr, наприклад, орбіталі гібридизуються з

орбіталами I р. Тим часом є три електрони Cr d, що заповнюють стан Cr t2g з паралельною орієнтацією спіна, та які показують локальний магнітний момент 3,28 фунта на кожен атом Cr.

У той час як стани розростання Cr t2g проявляють локальні моменти, валентна зона біля зазору CrI₃, в основному, складається з розширених I pz-орбіталей, а смуга провідності, в основному, зумовлена розростанням Cr-eg та I- рх / ру стану.

Таке розкладання смуги дуже узгоджується із щільністю спінового заряду, де щільність спіну, в основному, становить близько атомів Cr з незначною часткою в rz-станах сусідніх атомів I, тоді як протилежну спінову щільність можна спостерігати для орбіталей I-рх / ру. Цей особливо просторовий розподіл станів валентності та провідності справді спостерігався на зображеннях STM. Оскільки STM є методом вимірювання, чутливим до поверхні, фокусом дослідження було на I тримері верхнього шару.

Стани зони провідності, що виявляються в 1 позитивних зміщеннях, становлять близько I рх / у станів (позначаються червоними стрілками). Ці стани поширюються у напрямку до вакууму та центру стільникового зв'язку Cr, створюючи яскравий та знежирений тример-подібний вигляду на позитивно зміщених зображеннях STM. Що стосується негативно зміщених зображень, стани валентної зони в основному знаходяться на орбіталах I rz (позначені синіми стрілками). Орбіталь I rz вказує на центр двох сусідніх атомів Cr, які сполучені цим атомом I, демонструючи яскравий виступ, що сидить у центрі Cr-Cr.

Електронна структура моношару CrI₃ вказує на механізм суперобміну FM між атомами Cr, з'єднаними двома проміжними атомами I з кутом зв'язку Cr-I-Cr [125]. Катіон Cr³⁺ приймає sp³d²-гібридизацію, де шість орбіталей орієнтуються до кутів октаедрів Cr-I, при цьому 3/2 е заповнюється в кожній орбіталі, а кожна I-р орбіталь заповнюється 5/3 е. Суперобмінна взаємодія включає чотири орбіталі Cr від двох катіонів Cr та чотири орбіталі I рх / у від двох атомів I, що з'єднуються, та які повністю заповнені 38/3 е (6 е від Cr та 20/3 е від I). Такий порядок заповнення пропонує приблизно три канали для віртуального стрибка спінуючих електронів, що знаходяться на ділянках Cr.

Більше того, I pz-орбіталь також відіграє певну роль у посиленні FM-суперобміну, оскільки частина спінінгових електронів переходить на I pz-орбіталь, що може відкрити додатковий обмінний пункт для FM-взаємодії.

10.1.2. Електричні властивості

Електричні властивості були експериментально досліджені в роботі [157]. Атомна структура моношару CrI_3 може бути просто зображена як * супер комірка $1T \text{ SnS}_2$ із вакансією в одну точку атома Sn, дані про дифракцію променів [158] та попередні результати DFT. Як спіно-неполяризовані, так і спіно-поляризовані розрахунки виконуються, щоб отримати огляд основного стану моношару CrI_3 . Результат показує, що феромагнітний (FM) стан є більш сприятливим по енергії, що на 63 меВ нижче, ніж антиферомагнітний (AFM) стан, що вказує на стабільний феромагнетизм температури. Таким чином, власні електронні та магнітні властивості Cr можуть бути представлені FM-станом.

Спін-неполяризована смугова структура показує, що немагнітний CrI_3 - це метал з кількох смуг, що перетинають рівень Фермі. Розглядаючи спіно-поляризацію видно, що вироджені смуги розщеплюються, а це призводить до непрямого енергетичного зазору в 1,124 eV та 2,169 eV для спінінгових (твердих) та спадаючих (тире) електронів відповідно. Встановлено, що спіно-поляризовані електрони в одношаровому CrI_3 проявляють анізотропні транспортні властивості.

Для спінінгових електронів мінімум зони провідності (CBM) та максимум валентної зони (VBM) знаходиться в точці гамми та на лінії від гамми до M; для спінінгових електронів непряма щілина бере початок відповідно з точки M і гамми. Також зазначається, що краї провідності та валентної зони навколо Фермі повністю спіно-поляризовані та ексклюзивно зайняті електронами з однаковою спіновою складовою, що надає типовий напівпровідниковий характер.

Більше того, CBM і VBM спінінгових електронів приєднуються атоми Cr і I, тоді як CBM і VBM спінінгових електронів приєднуються атоми Cr і I атоми відповідно.

Висновок про власну електронну структуру моношару CrI_3 додатково підтверджується розрахунками щільності станів (DOS), де навколо рівня Фермі з'являються різкі піки, складені з гібридних станів, що свідчить про сильно локалізовані стани.

Як результат, електрони обмежені в цих станах, і рухливість носія CrI_3 дуже повільна, отже можна зробити висновок безпосередньо з тих майже плоских смуг навколо рівня Фермі. Таким чином, у деяких гетероструктурах vdW CrI_3 зазвичай використовується як FM-підкладка для генерування спінополаризованих електронів.

Вище було показано, що первісний CrI_3 є феромагнітним напівпровідником із магнітним моментом на атомах Cr 3,106 мкБ. [118, 159] Однак ці 2D-матеріали зазвичай підтримуються підкладкою при проектуванні пристрою. Окрім міжшарової взаємодії, деформація, спричинена невідповідністю решітки та орієнтацією решітки, є найпоширенішим випадком у цих 2D-матеріалах.

При введенні неколінеарної спінової конфігурації з урахуванням ефекту спінового орбітального зв'язку моношар CrI_3 переходить із FM в стан AFM при стисненні [160]. Важливими є нові електронні та магнітні властивості одношарового CrI_3 при двовісному деформуванні з колінеарною спіновою конфігурацією. Повні енергії обчислюються в рамках спінополаризованих розрахунків як для FM, так і для AFM конфігурацій.

Для конфігурації AFM його константа рівноважної решітки трохи більша, ніж у конфігурації FM. Під напруженням стиснення конфігурація FM віддає перевагу значно меншій енергії.

Щоб наочно показати варіацію загальної енергії, можна визначити різницю енергій $\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$ як функцію двовісної деформації, де E_{AFM} та E_{FM} - вільна енергія моношару з конфігурацією AFM та FM відповідно. У певному діапазоні від -10% до 10%, E монотонно зменшується і падає до нуля близько 1,8%, що вказує на можливий перехід від FM до AFM. Взявши за приклад деформацію розтягу 3%, відповідний ΔE дорівнює 64 меВ, що вдвічі більше, ніж розраховане за

коливанням 300 K, що свідчить про стабільні стани AFM при кімнатній температурі.

Коли деформація напруження додатково збільшується, конфігурація AFM стає набагато стабільнішою. Були проведені подальші розрахунки з DFT + U, які зазвичай дають кращий результат для перехідних металів з d-орбіталями [161-162]. Параметри J та U вибираються відповідно 0,7 eV та 2,7 eV, які показали великий успіх у прогнозуванні магнітних анізотропних властивостей у одношаровому CrI₃ [160, 163]. Чітко видно, що, хоча загальна енергія моношару CrI₃ є вищою, ніж у стандартних результатах DFT, відносна тенденція варіацій ΔE , EAFM та EFM однакова. В результаті перехід від стану FM до AFM досягається при застосуванні деформації на розтяг.

В якості прикладу для вивчення електронних властивостей можна взяти як приклад напружений CrI₃ з можливим значенням 4%. Смугова структура AFM CrI₃, показує, що напружений CrI₃ є напівпровідником, що відповідає спіну непрямого зазору з VBM та CBM у точці K та M відповідно. На відміну від стану FM, спин-поляризовані електрони вироджуються в AFM CrI₃, оскільки інверсійна симетрія зберігається.

В результаті спин-поляризовані електрони сильно локалізовані, як видно з майже плоских смуг як близько 1,0, так і 2,0 eV, що розсіюються з енергетичним вікном до 0,5 eV у конфігурації FM. Висока виродженість спин-поляризованих електронів підтверджується і DOS, де спінові та низхідні електрони мають однаковий розподіл із дзеркальною симетрією.

Детальний аналіз показує, що, хоча внесок смугової структури від тих самих атомів, що і FM CrI₃, невироджені смуги в деяких високосиметричних точках K розщеплюються, вказуючи на порушення симетрії орбіталей p_x та p_y в атомах I. Також зазначається, що при застосуванні двовісної деформації магнітний момент на атомах Cr може регулюватися двовісною деформацією.

Коли напруження в площині прикладається від стиснення до області натягу, магнітний момент на атомах Cr збільшується як для конфігурацій FM, так і для AFM. Примітно, що магнітний момент на атомах Cr збільшується з 2,966 мкБ до 3,364 мкБ для

FM CrI₃, коли деформація змінюється від -10% до 10%. Але нахил зміни магнітного моменту набагато менший для випадку АСМ.

На додаток до переходу та модуляції магнітного стану, електронні властивості CrI₃ демонструють цікаву реакцію на зовнішню деформацію. Була показана ширина забороненої зони CrI₃ як для електронів, що розкручуються, так і вниз. На лівій та правій панелях показано модуляцію ширини забороненої зони у стані FM та AFM відповідно. Для маскованого перерізу можна знехтувати змінами зазорів, оскільки магнітний основний стан змінювався.

Очевидно, що стан FM є більш чутливим до двовісної деформації, оскільки нахил модульованої ширини зазору різкіший, ніж у режимі AFM.

У не напруженому корпусі (ліва панель) як спінінгові, так і низхідні електрони відкривають зазор, і це показує характер напівпровідника (HS); при застосуванні двовісного стиснення менше 13% обидві зони зазорів електрона, що розкручується і зменшується, зменшуються. Оскільки ширина забороненої зони у спіну вниз електрона більша, ніж у розширених електронів, при критичному значенні близько 14 %, розрив розподілу стає нульовим, тоді як розривний розрив залишається відкритим з 0,103 eV, надання CrI₃ напівметалу (HM); подальше стискання моношару, як смуги розкручування, так і зниження, CrI₃ стає магнітно-металевим (MM).

Навпаки, коли деформація на розтяг прикладається в розумному діапазоні (права панель), AFM CrI₃ показує релевантну спіну напівпровідникові (SS) символи. Займають як спін-вгору, так і вниз-електрони одна і та ж смуга і ширина зазору падають на повільному нахилі близько 0,015 eV / 1%. Навіть коли CrI₃ розтягується на 10%, він залишається відкритим з великим зазором 1,189 eV, що свідчить про те, що CrI₃ є надійним AFM-SS, коли він знаходиться під напруженням розтягування. Перехід додатково підтверджується базовими розрахунками DFT + U.

Щоб зрозуміти механізм електронно-фазового переходу, зумовленого двовісною деформацією, від MM до HM до HS до SS, досліджено прогнозовану щільність станів (PDOS) CrI₃ при різних деформаціях.

Результат [156] показує, що низькі енергетичні електронні властивості CrI_3 в, основному, пояснюються площинними компонентами d-орбіталей атомів Cr та p-орбіталами атомів I. А орбіталі p_x та p_y атомів I є виродженим, що пояснює вироджені VB у деяких сильно симетричних точках K у FM CrI_3 .

З іншого боку, PDOS атомів Cr набагато вище, ніж у атомів I вище рівня Фермі. Це свідчить про те, що в транспортних властивостях електронів домінують зміни d-орбіталей атомів Cr, тоді як електронні властивості дірок визначаються p_x та p_y орбіталами атомів I. Коли деформація стиснення зростає, PDOS усіх d-орбіталей атомів Cr зміщується вниз з дещо зменшуючим зазором як для спіну, так і для спіна вниз електронів.

Однак орбіталі p_x та p_y атомів I набагато чутливіші до двовісного деформації, p-орбіталі в області провідності та валентності стають гібридизованими, що призводить до закритої щільності. Зокрема, при деформованому стані стиснення -15% усі d і p орбіталі показують піки на рівні Фермі; коли деформація стиснення зменшується до -14%, лише піорбіталі спінінгових електронів займають рівень Фермі, що призводить до переходу ММ-НМ.

Для розтягнутого CrI_3 з деформацією розтягу 10% піки PDOS від орбіталі p_x з атомів I посилюються, а область провідності вносять два атоми Cr з дзеркальною симетрією. Коли деформація стиснення зменшується від -15% до -10%, спінова щільність, представлена ізоповерхною, незначно зростає, що добре узгоджується з модуляцією магнітного моменту. Показано, що електронні та магнітні властивості одношарового CrI_3 можуть ефективно регулюватися двовісною деформацією, в якій домінують dx_y , dy_z , dz^2 та dx_z орбіталі атомів Cr та p_x та p_y орбіталі.

10.1.3. Оптичні властивості

Об'ємний триїодид хрому (CrI_3) здавна відомий як шаруватий феромагніт Ван-дер-Ваальса [164]. Однак його моношарова форма була нещодавно виділена та підтверджена як справді двовимірний (2D) феромагнетик [165], що забезпечує нову

платформу для дослідження взаємодій світло-речовини та магнітооптичних явищ в атомально тонкій межі.

Було повідомлено про спонтанну циркулярно поляризовану фотолюмінесценцію в моношарі CrI_3 при лінійно поляризованому збудженні, а спіральність визначається напрямком намагніченості моношару. На противагу цьому, двошарова фотолюмінесценція CrI_3 демонструє зникаючу циркулярну поляризацію, підтримуючи нещодавно розкритий аномальний антиферомагнітний прошарковий зв'язок у двошарах CrI_3 [165]. На відміну від екситонів Ванніє – Мотта, які домінують над оптичною реакцією у добре відомих 2D-ван-дер-ваальсових напівпровідниках, вимірювання поглинання та залежності шару фотолюмінесценції виявляють важливість переходів поля-ліганду та переносу заряду в оптоелектронну реакцію атомарно тонкого CrI_3 .

Фотолюмінесценція пов'язана із забороненим за парністю $d - d$ переходом, характерним для комплексів Cr^{3+} , який демонструє велику ширину лінії завдяки сильному вібронному зчепленню та незалежній від товщини енергії піку через локалізовану молекулярну орбітальну природу.

Шаруваті матеріали Ван дер Ваальса обіцяють захоплюючі можливості для вивчення взаємодій речовини світла та речовини в межі 2D. Наприклад, одношарові напівпровідникові діхалькогеніди перехідних металів (наприклад, WSe_2) забезпечують зв'язок між спіральністю світла та ступенем свободи долини [166]. На сьогоднішній день у всіх неметалевих 2D-матеріалах було встановлено, що міцно зв'язані екситони Ванніє – Мотта домінують у власній оптичній реакції [167], і спостерігається швидкий прогрес у вивченні 2D-екситонних взаємодій, динаміки та фізики спіна / долини [167, 168]. Однак жоден з цих 2D матеріалів не має магнітного порядку далекого діапазону.

Одношаровий напівпровідник або ізолятор із власним магнетизмом дозволить вивчати нові фотофізичні явища та взаємодію з основним магнітним порядком, можливо, залучаючи фізику, несумісну з екситонною картиною Ванніє-Мотта.

З іншого боку, дослідження феромагнетизму в неметалевих сипучих матеріалах має давню історію. Ранні дослідження вивчали власне феромагнітне впорядкування різноманітних ізолюючих та напівпровідникових матеріалів, включаючи, наприклад, ферити та ферроспінелі, тригаліди Cr [169], халькогеніди Eu [170] та шпінелі Cr [171]. Пізніше, з введенням магнітних легуючих речовин у немагнітні напівпровідники II – VI та III – V, розбавлені магнітні напівпровідники привернули широку увагу, що підсилювалось відкриттям феромагнетизму в InAs, легуваних Mn [172] та GaAs [164] у 1990-х рр. [172]. Оптичні експерименти призвели до глибокого розуміння електронної структури, динаміки намагніченості та взаємодії між магнетизмом та світлом [170, 174–176]. Хоча захоплююча фізика квантових структур розведених магнітних напівпровідників спонукала дослідження спінтроніки протягом останніх кількох десятиліть [177], існує порівняльна відсутність неметалевих нанорозмірних матеріалів, що приймають власний магнетизм.

Нещодавно кілька ван-дер-ваальсових магнітних ізоляторів з'явилися як перспективна платформа для вивчення взаємодії світла та речовини в межах моношару [165,178,179]. Зокрема, дослідження магнітооптичного ефекту Керра [165] виявило 2D феромагнетизм у моношарі CrI_3 . Історично було виявлено, що об'ємні тригалогеніди хрому поведуться як ізолятори Мотта з оптичною реакцією, регульованою переходами поля ліганда та переносу заряду [174,180-183], які є сильно локалізованими фотозбудженнями між молекулярними орбіталями.

Отже, атомарно тонкі тригалогеніди хрому можуть створити нову платформу, з якої можна вивчати 2D оптичну фізику під впливом власного магнітного впорядкування поза екситонною картиною. У роботі [184] розкриваються переходи лігандового поля, визначені намагніченістю, у 2D феромагнітному CrI_3 за допомогою магнітофотолюмінесценції та відбивної спектроскопії.

В роботі [186] був підготований одношаровий CrI_3 на сапфірових підкладках шляхом механічного відшарування сипучих кристалів. Для експериментів з ФЛ збуджувалась лінійно поляризованим лазером при 1,96 eV та був проведений

аналіз циркулярно поляризовані компоненти ФЛ. Всі вимірювання проводились під нормальним збудженням та збиранням. Спочатку було виміряно моношар CrI_3 ФЛ при 75 К, вище температури Кюрі (ТС) 45 К [165], не застосовуючи магнітного поля. Існує одна особливість широкого випромінювання з центром $\sim 1,1$ еВ з повною шириною на половині максимуму близько 180 меВ. Не спостерігалось жодних інших характеристик ФЛ при більш високій енергії. Червоний та синій спектри відповідають $\sigma +$ та $\sigma -$ циркулярно поляризований ФЛ відповідно. Ці два компоненти неможливо розрізнити, що узгоджується з відсутністю магнітного порядку над ТС.

Примітно, що при охолодженні до 15 К (значно нижче ТС) за відсутності магнітного поля спостерігається, що $\sigma +$ і $\sigma -$ ФЛ розходяться за інтенсивністю, причому $\sigma +$ набагато яскравіше, ніж $\sigma -$. Визначення ФЛ $\sigma \pm 0,45$. Оскільки лінійно поляризоване збудження робить не порушувану зворотну у часі симетрію системи,

Ці кругові випромінювання демонструють появу спонтанного магнітного впорядкування поза площиною в моношарі CrI_3 . Поки пік трохи звужується ($\sim 10\%$) при охолодженні від 75 К до 15 К, його положення не змінюється. Будь-яке розбиття енергії між двома поляризаціями менше ~ 1 меВ і нерозв'язне. Початок скінченного ρ при 45 К узгоджується з ТС для моношару [165].

Було досліджено ефект застосованого позаплоскового магнітного поля. Якщо поле потім опустити до 0 Тл, спектри залишаться незмінними. Коли застосовується протилежне поле, $-0,5$ Тл, намагніченість знову обертається назад і ФЛ повертається у вихідний стан із сильнішим $\sigma +$ компонентом, ніж $\sigma -$. Цей стан, у свою чергу, зберігається, коли поле повертається до нуля. Додаткові дані, що демонструють таку поведінку для моношару на підкладці SiO_2 / Si . Було показано ρ за цикл магнітного поля, де спостерігається петля гістерезису є явною ознакою феромагнітної поведінки. Поляризація насичення становить $\pm 0,5$, а примусове поле ~ 55 мТл. Обидві компоненти кругової поляризації демонструють лінійну енергетичну залежність, що призводить до енергонезалежного ρ .

Залежні від поля вимірювання однозначно демонструють, що спіральність CrI_3 ФЛ визначається його магнітним упорядкуванням, і, отже, вимірювання спіральності ФЛ може бути використано як простий зонд його магнітних фаз.

Помітна сильна циркулярно поляризовану ФЛ при ± 1 Т, що узгоджується з повною спіновою поляризацією у двошаровому CrI_3 при таких високих полях. На відміну від моношару, в нульовому полі не спостерігається сітчастої кругової поляризації, що передбачає зникнення сіткової позамагнітної намагніченості. Поляризація ρ незначна між $\pm 0,65$ Т і різко стрибає до значення $-0,5$ вище $0,65$ Т і $+0,5$ нижче $-0,65$ Т. Ця поляризація ФЛ, яка залежить від магнітного поля, утворює близьку паралель до магнітооптичного відгуку ефекту Керра, який також зникає в тому ж діапазоні поля. Узгодженість результатів для цих двох різних експериментальних зондів підсилює інтерпретацію того, що при низьких полях двошаровий CrI_3 складається з двох феромагнітних моношарів, які антиферромагнітно пов'язані.

Яке походження люмінесценції в атомарно тонкому CrI_3 ? У добре вивчених двовимірних напівпровідниках, таких як WSe_2 , фотовідгук може бути описаний переходами в діапазон із сильними екситонічними ефектами. В оптичному спектрі домінують щільно зв'язані екситони Ваньє – Мотта [167].

Однак у CrI_3 3d-електрони набагато просторіше локалізовані, а отже, щоб зрозуміти оптичну реакцію більш підходить молекулярно-орбітальний підхід. Насправді, теорія поля лігандів, яка передбачає внутрішньоатомні $d - d$ переходи та переходи з переходом заряду з більшою енергією в комплексах метал – ліганд [185], раніше використовувалась для інтерпретації оптичних спектрів об'ємних галогенідів перехідних металів [166-169]. Хоча попередні дослідження були зосереджені на поглинанні / відбитті в CrCl_3 та CrBr_3 , є мало повідомлень про оптичні властивості CrI_3 [164,167, 180] і жодне не вивчало ФЛ. Крім того, усі попередні роботи були обмежені об'ємними кристалами, що містять тисячі шарів.

Спочатку було повторено, що інтенсивність моношару ФЛ є лінійною за потужністю збудження. Взятє разом із тісним зв'язком між спіральністю ФЛ та залежними від шару магнітними

фазами, це виключає можливість того, що домінуючий ФЛ внесок від пов'язаних з дефектами екситонів, які прагнуть до насичення при вищій інтенсивності збудження і часто спостерігаються в низькоенергетичних спектрах ФЛ інших 2D напівпровідників. Розслідування ширше електронної реакції, дозволило виміряти диференціальну відбивну здатність моношару CrI_3 на сапфірі, яка пропорційна його поглинанню [186]. Існує слабкий пік поблизу 1,5 еВ, а також сильніші характеристики близько 2 еВ і 2,7 еВ. Використовуючи структуру ліганда-поля, може бути віднесено пік 2,7 еВ, а також найсильніші два піки поблизу 2 еВ до переходів ліпонд-металу (LMCT), дозволених до дипольного переходу між 5p-орбітальями йоду та Cr^{3+} 3d-орбіталі. Перехід на 1,5 еВ раніше не надто обговорювався в літературі. В результаті приблизної октаедричної симетрії йодних лігандів навколо кожної ділянки Cr^{3+} , конфігурація d3 в ізолюваному Cr^{3+} розпадається на основний стан $4A_2$ та збуджені стани $4T_2$ та $4T_1$ t_{2g} та, наприклад, орбіталей у CrI_3 . Було призначено пік 1,5 еВ найнижчому енергетичному переходу між цими рівнями, від $4A_2$ до $4T_2$. Незважаючи на те, що заборонено електричним диполем за правилом вибору паритету Лапорта, d – d переходи можуть стати слабодозволеними, змішуючись із станами непарної парності, такими як продуковані фононами 26. Крім того, тригональне поле атомів Cr найближчого сусіда усуває локальну інверсійну симетрію кожної ділянки Cr, забезпечуючи статичне поле непарної парності, щоб дозволити d – d переходи. Поглинання переходу $4T_2$ становить близько 0,7% для моношару CrI_3 , що на порядок нижче, ніж поглинання для екситонних резонансів A та B в одношарових напівпровідних діхалкогенідах перехідних металів [187], таких як MoS_2 . Слабке поглинання підкреслює слабо допустимий парно-заборонений характер переходу d – d.

Призначення характеристик відбиття узгоджується із результатами попередніх експериментів та нещодавніми розрахунками [188, 189] для об'ємних CrCl_3 та CrBr_3 . Тоді зв'язок між оптичними спектрами тригалогенідів Cr стає зрозумілим. Великий енергетичний зсув двох піків високої енергії між

різними видами лігандів підтверджує їх походження з переносом заряду. З іншого боку, переходи $d-d$ демонструють слабку залежність від ліганду. Цікаво, що з огляду на зменшення напруженості лігандного поля $I-$ у CrI_3 , очікується, що найнижчий перехід LMCT перекриватиме найвищий $d-d$ перехід (Від 4A2 до 4T1). Це свідчить про те, що початком низькоенергетичного плеча при 1,8 еВ є поглинання до рівня 4T1, посилене його енергетичною близькістю до сильних переходів заряду заряду поблизу 2 еВ. Таким чином, цілком ймовірно, що як LMCT, так і $d-d$ переходи відіграють роль у нещодавно спостережуваній магнітооптичній реакції Керра [165] біля 2 еВ у малошаровому CrI_3 .

Початок розуміння походження ФЛ полягає в атомарно тонкому CrI_3 . Чітка кореляція між сполуками трьох тригалогенідів Cr з енергіями найнижчого піку поглинання та ФЛ мається на увазі, що одношаровий CrI_3 ФЛ виникає внаслідок переходу 4T2 в 4A2 $d-d$. Зміщення стокса в ~ 400 меВ між піком відбиття ФЛ та 1,5 еВ є наслідком принципу Франка-Кондона та сильної електронно-граткової зв'язку 26. Вилучена $\sim 1,3$ еВ 4T2 енергія нульового фону також узгоджується з передбачуваним розщепленням поля ліганда 1,2 еВ, визначеним із кутового перекриття зв'язків Cr – I σ і π . Широка ширина лінії ФЛ є ознакою $d-d$ люмінесценції, розширеної вібронами режимами, характерною для іонів перехідних металів у твердих тілах [125]. Це сильне віброначне зміщення виключає утворення чітко розрізнених бічних смуг фононів у спектрах [190]. Крім того, залежне від шару дослідження демонструє, що пікова енергія ФЛ не залежить від товщини CrI_3 , підкреслюючи локалізований характер збудження поля ліганда. Оскільки $d-d$ -перехід заборонений за парністю, спостерігається інтенсивність ФЛ буде залежати від джерел порушення локальної симетрії, наприклад, від непарних фононів та тригональних спотворень, а також від взаємодії зі збудженими станами та спин-орбітою зчеплення. Визначення сили цих взаємодій буде важливим для розуміння відносної інтенсивності сполук ФЛ, що спостерігаються у феромагнітному CrI_3 . Також зауважимо, що інтенсивність ФЛ на шар (тобто нормована за кількістю шарів) зростає із збільшенням

товщини, припускаючи, що на процеси релаксації $d - d$ впливають міжшарові або підкладкові взаємодії.

Вищезазначені вимірювання встановлюють виразність сильно локалізованих оптичних збуджень в атомно-тонкому CrI_3 . Поки необхідні вимірювання для підтвердження його електричних властивостей, одно- та кількшаровий CrI_3 , ймовірно, буде хорошим ізолятором, судячи з локалізованого оптичного відгуку та великого об'ємного опору [191]. Спіральність люмінесценції лігандового поля демонструє чіткі підписи основного магнітного порядку, що свідчить про те, що оптичні спектри слугуватимуть важливим зондом магнітного порядку в атомально тонкому CrI_3 . Ці результати розширюють можливий діапазон взаємодій світло-речовини у 2D-матеріалах та відкривають нові можливості для вивчення та управління спектрами лігандового поля в 2D-межі за наявності магнітного впорядкування. Подальші магнітооптичні дослідження товщини та поляризаційної залежності переходів заряду заряду і поля ліганда можуть пролити світло на природу взаємодії внутрішньшарового та міжшарового обміну. Окрім цього, робота представляє цікаві можливості використання CrI_3 як атомально тонкого магнітного ізолятора у гетероструктурах Ван дер Ваальса. Доповнюючи популярний немагнітний шаруватий ізолятор гексагональним нітридом бору, 2D CrI_3 буде служити підкладкою, міжфазним шаром і тунельним бар'єром для інженерних ефектів магнітної близькості, вивчення спінозалежних явищ тунелювання та проектування нових магнітооптоелектронних пристроїв із спонтанним спіральним світлом емісії.

10.2. Висновки

Загалом, 2D CrI_3 може бути успішно синтезований на графіті за допомогою методів молекулярної епітаксії.

Його електронна та магнітна модуляція під дією напружень дозволяє перевести CrI_3 з феромагнітного в антиферомагнітний стан. До того, внаслідок підвищення поверхневих напружень до 15 % матеріал зазнає ряду фазових переходів, що переводить його зі стану металу до напівметалу та напівпровідника.

Ці модуляції електронних та магнітних властивостей викликані зсувом d-орбіталей в атомах Cr та p-орбіталей в атомах I під напруженням. Ця властивість дозволяє настроювати електронні та магнітні властивості моношару CrI₃, що становить великий науковий інтерес до модуляції електронних та магнітних властивостей у феромагнітних напівпровідниках.

Крім того CrI₃ має виразні сильно локалізовані оптичні збудження. До того ж існує імовірність, що CrI₃ може бути хорошим ізолятором судячи з його локалізованого оптичного відгуку та великого об'ємного опору. Також характеристики люмінесценції свідчать про магнітне впорядкування структури, а отже і про її магніто-оптичні характеристики.

CrI₃ показав свою перспективність як феромагнітний 2D матеріал із магнітними і електричними характеристиками, що можуть бути змінені за допомогою просто зовнішнього впливу. Такі його особливості дозволяють говорити про ряд застосувань даного матеріалу в спітроніці, магнітній пам'яті та сучасних технологіях зв'язку загалом.

10.3. Рекоменації

Важливими є подальші магнітооптичні дослідження, що можуть глибше дослідити природу взаємодії внутрішньшарового та міжшарового обміну. Окрім цього, існують цікаві та малодосліджені можливості використання CrI₃ як атомарно тонкого магнітного ізолятора у гетероструктурах Ван дер Ваальса.

Доповнюючи популярний немагнітний шаруватий ізолятор гексагональним нітридом бору, 2D CrI₃ буде служити підкладкою, міжфазним шаром і тунельним бар'єром для інженерних ефектів магнітної близькості, вивчення спінозалежних явищ тунелювання та проектування нових магнітооптоелектронних пристроїв із спонтанним спіральним світлом емісії.

Контрольні питання

1. Чому в неш час двовимірні (2D) матеріали викликали великий інтерес із теоретичного та експериментального боку у дослідників?
2. Що досягається збагаченням графену сторонніми атомами або утворенням одновимірних структур шляхом відлущування?
3. Чому особливий інтерес напівпровідниковий трийодид хрому (CrI_3) представляє через високу температуру Кюрі в моношарі?
4. Чи є моношар CrI_3 феромагнітним напівпровідником?
5. Чому молекулярно-променева епітаксія (MBE) широко використовувалася у фундаментальних дослідженнях та промисловості для отримання високоякісних плівок та гетероструктур із структурною керованістю на атомному рівні?
6. Як пояснити, що всі нові властивості CrI_3 виявляються тому, що він є феромагнітним напівпровідником із рівноважною сталою ґратки?
7. Скільки наборів шестикутних візерунків із закритими атомами містить зображення перетворення Фур'є?
8. При якій температурі можна отримати зигзагоподібну фазу фазу CrI_2 ?
9. Чому CrI_3 утворює гетероструктури з іншими 2D-матеріалами, такими як графен, він також виявляє деякі топологічні ізолюючі властивості?
10. Коли, за яких умов виникає нова смугаста фаза CrI_3 (смугаста фаза типу II)?
11. Як себе проявила скануюча тунельна мікроскопія (STM) при дослідженні на місці локальних структурних та магнітних властивостей 2D-магнітних матеріалів?
12. Що відбувається, якщо додатково відпалити зразок до 456 K?
13. Коли CrI_3 повністю перетворюється на CrI_2 ?
14. Яку роль грає ефект підкладки для утворення надструктур в одношаровому CrI_3 ?
15. На що вказує електронна структура моношару CrI_3 ?

16. В якій роботі були експериментально досліджені електричні властивості CrI_3 ?
17. Чим пояснюються низькі енергетичні електронні властивості CrI_3 ?
18. Чи є первісний CrI_3 феромагнітним напівпровідником?
19. Чим пояснюються низькі енергетичні електронні властивості CrI_3 ?
20. Які перспективи відкривають шаруваті матеріали Ван дер Ваальса?
21. Яким шляхом обчислюються повні енергії для FM і для AFM конфігурацій?
22. Чи показав свою перспективність як феромагнітний 2D матеріал CrI_3 із магнітними і електричними характеристиками?
23. Як можуть бути змінені характеристики CrI_3 за допомогою простого зовнішнього впливу?

11. НАПІВПРОВІДНИК PEDOT:PSS

11.1. Вступ. Загальні відомості

Оскільки, цей напівпровідник використовується в багатьох галузях, було вирішено теоретично дослідити його властивості з метою обговорення та винесення теорії для нових методів дослідження властивостей напівпровідника.

Полі (3,4-етилendioкситіофен) -полі (стиренсульфонат) (на далі PEDOT: PSS) – це органічний напівпровідник, що утворюється за допомогою синтезу водного розчину полі (4-стиренсульфонат) (PSS) та мономером 3,4-етилendioкситіофен (EDOT) або з отриманої суміші розчину персульфата натрія $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ та сульфату заліза $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Історія виникнення цього напівпровідника бере початок в 1977 році, коли Шіракава Х., Луїс Е. та МакДіармід А. шляхом модифікування поліацетилену створили матеріал з провідністю струму як у метала. [191] У 2000 році їм була вручена нобелівська премія з хімії «за відкриття та розвиток провідних полімерів», що в свою чергу, зумовило бурхливий розвиток електро-провідних полімерів (ЕПП) у хімії [192-194]. ЕПП були оголошені новими футуристичними органічними (полімерними) напівпровідниками або провідниками, які широко використовувались як наступне покоління органічних (полімерних) електронних, оптичних та оптоелектронних пристроїв завдяки чудовим оптичним та / або електричним властивостям.

Основною проблемою використання полімерів було те, що вони нестійкі на відкритому повітрі через окислювальну деградацію, а отже їх комерціалізація була неможлива[195]. Було зроблено багато спроб встановити нові ЕПП з хорошою провідністю, високою стабільністю та простотою обробки розчину, щоб їх можна було легко комерціалізувати. Таким чином, було розроблено три основних види ЕПП: поліпірол (PPy), поліанілін (PANi) та політіофен (PTh), що були найбільш стійкими у повітряному середовищі.

Але, з'явилася нова проблема – вони погано розчинялися у водному та в органічних розчинах. Тому, до 1988 року вчені намагалися винайти новий полімер, що мав би стабільну

структуру у водних розчинах. У 1988 році вперше синтезували полімер тіофінового ряду PEDOT, що має низку розчинність майже у всіх розчинах.

Однак, її можливо підвищувати, якщо додати до PEDOT розчинний полімер, який може створювати аніони у своїй структурі. Таким полімером є полістиролсульфат (PSS). Таким чином PEDOT:PSS має усі властивості провідних полімерів та розчиняється у воді. Це може бути критично, якщо необхідно створити полімер у розчиненому чи диспергованому вигляді. Так у 2018 році досліджували використання цього сополімера в літій-іонних батареях [196-198].

11.2. Властивості PEDOT:PSS

11.2.1 Термоелектричні властивості

У 2003 році було знайдено, що PEDOT має безрозмірний показник значення zT (ефективність термоелектричного матеріалу), що вимірюється як

$$ZT = (S^2 T \sigma) / k, \quad (11.1)$$

де σ – електрична провідність, S – коефіцієнт Зеебека, а k – теплопровідність. Відповідно до рівняння (1), максимальний ККД буде досягнутий, якщо матеріал має високу електричну провідність і низьку теплопровідність. За однакової теплопровідності різних зразків для порівняння відносного ККД часто застосовується фактор потужності PF ($PF = \sigma S$). Максимальний ККД термоелектричного матеріалу досягається для даного температурного діапазону, тому термоелектричний матеріал може бути дуже ефективним за низьких температур, але за високих температур його ККД може значно знизитися, і навпаки.

У роботі [199] було продемонстровано, що PEDOT:PSS досягав до 0.42, що знаходиться в безпосередній близькості від кращих комерційних неорганічних матеріалів, що використовуються для застосування при кімнатній температурі, таких як телуридні сполуки вісмуту, зі значенням добротності zT близько 1 [200-201]. PEDOT додатково вивчався як термоелектричний напівпровідниковий матеріал р-типу [202 -

210] і з'ясувалося, що він також чутливий до температури та тиску [213]. Проте, низка проблем все ще обмежує його комерційну експлуатацію, включаючи низьку міцність і опір розриву, на додаток до обмежень на обробку литтям плівки з водного розчину, тоді як обробка плівок товщиною, більш ніж десятки мікронів, необхідна для виконання поточних вимог до конструкції термоелектричних приладів.

У роботі [214] розглядається нова стратегія подолання вищезгаданих обмежень, що базується на змішуванні PEDOT:PSS з поліуретаном із подальшою пост – обробкою плівок етиленгліколем (ЕГ), полярним розчинником, для поліпшення термоелектричних (TE) властивостей PEDOT:PSS. Після систематичного вивчення суміші, морфології плівок, а також механічних та TE характеристик, створено новий набір матеріалів. Вони є гнучкими і жорсткими з відносно низькою ціною і потенційно придатні до значення коефіцієнта Зеєбека, що і чистий PEDOT:PSS.

11.2.2 Оптичні властивості

Високопровідний полімер PEDOT:PSS може використовуватись в електроніці як альтернатива звичайним прозорим провідним оксидам, таким як оксид індію-олова (ІТО), легований оксид цинку тощо [217]. При вивченні інтенсивності електролюмінесценції світла діодів було показано, що інтенсивність з PEDOT:PSS була значно вищою ніж у світло діодах без цього полімеру [215]. У [216] було показано, що плівки з бактеріальною целюлозою (від англійського bacterial cellulose, BC) та PEDOT:PSS (BC: PEDOT / PSS) мають сильне поглинання в червоній та ближній інфрачервоній спектральній області та характеризуються слабкою інтенсивністю фотолюмінесцентного спектру при 300 К.

11.3.Застосування PEDOT:PSS

11.3.1.Використання органічних полімерів в електроніці

Електронні та оптоелектронні напівпровідникові компоненти є будівельними блоками сучасних приладів та обладнання для зондування, обчислення, відображення інформації та зв'язку. Ці

компоненти, зазвичай, виготовляються на механічно жорстких друкованих платах, проте також можуть бути побудовані на основі провідних органічних полімерів. Електронні та оптоелектронні напівпровідникові компоненти, що базуються на основі провідних органічних полімерів, мають високу гнучкість, розтягуються, придатні до будь-якої топології поверхні та механічно нечутливі до втомлюючої деформації, можуть значно розширити межі застосування електроніки. Наприклад, в медицині існує потреба в таких гнучких компонентах, які могли б змінювати свою форму у відповідності з формою людського тіла [219], щоб проводити точну діагностику і терапію.

Гнучкі напівпровідникові компоненти на основі органічних полімерів застосовуються в поновлюваних джерелах енергії [220,221], робототехніці [222] та військовій справі [223]. Ці застосування мотивували дослідження в гнучкій та/або розтяжній органічній електроніці [218 – 226]. Один з підходів до побудови розтяжної органічної електроніки полягає в підключенні тонких електронних компонентів разом з розтяжними пружинними металевими з'єднувачами і вбудовування всієї взаємопов'язаної структури в розтягну (гумову) підкладку [218, 219, 227]. Таким чином, цей процес може бути використаний для створення розтяжних електронних систем, що включають будь-який набір електронних компонентів.

Загальна концепція процесу виготовлення полягає в тому, щоб окремо виготовити електронні компоненти і роз'ємні з'єднання, а потім об'єднати їх за допомогою технології з'єднання фліп-чіп. Процес включає три етапи:

1. Виготовлення металевих контактних майданчиків і розтяжних з'єднань з використанням стандартних технологій мікрофабрикування;

2. Перенесення друкованих контактних майданчиків і розтягування між сполучними з розтяжною підкладкою із використанням розчинних адгезивів в якості проміжного матеріалу перенесення;

3. Електронні компоненти, що з'єднують фліп-чіп, на металеві контактні колодки за допомогою анізотропної електропровідної плівки.

11.3.2. Використання в медицині

Електронні та оптоелектронні напівпровідникові компоненти є будівельними блоками сучасних приладів та обладнання для: сенсорів, відображення та зв'язку. Системи, що включають ці компоненти, зазвичай виготовляються на механічно жорстких друкованих платах. Ці системи також можуть бути побудовані на гнучких плівках на основі полімерів [228, 229], які витримують згинання в декілька сантиметрів близько однієї осі, але піддаються появі тріщин від надмірної деформації згинання або напруження втоми матеріалу.

Системи, які мають високу гнучкість (міліметрову шкалу), розтягуються, придатні до будьякої топології поверхні та механічно нечутливі до втомної деформації, значно розширяють сферу використання електроніки. Наприклад, в медицині існує потреба в електроніці, що підбирає форму людського тіла і деформується разом з людським тілом [225], щоб проводити точну діагностику і терапію. Для розробки більш спеціалізованих і високоточних платформ органів на чіпі (ОНЧ) необхідні сенсорні та стимулюючі мікроструктури. Цікавим альтернативним матеріалом для розробки мікроструктур, призначених для моніторингу та стимулювання мікрооточення клітин в ОНЧ, є провідний полімер PEDOT:PSS [234]. Його електропровідність обумовлена делокалізованими π -електронами в межах його хімічної структури та наявністю сульфонованих полістиролів (ПСС). Він має переваги завдяки електронній та іонній провідності, а також механічним ($E \sim 1,2$ ГПа) і оптичним властивостям ($T > 90\%$) [230].

Розроблені мікроструктури інтегрувалися в мембрану полідиметилсилоксану, що підтверджує сумісність матеріалу з платформою «серце на чіпі», представлену в [229, 231]. Хоча PEDOT:PSS вже застосовувався у відповідних пристроях для вивчення клітин нейронів, як жорсткий матеріал, його використання в якості основної підкладки було ускладнене через складність методів виготовлення та відсутність сумісності з високими вимогами до виробничих схем [232, 233].

11.3.3. Використання PEDOT:PSS в органічних сонячних батареях

Органічні сонячні батареї (ОСБ) є репрезентативною фотоелектричною технологією 3-го покоління, спрямованою на перетворення сонячної енергії на електричну, вартістю менше 1 долара за Вт. Така мета може бути досягнута шляхом використання дешевих та надійних матеріалів і методів їх виготовлення. Оксид олова та індію (англійською - indium tin oxide або скорочено ІТО) є поточним робочим матеріалом для прозорого електроду ОСБ. Незважаючи на гарне поєднання прозорості та провідності, ІТО є занадто дорогим для досягнення вищезазначеної мети. PEDOT:PSS, завдяки своїм унікальним фізичним властивостям і технологічності може бути хорошим матеріалом, кандидатом на прозорий електрод для ОСБ [234].

В [217] експериментально показано, що фотострум ОСБ може бути збільшений більш ніж на 30 % при включенні наночастинок Ag в буферні шари. Також продемонстровано, що наночастинок Ag в буферному шарі на основі полімеру PEDOT:PSS, нанесеному на прозорий електрод, забезпечують покращення в 2,1 рази зовнішньої квантової ефективності (ЗКЕ) сонячних елементів (батарей) порівняно з еталонним пристроєм без наночастинок Ag. Характерні спектри поглинання наночастинок Ag, що виникають внаслідок локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР), вимірювали за допомогою УФ-спектрофотометра [218]. Вчені з Японії та США [219] розробили гнучкі сонячні панелі у вигляді плівки завтовшки в три мікрметри, здатні перетворювати світло в енергію з ККД до 10 відсотків і зберігати ефективність при нагріванні до 100 °С. Близько третини мікрметра займають кілька шарів, відповідальних за вироблення енергії. Вони ізолювані від навколишнього середовища за допомогою особливого поєднання шарів полімерів — тефлону з паріленом з одного боку, та прозорого поліаміду з іншого.

Полімери захищають сонячну панель від механічного пошкодження та теплового впливу, проте не позбавляють її гнучкості. Структура такої сонячної панелі наведена на рис. 34. Було створено кілька прототипів такої сонячної панелі та протестовано їх властивості. Деякі прототипи показали десятипроцентну

ефективність перетворення сонячної енергії в електрику. Для порівняння, рекордний показник для органічних сонячних панелей з жорсткою підкладкою становить 13,1 %.

Дисплеї на органічних світлодіодах вбудовуються в смартфони (наприклад, LG V20, Samsung Galaxy (note 8, J5, S9), Oneplus 5t, Google Pixel 2 і ін.), планшети, електронні книги, цифрові фотоапарати, автомобільні бортові комп'ютери, в OLED – телевізори. Окрім того випускаються невеликі OLED-дисплеї для цифрових індикаторів лицьових панелей автомагнітол, кишенькових цифрових аудіоплеєрів, розумних годинників, фітнес-браслетів (XIAOMI Mi Band, Fitbit Charge 2, Garmin Vivosport).

Переваги, що демонструються органічними дисплеями, з кожним роком зростають. Цей факт дозволяє зробити висновок, що незабаром дисплеї, вироблені по OLED-технології, з високою ймовірністю стануть домінантними на ринку електроніки побутового споживання.

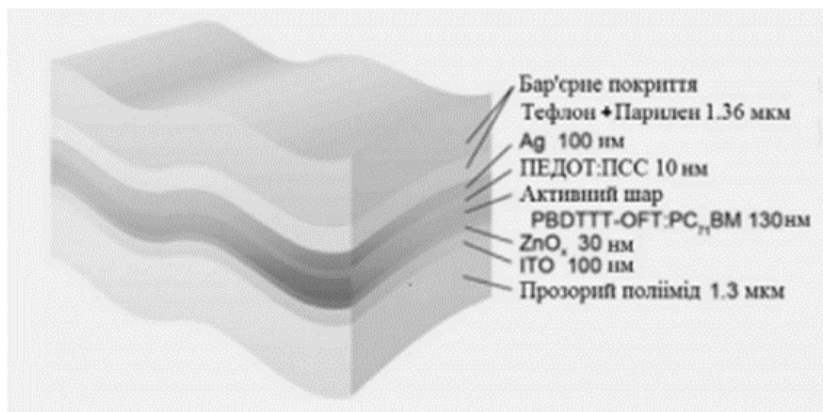


Рис.34. Структура гнучкої сонячної панелі з використанням провідного полімеру PEDOT:PSS [28]

В даний час OLED-технології застосовуються в багатьох вузькоспеціалізованих розробках, наприклад, для створення приладів нічного бачення. OLED також може використовуватися в голографії з високою роздільною здатністю (volumetric display) [218].

11.4. Переваги та недоліки PEDOT:PSS

Перевага PEDOT: PSS перед іншими електрохромними матеріалами обумовлена хорошим часом відгуку, великим контрастом кольорів і, що ще важливіше, його здатністю оброблятися з водної емульсії. Також, перевагами цього полімеру є оптична прозорість в його провідному стані, висока стабільність і помірний зазор в ширині та низький окислювально-відновний потенціал.

Незважаючи на те, що PEDOT має величезне потенційне застосування, як і у більшості інших ЕПП, PEDOT все ще стикається з великою проблемою через свій недолік нерозчинності та непроникності, коли цей полімер синтезується за допомогою стандартної хімічної / електро-полімеризації, що ускладнює конструкцію, різноманітність пристроїв через погану розчинність / диспергованість. Крім того, РЕДОТ має недолік часткової розчинності у воді через його погану розчинність, що значною мірою обмежувало їх розробку та застосування.

11.5. Висновок

Визначено, що цей напівпровідник має термоелектричні, оптичні та механічні властивості, які покращують результати роботи електричних приладів у галузі медицини, електроніці та в роботі органічних сонячних батарей.

Перевага PEDOT: PSS перед іншими електрохромними матеріалами обумовлена хорошим часом відгуку, оптичною прозорістю в його провідному стані, високою стабільністю і помірним зазором в ширині та низький окислювально-відновний потенціал.

Недоліками напівпровідника є нерозчинність та непроникність, коли цей полімер синтезується за допомогою стандартної хімічної / електро-полімеризації, що ускладнює конструкцію різноманітність пристроїв через погану розчинність / диспергованість.

Контрольні питання:

1. В яких галузях використовується PEDOT: PSS ?
2. Що це за напівпровідник?
3. Як він утворюється?
4. Коли бере початок історія виникнення цього напівпровідника?
5. Хто створив матеріал з провідністю струму як у метала?
6. Хто зумовив бурхливий розвиток електро-провідних полімерів (ЕПП) у хімії?
7. Назвіть прізвища цих вчених?
8. Що було основною проблемою використання полімерів?
9. Які було розроблено полімери, що були найбільш стійкими у повітряному середовищі?
10. Який полімер має усі властивості провідних полімерів та розчиняється у воді?
11. В якому році було знайдено, що PEDOT має безрозмірний показник значення zT (ефективність термоелектричного матеріалу)?
12. До яких факторів PEDOT додатково вивчався як термоелектричний напівпровідниковий матеріал р-типу?
13. Чи з'ясувалося, що він також чутливий до температури та тиску ?
14. Яка низка проблем все ще обмежує комерційну експлуата PEDOT цію включаючи низьку міцність і опір розриву, на додаток до обмежень на обробку литтям плівки з водного розчину?
15. Обробка плівок якої товщини, необхідна для виконання поточних вимог до конструкції термоелектричних приладів?
16. Як може використовуватись високопровідний полімер PEDOT: PSS в електроніці?
17. Чому в медицині існує потреба в гнучких компонентах, які могли б змінювати свою форму у відповідності з формою людського тіла?
18. Де застосовуються гнучкі напівпровідникові компоненти на основі органічних полімерів ?

19. В чому полягає загальна концепція процесу виготовлення таких компонентів?
20. Скільки етапів включає такий технологічний процес?
21. Де і як застосовуються гнучкі напівпровідникові компоненти на основі органічних полімерів?
22. Чи є органічні сонячні батареї (ОСБ) репрезентативною фотоелектричною технологією 3-го покоління?
23. Яка вартість перетворення сонячної енергії при цьому?
24. Поясніть структуру такої сонячної панелі?
25. В чому полягає перевага PEDOT: PSS перед іншими електрохромними матеріалами?

12. ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ НАДПРОВІДНИКИ

12.1. Вступ. Огляд літератури

Відкриття у 1986 році високотемпературної надпровідності та нового класу металооксидних надпровідників дало потужний поштовх дослідженням в цій області. Досягнуте в 1987 році підвищення критичної температури до $T > 90\text{K}$ створило принципово нові можливості для надпровідникової електроніки. Практичне використання надпровідників для створення НВЧ пристроїв дозволяє одержувати унікальні показники характеристик (добротності, чутливості, швидкодії, затухання та інших), які неможливо отримати при використанні звичайних металевих провідників.

Для успішного дослідження високотемпературних (ВТНП) матеріалів, особливо при відсутності задовільних теоретичних моделей процесів, що в них відбуваються, велике значення має розвиток більш точних методів і засобів вимірювання їх характеристичних параметрів, із яких одним з основних являється поверхневий імпеданс на НВЧ. Його активна компонента характеризує співвідношення спарених і одиничних носіїв заряду, а уявна компонента - глибину проникнення магнітного поля в ВТНП, а значить, довжину кореляції та вільного пробігу спарених електронів.

Із можливих методів вимірювання поверхневого імпедансу найменшу похибку мають резонансні методи, оскільки вони побудовані на основі вимірювань частоти і фази, похибка в визначенні яких значно менша, ніж при амплітудних вимірюваннях.

12.2. Високотемпературні надпровідники

В даний час до високотемпературних надпровідників (ВТНП), в першу чергу, відносяться з'єднання, які основані на оксидах міді та мають температуру надпровідного переходу в області азотних температур. Зараз відомо більше двох десятків високотемпературних надпровідників, які є купратами різних металів. По основному металу вони відповідно називаються ітрієвими (наприклад, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$, 90K), вісмутовими (

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, 95K), талієвими ($\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, 110K), ртутними ($\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, 125K) ВТНП.

Практично всі ВТНП мають шарувату структуру типу перовскіта з площинами із атомів Cu і O. На рис. 35 наведена структура типового широко розповсюдженого високотемпературного надпровідника - ітрієвого з'єднання $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

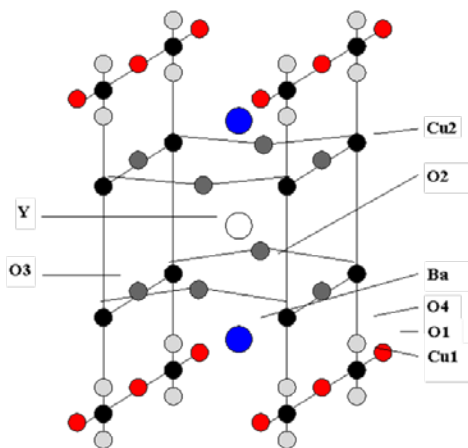


Рис.35. Кристалографічна структура $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$.

Результати багаточисленних експериментів підтверджують припущення, що площини з киснем є основним об'єктом у кристалографічній ґратці, вони відповідають як за провідність, так і за виникнення в них надпровідності при відносно низьких температурах.

Високотемпературні надпровідники є типовими представниками надпровідників II роду з дуже великим співвідношенням лондоновської довжини до довжини когерентності - порядку декількох сотень. Тому друге критичне поле H_{c2} має дуже високе значення. В монокристалах високотемпературних надпровідників в магнітних полях, більше H_{c1} , спостерігається вихрєва структура, подібна тій, що раніше була знайдена у традиційних надпровідниках II роду.

Для більшості ВТНП характерна сильна анізотропія, що призводить до дуже незвичного характеру залежності магнітного моменту цих речовин від величини поля у випадку, коли поле нахилено до основних кристалографічних осей. Суть ефекту полягає в тому, що внаслідок значної анізотропії вихровим лініям спочатку енергетично вигідно розміщуватись між шарами CuO_2 в площині (ab) (в площині шарів) і лише потім, після перевищення деякого поля, починають пронизувати ab-площини.

Із-за малої довжини когерентності вихрі слабо закріплені на дефектах зразка та можуть легко переміщатися по ньому як і при пропусканні через зразок струму, так і при наявності градієнта температури. Рис.36 служить якісною ілюстрацією механізму руху вихрів. Потенціальний рельєф для вихрів у зразку визначає силу пінінга (рис.36, а).

Якщо через зразок пропускати струм, то через силу Лоренца, яка діє на вихрі, потенціальний рельєф зміниться (рис.36 б і в). При критичному струмові J_c всі вихрі починають вільно рухатись по зразку, тобто пінінг в цьому випадку відсутній. Однак, при кінечній температурі, існує ймовірність руху вихрів і при $J < J_c$.

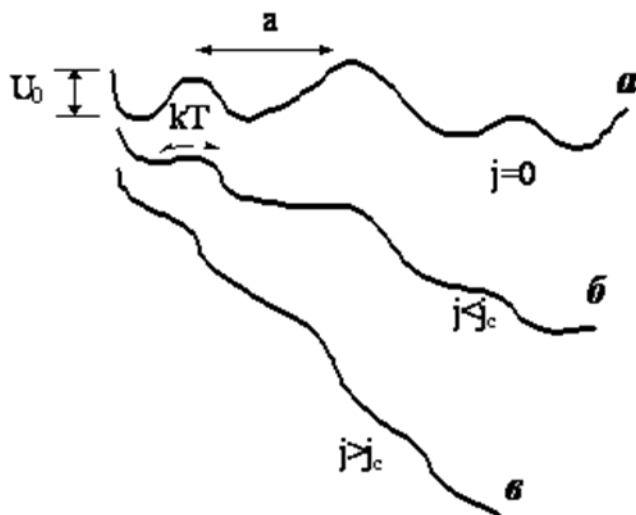


Рис.36. Схематичне зображення потенціального рельєфу, який призводить до пінінгу і його зміна при протіканні струму через зразок.

Дійсно, ймовірність проникнення вихрів через бар'єр висотою U

$$W = W_0 \exp(-U/kT) \quad (12.1)$$

При наявності струму

$$U = U_0(1 - J/J_c) \quad (12.2)$$

і тому

$$W = W_0 \exp \frac{U_0(1 - J/J_c)}{kT} \quad (12.3)$$

Вирішуючи цей вираз відносно J , отримуємо

$$J = J_c \left(1 - \frac{kT}{U_0} \ln \frac{t}{\tau_0} \right) \quad (12.4)$$

Таким чином, якщо в надпровіднику II роду з пінінгом можливий надпровідний струм, то він буде затухати з часом. В традиційних надпровідниках U_0/kT велике, і цей ефект практично відсутній. В ВТНП величина $U_0/kT \gg 0,1$, і рух вихрів легко спостерігати.

Цей ефект легко спостерігається шляхом вимірювання часової залежності встановлення стану рівноваги магнітного моменту після різкої зміни зовнішнього магнітного поля або температури. Швидкість релаксації намагнічення в ВТНП може коливатись від декількох секунд до десятків годин в залежності від температури.

Перші ВТНП були отримані спіканням відповідних хімічних елементів із наступним відпалом в атмосфері кисня. В результаті отримується керамічний сплав, який складається зі спечених гранул. Тому такі ВТНП називають керамічними або

гранулярними. Характерний розмір складає біля 10 мкм. Перші експерименти проводились саме на таких керамічних зразках, і лише потім навчилися вирощувати монокристалічні зразки, що до цього було досить важкою технологічною задачею. Гранулярні надпровідники представляють собою середовище зі слабкими джозефсонівськими зв'язками, які визначають незвичайні його електродинамічні властивості.

12.2.1. Поведінка надпровідників у зовнішніх магнітних полях. **Надпровідники другого роду**

Магнітні властивості надпровідників характеризуються двома параметрами: глибиною проникнення L слабого постійного поля у внутрішні області надпровідника, яку ввели Лондони і довжиною когерентності χ_0 , введену Піппардом.

В квазімікроскопічній теорії Гінзбурга -Ландау був введений безрозмірний параметр $c=L/\chi_0$. Для чистих металів (олова, алюмінія, ртуті та інші) значення c мале. Наприклад, для ртуті $c=0,16$. Тому в роботі Гінзбурга - Ландау розглядались тільки випадки, коли $\chi \ll 1/\sqrt{2}$.

В 1957 році А.А. Абрикосов показав, що з теорії Гінзбурга - Ландау витікає можливість існування двох груп надпровідників. До першої відносяться надпровідники зі значеннями $\chi\sqrt{2} < 1$, котрі були названі надпровідниками першого роду. В них у зовнішньому полі $H < H_c$ середнє магнітне поле всередині зразка $\vec{B} = 0$. При рості зовнішнього магнітного поля відбувається скачкоподібне знищення надпровідності.

До другої групи відносяться надпровідники, в яких у деякому інтервалі магнітних полів відбувається часткове проникнення магнітного поля в масивний надпровідник. До цієї групи відносяться надпровідники зі значеннями $\chi\sqrt{2} > 1$. Це сплави, наприклад свинець - вісмут, свинець - талій, ртуть - кадмій та деякі нечисті метали, у яких довжина когерентності χ_0 мала.

Надпровідники зі значеннями $\chi\sqrt{2} > 1$ називаються надпровідниками другого роду. Вони характеризуються двома критичними полями H_{c1} та H_{c2} (рис.37). В них зовнішнє поле не

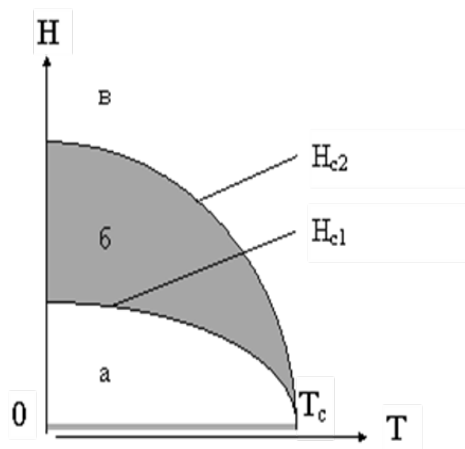
проника всередину масивного зразка до $H = H_{c1}$. При збільшенні зовнішнього поля від H_{c1} до H_{c2} поле частково проникає всередину зразка так, що індукція поля зростає і при H_{c2} наближається до значення, характерного для нормального металу. Електричний опір зразка при наближенні до поля H_{c2} залишається рівним нулю.

В масивних надпровідниках другого роду верхнє критичне поле пов'язане з нижнім співвідношенням

$$H_{c2} = \chi \sqrt{2} H_{c1} \quad (12.5)$$

В цих надпровідниках переходи H_{c1} і H_{c2} є фазовими переходами другого роду. Вони не супроводжуються виділенням теплоти, але для них є характерним стрибок теплоємності.

При намагніченні довгого циліндра в полі, меншим критичного значення H_{c1} і перпендикулярним осі циліндра, середнє поле індукції всередині зразка рівне нулю. При зовнішньому полі H , яке задовільняє нерівність $H_{c1} < H < H_{c2}$, всередині надпровідника появляється поле $\vec{B}$, менше H , і одночасно існують нормальна та надпровідна фази. Такий стан Абрикосов назвав змішаним. Ще цей стан називають фазою Шубнікова [250], який спостерігав це явище експериментально. При зовнішньому полі $H = H_{c2}$ середнє поле всередині зразка зрівнюється з зовнішнім полем H і надпровідність в об'ємі зникає.



а - мейнерівська фаза;

б - шубніковська фаза;

в - нормальна фаза.

Рис.37. Фазова діаграма надпровідника II роду.

Таким чином, надпровідники другого роду при значеннях зовнішнього магнітного поля H , які лежать в інтервалі $H_{c1} < H < H_{c2}$, не є ідеальними діамagnetиками. При таких значеннях поле спарювання електронів відсутнє вздовж деяких ліній, паралельних зовнішньому магнітному полю.

Послідовну феноменологічну теорію надпровідності другого роду на основі квазімікроскопічної теорії Гінзбурга - Ландау розвинув в 1957 році фізик - теоретик А.А. Абрикосов для значень параметра $\chi\sqrt{2} > 1$. В цьому випадку справедливе лондоновське локальне наближення. В магнітних полях, набагато менших H_{c2} , хвильова функція надпровідного стану мала. Встановлено, що при полях H , більших H_{c1} і маловідмінних від H_{c2} , магнітний потік проникає всередину зразка у вигляді регулярної структури трубок, кожна із яких несе квант магнітного потоку

$$\Phi_0 = \hbar c / 2e \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \times \text{см}^2.$$

(12.6)

На периферії кожної окремої трубки протікає вихор надструму, який стискає в центральній області магнітний потік, рівний одному кванту потоку Φ_0 . На існування кванта магнітного потоку вперше звернув увагу Ф. Лондон в 1950 році. Без врахування куперовського спарювання його квант в два рази перевищував Φ_0 .

Слабкі магнітні поля ($H < H_{c1}$) не проникають всередину зразка, тобто існує ефект Мейснера. В цьому випадку власна енергія вихря перевищує магнітну енергію, яка виникає при проникненні одного кванта магнітного потоку всередину надпровідника. Ця енергія вирівнюється в полі $H = H_{c1}$. При $H > H_{c1}$ магнітні вихрі починають проникати у надпровідник, розташовуючись паралельно зовнішньому магнітному полю. Розрахунки показують, що нитки починають утворюватись, коли напруженість поля $H > H_{c1}$ досягає значення

$$H_{\Phi} = (2\chi)^{-1} \ln \chi \quad (12.7)$$

При подальшому збільшенні поля проникнення магнітного потоку всередину зразка відбувається у вигляді віддалених одної від одної вихрових ниток, створюючих структуру типу ґратки з дуже великим періодом. В полях, близьких H_{c2} , у вузлах решітки поле Y_2 рівне нулю, а магнітне поле має максимальне значення та практично відсутнє в проміжках між нитками (надпровідна фаза).

При достатньому віддаленні ниток однієї від одної їх можна вважати незалежними та розглядати як одну окрему нитку. За структурою вихрива нитка складається, в основному, з двох областей: центральної циліндричної області з діаметром, приблизно рівним довжині когерентності χ_0 . В цій області густина надпровідних електронів виростає від нуля до одиниці. Цю внутрішню область охоплює зовнішня циліндрична область, з радіусом порядку глибини проникнення L магнітного поля. В цій області циркулюють незатухаючі струми, необхідні для

створення одного кванту Φ_0 магнітного потоку. Структура ізолюваної вихрєвої нитки показана на рис.38.

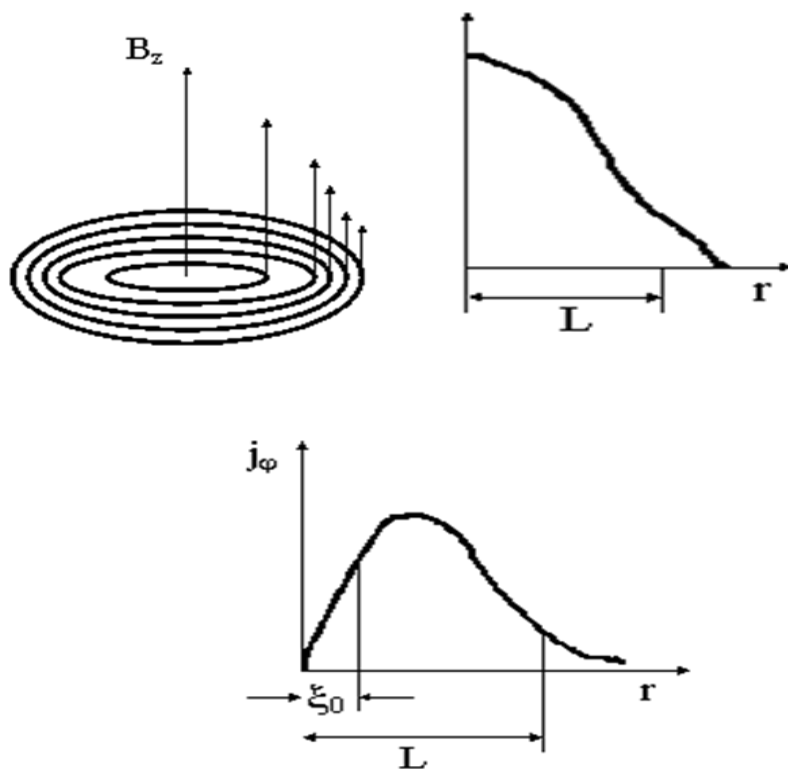


Рис.38.Ізолювана вихрєва нитка Абрикосова: B_z -лінії магнітного поля

Енергія одиниці довжини нитки визначається виразом

$$\varepsilon_s = \frac{2\pi}{\chi^2} \ln \chi \quad (12.8)$$

Впливає, що без врахування взаємодії ниток енергія N вихрових ниток, які перетинають одиницю площі, рівна NeS . Вільна енергія надпровідника визначається виразом

$$F = N[\varepsilon, -4\pi/\chi] \quad (12.9)$$

При слабкому зовнішньому полі вільна енергія F додатня і утворення вихрів не вигідно, але при $H=H_F$, де H_F визначено рівністю (12.7), вона стає від'ємною і утворення вихрів вигідно.

Якщо в нульовому магнітному полі F_n - густина енергії нормального стану, а F_{s0} - густина енергії надпровідного змішаного стану надпровідника другого роду, їх різниця визначає так зване критичне термоманітне поле за допомогою рівності:

$$F_n - F_{s0} = (8\pi)^{-1} H_{cm}^2 \quad (12.10)$$

Для надпровідників першого роду це співвідношення визначає істинне критичне поле $H_{ct}=H_c$. Для надпровідників другого роду значення H_{ct} характеризує тільки допоміжну величину.

Умова термодинамічної рівноваги змішаного стану надпровідника другого роду зводиться до вимоги, щоб поле в його нормальній фазі було рівним критичному термодинамічному полю H_{ct} . Це поле виражається через параметри L , x_0 і Φ_0 рівністю

$$H_{cm} = \Phi_0 (2\sqrt{2}\pi L x_0)^{-1} \quad (12.11)$$

Друге критичне поле H_{c2} надпровідника другого роду пов'язане з полем H_{ct} співвідношенням

$$H_{c2} = \sqrt{2} \chi H_{cm} = \Phi_0 / 2\pi x_0^2 \quad (12.12)$$

Для матеріалів з довжиною когерентності x_0 надпровідність зберігається до дуже великих значень поля H_{c2} . Наприклад, у сплав V_3Ga при $T=0$ критичне поле становить $H_{c2}=3 \times 10^5$ гс.

В полях H , які неперевисують друге критичне поле, магнітне поле не витісняється із циліндричного зразка. Однак, в області полів H , які задовільняють нерівності $H_{c1} < H < H_{c2}$, на поверхні циліндра зберігається надпровідність в тонкому шарі (~ 100 ангстрем). Поле H_{c3} називається третім критичним полем. За звичай $H_{c3} = 1,69 H_{c2}$. По зовнішній і внутрішній поверхні цього надпровідника протікають в протилежних напрямках надпровідні струми.

При значеннях магнітного поля, близьких H_{c2} , в однорідному надпровіднику другого роду змішаний стан характеризується правильною двохвимірною ґраткою Абрикосова. При збільшенні зовнішнього магнітного поля період ґратки зменшується. При наближенні значення H до H_{c2} період досягає величини порядку χ_0 (вихрові нитки торкаються одна одної), відбувається фазовий перехід другого роду із змішаного стану в нормальний.

Якщо надпровідник II роду знаходиться у змішаному стані та в напрямку, перпендикулярному вихрям, протікає транспортний струм, створений зовнішнім джерелом, то на вихрі діє сила Лоренца. Ця сила перпендикулярна струму і магнітному полю вихря. Під дією сили Лоренца магнітні вихрі переміщуються впоперек транспортному струмові (рис.39).

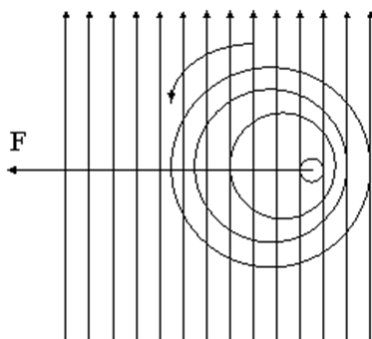


Рис. 39. Рух магнітної вихрєвої лінії при наявності транспортного струму: F - сила Лоренца.

Рух магнітного поля вихря створює електричне поле, направлене вздовж вихря, яке викликає гальмування електронів. Виникає електричний опір, який називається резистивним.

У повністю однорідному зразку, навіть при досить малій силі Лоренца, переміщення вихрів пов'язано із втратою енергії зникнення надпровідності. Таким чином, для абсолютно чистого зразка критичний струм, який руйнує надпровідність, рівний нулю.

В неоднорідних надпровідниках II роду завжди є дефекти різного роду (границі зерен, пори, дислокації та ін.). На цих неоднорідностях вихрі закріплюються. Явище закріплення вихрів називають пінінгом. Надпровідники із сильним пінінгом називаються жорсткими.

При наявності пінінга необхідний кінцевий транспортний струм для зриву і руху вихрів. Густина струму, при котрій починається зрив вихрів від центра пінінга, називається критичною густиною струму.

Різні ненадпровідні включення із розмірами порядку кореляційної довжини χ_0 є ефективними центрами пінінга. Вони характеризуються «силою пінінга», рівній силі Лоренца, при котрій починається відрив магнітного вихря. Спеціальною механічною та термообробкою, а також включеннями ненадпровідних домішок створюються жорсткі надпровідники із багаточисленними центрами пінінга.

Якщо критичні поля чистих металів не перевищували 0,2 Тл, то створені на початку 60-х років жорсткі надпровідники, утворені із сплавів Nb-Ti, Nb-Zr, Nb-Sn та інші., дозволили виготовляти невеликі соленоїди з критичними полями до 10 Тл при високих густинах транспортного критичного струму - порядку 105-106 А/см². Ці високі значення полів і струмів були отримані при спеціальній термомеханічній обробці, яка забезпечує створення великого числа центрів пінінга.

12.2.2. Поведінка тонких плівок ВТНП у магнітному полі.

Модель Коффі -Клема

Перейдемо до розгляду поведінки надпровідника II-го роду, який знаходиться у змішаному стані на НВЧ. На ізольований

флюксоїд, пронизуючий ВТНП, будуть діяти такі сили: якщо по флюксоїду тече транспортний струм густиною $j=j_0 e^{-i\omega t}$, то на одиницю довжини флюксоїда з боку магнітних складових НВЧ - поля, перпендикулярних струму, буде діяти сила Лоренца :

$$f_L = R_e [j_0 e^{-i\omega t} \Phi] \quad (12.13)$$

де $\Phi = \pi a_f \mu \mu_0 H$ — повний магнітний потік, який пронизує флюксоїд,

a_f — радіус флюксоїда.

Сила пінінгу:

$$f_p = -k_p x_f \quad (12.13)$$

де $k_p = \frac{j_0 \Phi_0}{\xi}$ — стала пінінгу на одиницю довжини флюксоїда, x_f — відхилення флюксоїда від положення рівноваги.

Сила пінінгу обумовлена тим, що вихорі можуть бути закріплені (запінінговані) на існуючих в ВТНП дефектах: границі зерен, дислокації, пори і т.п., до того, поки сила Лоренца не перевищить силу пінінгу, в результаті чого стане можливим коливальний рух вихорів навколо центрів закріплення.

В процесі руху вихорів на них буде діяти сила в'язкості:

$$f_v = \eta_f \frac{dx_f}{dt} \quad (12.14)$$

де η_f — коефіцієнт в'язкості, який дорівнює:

$$\eta_f = \mu \mu_0 H_0 \frac{\Phi}{\rho_n} \quad (12.15)$$

де ρ_n — питомий опір ВТНП у нормальному стані $H_0=H_{C2}$ при $T=0$. Якщо позначити масу флюксоїда на одиницю довжини m_f ,

то рівняння руху під дією перерахованих вище сил, можна записати в такому вигляді:

$$m_f \frac{d^2 x_f}{dt^2} + \eta_f \frac{dx_f}{dt} + k_y x_f = \operatorname{Re} [j_\phi e^{-i\omega} \Phi] \quad (12.16)$$

Рішення цього рівняння запишеться в такому вигляді:

$$x_f = \operatorname{Re} \left[X_f e^{-i(\omega t + \varphi_f)} \right],$$

Де

$$X_f = j_\phi \frac{\Phi}{\sqrt{(\omega^2 m_f - k_y)^2 + \eta_f^2 \omega^2}} \quad \varphi_f = \arctg \frac{\omega \eta_f}{\omega^2 m_f - k_y}$$

З урахуванням цього рішення, можна знайти опір осцилюючого флюксоїда:

$$\rho_f = \frac{\omega^2 \Phi^2 \mu^2 \mu_o^2 H H_o \rho_x}{\rho_x^2 (\omega^2 m_f^2 - k_y)^2 + \omega^2 \Phi^2 \mu^2 \mu_o^2 H_o^2} \quad (12.17)$$

Для того, щоб дослідити залежність від різних параметрів у широкому діапазоні їх зміни необхідно знати точний вираз для маси флюксоїда на одиницю його довжини:

$$m_f = 2\pi n_e m_e a_f \left(\frac{H_o}{H} \right)^2 \sin^2 \alpha_x \quad (12.18)$$

де α_x — кут Холла, тобто кут між струмом та магнітним полем,

n_e і m_e — густина та маса електронів.

Вираз для поверхневого імпедансу ВТНП плівки можна одержати припускаючи, що ВТНП плівка, яка знаходиться у надпровідному стані на НВЧ, виконує роль, еквівалентну лінії

передачі в електроніці НВЧ з хвильовим опором Z_S , а підкладинка має хвильовий опір $Z_n = 120\pi/\sqrt{\varepsilon}$, де ε - діелектрична проникливість підкладки, яка навантажена на цю лінію передачі на відстані h (h - товщина ВТНП плівки). Таким чином, можна скористатися відомим виразом для визначення опору в довільній точці цієї лінії:

$$Z(z) = Z_s \frac{Z_n + Z_s t h [k(h-z)]}{Z_s + Z_n t h [k(h-z)]} \quad (12.19)$$

де k — стала розповсюдження електромагнітної хвилі.

Вважаючи, що глибина проникнення електромагнітної хвилі у надпровідник $d \ll h$ (тобто $h \gg z$) та враховуючи, що $k=1/dk$, вираз (12.19) матиме вигляд :

$$Z(z) = Z_s \frac{Z_n + Z_s t h \left(\frac{h}{\delta_k} \right)}{Z_s + Z_n t h \left(\frac{h}{\delta_k} \right)} \quad (12.20) ,$$

де dk — комплексна глибина проникнення електромагнітного поля в надпровідник, згідно моделі Коффі-Клема:

$$\delta_k = \frac{\lambda^2(t) - i\rho_v/(\mu_o\omega)}{1 + i\lambda^2(t)\mu_o\omega/\rho_n} \quad (12.21)$$

де $l(t)$ — глибина проникнення постійного магнітного поля :

$$\lambda(t) = \lambda_o \left[\left(1 - t^N \right) \left(1 - \frac{H}{H_{c2}} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (12.22)$$

Навіть найкращі реальні ВТНП плівки, які є епітаксіальними, мають велику кількість дефектів, і складаються з окремих зерен, з'єднаних між собою слабкими зв'язками. Для таких плівок l_0 вже не звичайна лондонівська глибина проникнення L , а представляє собою складну функцію форми та розмірів зерен та властивостей слабких зв'язків. На мікрохвильові властивості найбільше впливають плоскі дефекти, що розміщені перпендикулярно напрямку розповсюдження струму.

Існують дві категорії дефектів та відповідаючих їм слабких зв'язків, які визначають НВЧ властивості ВТНП плівок: плоскі двовимірні внутригранульні зв'язки, обумовлені двійниками, більше і малокутовими границями із лінійними розмірами вздовж струму $d < x$ та крупномасштабні міжгранульні слабкі зв'язки. В епітаксіальних ВТНП плівках перші практично відсутні, а для останніх основне значення мають такі дефекти, як великокутові границі, де величина поверхневого імпедансу тут пропорційна об'ємній частці високорозорієнтованих ділянок плівки. Залежність від поля глибини проникнення може бути найбільш суттєва для джозефсонівських середовищ, якими й являються реальні ВТНП.

Для міжгранульних зв'язків $H_{c2} = H_{c2j} \sim 100E$ для внутригранульних $H_c > 104E$. Залежність поверхневого імпедансу ВТНП плівок від постійного магнітного поля з урахуванням руху вихорів магнітного потоку, можна описати, згідно моделі Коффі-Клема, співвідношенням виду :

$$\rho_v = \rho_f \frac{\varepsilon + (\omega\tau)^2 + i(1 - \varepsilon)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (12.23)$$

$$3 \quad (12.17) \quad \text{при} \quad \omega^2 m_f^2 - k_y^2 = 0 \quad (12.24)$$

де $I_p(n)$ — модифікована функція Бесселя першого роду, p -го порядку;

$n=U/2k_B T$, де U — висота потенціального бар'єру для вихорів магнітного потоку. Вважаємо, що U , k_p — є деякі ефективні величини, однакові для усіх вихорів.

Відносне значення поверхневого опору в магнітному полі в наближенні $l_2(t) \ll 2\pi n/m_{0w}$ для тонкої надпровідникової плівки згідно (1.3.8)-(1.3.12) має вигляд:

$$\frac{R_s(H)}{R_s(0)} = 1 + \frac{\rho_f^2}{\mu_o^2 \omega^2} \frac{\omega^2 \tau^2 + \varepsilon}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{\rho_n}{\lambda^4(t)} \quad (12.25)$$

12.3. Вимірювання характеристик високотемпературних надпровідників

12.3.1. Методика вимірювання поверхневого імпедансу і аналіз вимог до вимірювальних резонаторів

Основним елементом вимірювальної схеми є резонатор об'ємний, або діелектричний, частина поверхні якого представляє собою поверхню досліджуваного матеріалу. Комплексна частота ω_v власних коливань резонатора у наближенні малості втрат електромагнітної енергії з врахуванням діелектрика визначається співвідношенням

$$\omega_v \approx \omega_{0v} \left\{ 1 + \frac{i}{Qd} + \frac{i}{\mu\omega_{0v}} \frac{\int_S Z^* |H_{vz}|^2 dS}{\int_V |H_v|^2 dS} \right\} \quad (12.26)$$

де H_v і H_{vz} - магнітне поле і його тангенціальна компонента для резонатора з ідеально провідними стінками; ω_{0v} - його власна кругова частота; Qd - добротність, яка визначається втратами в діелектрику.

Оскільки у вимірювальному резонаторі лише частина поверхні займає досліджуваний ВТНП-матеріал, то інтеграл по поверхні в співвідношенні (12.26) слід представити у вигляді суми

$$\int_S Z^* |H_{vx}|^2 dS = Z_s^* \int_{S_1} |H_{vx}|^2 dS + Z_0^* \int_{S-S_1} |H_{vx}|^2 dS \quad (12.27)$$

де S_1 - площа поверхні резонатора, яку займає ВТНП-матеріал з комплексним імпедансом $Z_s = R_s + jX_s$; $Z_0 = R_0 + jX_0$ - імпеданс остальної металізованої поверхні вимірювального резонатора, при цьому $R_0 = -X_0$.

З врахуванням (12.27) співвідношення для частоти (12.26) може бути представлено

$$\omega_v \approx \omega_{0v} \left\{ 1 + \frac{j}{Qd} + \frac{1}{G} Z_0^* + \frac{j}{G} k (Z_s^* - Z_0^*) \right\} \quad (12.28)$$

де G - геометричний фактор для використовуваного типу коливань вимірювального резонатора,

$$k = \frac{\int_{S_1} |H_{vx}|^2 dS}{\int_S |H_{vx}|^2 dS} \quad (12.29)$$

k - коефіцієнт, фізичний зміст якого буде визначений далі.

Оскільки уявна частина у співвідношенні (12.28) визначає власну добротність вимірювального резонатора Q_1 , а дійсна - зміну його резонансної частоти в порівнянні з ω_{0v} , то активна і реактивна компоненти поверхневого імпеданса ВТНП-матеріала вираховується по результатам вимірів добротностей і резонансних частот слідуючим чином:

$$R_s = R_0 \left(1 - \frac{1}{k} \frac{Q_1 - Q_0}{Q_1} \right) \quad (12.30)$$

$$X_s = R_0 \left(1 + \frac{Q_0}{k} \frac{\Delta \omega}{\omega_{0v}} \right)$$

Де $\Delta\omega$ - різниця власних частот вимірювального і контрольного резонаторів (всі стінки останнього виконані із металу з відомим імпедансом); Q_0 - добротність контрольного резонатора, в якій також враховані діелектричні втрати:

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{R_0}{G} + \frac{1}{Q_0} \quad (12.31)$$

У відношенні коефіцієнта $k=k(1-Q_0/Q_d)$ необхідно замітити наступне: по-перше, цим коефіцієнтом визначається чутливість вимірювального резонатора $k=(\Delta Q/Q)/(\Delta R/R)$, по-друге, згідно його визначенню (12.29), коефіцієнт k має слідуєчий фізичний зміст: це відношення потужності втрат енергії в поверхні S_1 , яку заміняємо досліджуванним матеріалом, до потужності втрат енергії у всьому резонаторі, за виключенням втрат в елементах зв'язку. Накінець, величина коефіцієнта впливає на похибку вимірювання імпедансу. Для його активної компоненти відносна похибка вимірів, яка отримується варіюванням (12.30), має вигляд:

$$\frac{\delta R_s}{R_s} = \frac{\delta R_0}{R_0} + \frac{Q}{Q} \left[1 + \frac{2(1-k)}{k \frac{R_s}{R_0}} \right] \quad (12.32)$$

При відомій величині поверхневого опору металу R_0 похибка вимірювання R_s залежить від похибки добротності, а також від області зміни значень R_s . Наприклад, при $R_s \ll R_0$ не можна розраховувати на отримання малих похибок. Мале значення коефіцієнта k також обмежує можливість отримання задовільняючих результатів. Таким чином, основною задачею при створенні вимірювального резонатора є вибір матеріалу,

який має в області азотних температур найменше значення поверхневого опору. В даний час такими матеріалами є мідь і берилій. В дальнішому при створенні відповідних технологій перевагу буде віддано ВТНП-матеріалам із різним значенням критичних температур. Крім того, при створенні вимірювального резонатора вибір типу резонатора і його геометричних розмірів повинен забезпечувати приємливі значення коефіцієнта k .

12.3.2. Атестація плівок по НВЧ втратам

Величина НВЧ поверхневого імпедансу $Z_s = R_s + jX_s$ є одною з найважливіших характеристик матеріала провідників полоскових ліній. Основні методи вимірювання поверхневого імпедансу були розроблені раніше при дослідженні НТНП. З відкриттям ВТНП вони отримали подальший розвиток і пов'язані з пошуками шляхів застосування ВТНП в мікроелектроніці НВЧ.

Методики вимірювання поверхневого імпедансу повинні забезпечувати можливість дослідження в широких температурних (4.2 - 300K) і частотних діапазонах. Однак неможливо проводити дослідження поверхневого імпеданса відразу в широкому діапазоні частот без втрат точності. Оскільки основними є резонансні методи, то дослідження проводяться тільки на одній фіксованій резонансній частоті, що забезпечує їх високу точність.

Відомі також нерезонансні методики вимірювання імпедансу надпровідників, які ґрунтуються на вимірюванні коефіцієнтів проходження і фази електромагнітної хвилі, яка пройшла через досліджувану плівку на діелектричній підкладці. Однак вони не забезпечують необхідну точність результатів.

Резонансні методи визначення поверхневого імпеданса ґрунтуються на вимірюванні добротності Q і резонансної частоти f_0 вимірювального резонатора. При цьому вимірювання Q дають інформацію про активну частину поверхневого імпедансу, а вимірювання f_0 - про його реактивну частину. Конструкція вимірювальних резонаторів визначається діапазоном довжин хвиль і геометрією досліджуваного зразка.

В сантиметровому і міліметровому діапазоні хвиль використовується метод об'ємного резонатора. Він, по суті, є

універсальним методом вимірювання параметрів речовин в області НВЧ.

Відомо, що власна добротність об'ємного резонатора при заданій геометрії повністю визначається вибраною коливальною модою і поверхневим опором його стінок. Якщо одну, декілька або всі стінки такого резонатора виконати із ВТНП, то, знаючи структуру поля в резонаторі та його геометрію, по даним вимірювань власної добротності Q_0 , можна визначити поверхневий опір R_s :

$$Q_0 =$$

$$\frac{\omega \mu_0 \int_V H^2 dV}{R_s \int_S H^2 dV}$$

де Q_0 - власна добротність коливань в резонаторі;

μ_0 -магнітна проникність;

ω -кругова частота.

При вимірюванні поверхневого опору ВТНП в міліметровому діапазоні використовується циліндричний об'ємний резонатор з модою H_{011} , так як добротність коливань у ньому в порівнянні з добротністю коливань других типів велика. Це визначається особливістю структури поля, а також відсутністю втрат з аксіальними струмами на границі циліндричної поверхні резонатор-зразок ВТНП.

При розробці методик вимірювання поверхневого опору керамік і плівок ВТНП використовувався прохідний мідний слабозв'язаний резонатор з робочою модою TE_{011} . Другі моди подавлялись спеціальними методами. Як відомо, власна добротність коливань резонатора, виготовленого повністю з одного матеріала, з TE_{011} модою може бути виражена у вигляді

$$Q_{011} = \frac{\omega \mu_0 a \left[\left(\frac{r_{01}}{a} \right)^2 + \left(\frac{\pi}{b} \right)^2 \right]}{2R_s \left[\left(\frac{r_{01}}{a} \right)^2 + \frac{a}{b} \left(\frac{\pi}{b} \right)^2 \right]} \quad (12.33)$$

або для резонатора, торцева стінка якого заміщена ВТНП-матеріалом.

$$Q_0 = \frac{\omega \mu_0 a \left\{ \left(\frac{r_{01}}{a} \right)^2 + \left(\frac{\pi}{b} \right)^2 \right\}}{2 \left[\left(\frac{r_{01}}{a} \right)^2 + \frac{a}{b} \left(\frac{\pi}{b} \right)^2 \right] R_{sm} + \frac{a}{b} \left(\frac{\pi}{b} \right)^2 R_x} \quad (12.34)$$

де R_{sm} , R_{sc} - поверхневий опір метала і надпровідника відповідно;

$$r_{01}=3.832;$$

a , b - геометричні коефіцієнти, які залежать від форми.

Із виразу (12.34) можна отримати

$$Q_0 = \frac{1}{\frac{1}{Q_m} + B(R_{sc} - R_{sm})}, \quad (12.35)$$

де Q_m - власна добротність резонатора, виконаного цілком із нормального метала;

B - коефіцієнт геометрії та частоти резонатора.

Виразимо R_{sc} із (12.35)

$$R_{sc} = \left(\frac{1}{Q_c} - \frac{1}{Q_m} \right) \frac{1}{B} + R_{sm} \quad (12.36)$$

де Q_c - власна добротність резонатора, виконаного із нормального метала, при заміні його робочої поверхні зразком досліджуваного надпровідника.

Таким чином, для вимірювання поверхневого опору зразка ВТНП необхідно спочатку виконати калібровочні вимірювання поверхневого опору міді (визначити температурний хід Q_m і R_{sm}), а потім, вимірюючи температурний хід добротності резонатора зі зразком ВТНП, визначити величину R_{sc} .

12.4.Висновки

Високотемпературні надпровідниками називають надпровідники, що можуть знаходитися у надпровідниковій фазі при температурах близьких до температури кипіння азоту (77К). На даний момент розповсюдження набули лише високотемпературні надпровідники 2 роду.

Високотемпературна надпровідність дає змогу використовувати властивості надпровідників без використання дорогого обладнання, що, безперечно, є дуже важливим для розвитку надпровідникової техніки.

В розділі розглянуті основні теоретичні відомості щодо надпровідників 2 роду та схеми методів їх дослідження. Був приведений теоретичний аналіз поведінки надпровідників 2 роду у магнітних полях як у загальному випадку, так і у випадку тонких надпровідникових плівок.

Контрольні питання:

1. В якому році відбулося відкриття високотемпературної надпровідності та нового класу металооксидних надпровідників?
2. Скільки зараз відомо високотемпературних надпровідників, які є купратами різних металів?
3. Як вони відповідно називаються по основному металу?
4. Яку практично всі ВТНП мають структуру типу перовскіта з площинами із атомів Cu і O?
5. Чи є високотемпературні надпровідники типовими представниками надпровідників II роду з дуже великим

співвідношенням лондоновської довжини до довжини когерентності - порядку декількох сотень?

6. Які методи з можливих методів вимірювання поверхневого імпедансу мають найменшу похибку?
7. Чому резонансні методи мають значно менші похибки, ніж при амплітудних вимірюваннях?
8. Коли були отримані перші ВТНП?
9. Як вони були отримані?
10. Що отримувалося в результаті?
11. Чому такі ВТНП називають керамічними або гранулярними?
12. Хто розвинув послідовну феноменологічну теорію надпровідності другого роду на основі квазімікроскопічної теорії Гінзбурга – Ландау?
13. В якому році це відбулося?
14. Чому у повністю однорідному зразку, навіть при досить малій силі Лоренца, переміщення вихрів пов'язано із втратою енергії зникнення надпровідності?
15. Що називається пінінгом?
16. Коли він виникає і коли він відсутній?
17. Що називається ефективними центрами пінінга?
18. Скільки існує категорій дефектів, та відповідаючих їм слабких зв'язків, які визначають НВЧ властивості ВТНП плівок?
19. В чому полягає різниця між надпровідниками першого роду та другого роду?
20. Від чого залежить похибка вимірювання R_s при відомій величині поверхневого опору металу R_0 ?
21. Від чого залежить сила пінінгу, чим вона обумовлена?
22. Чому при відомій величині поверхневого опору металу R_0 похибка вимірювання R_s залежить від похибки добротності, а також від області зміни значень R_s ?
23. Чому методики вимірювання поверхневого імпедансу повинні забезпечувати можливість дослідження в широких температурних інтервалах?
24. Назвіть діапазон цих інтервалів?
25. На чому основані резонансні методи визначення поверхневого імпеданса?

13. ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ НАДПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ

13.1. Вступ. Загальні положення

Розвиток багатьох важливих напрямків сучасної фізики, техніки й технології виявився неможливим без проникнення у світ низьких та наднизьких температур, а також - у природу незвичайних явищ, які відбуваються при глибокому та надглибокому охолодженні. Дослідження надпровідності є досить важливою проблемою сучасної фізики. Завдяки надпровідним матеріалам з'явилась можливість створення сучасних високотехнологічних приладів починаючи від реалізації *кубітів* – основних елементів квантових комп'ютерів і закінчуючи *маглевами* – поїздами на магнітних подушках.

Надпровідні матеріали діляться на багато різних видів і характеризуються різними параметрами, але найбільш цікавою для сучасної науки є критична температура. Сучасна фізика надпровідників націлена на відкриття надпровідних матеріалів з критичною температурою вищою або рівною температурі рідкого азоту. Рідкий азот є дешевим кріоагентом, оскільки він є відходним продуктом при утворенні великого різноманіття газів, необхідних в медицині та на виробництвах. Тому відкриття такого надпровідного матеріалу дозволить створювати більш доступні пристрої та розробки, що базуються на явищі надпровідності. Надпровідність як і кріоелектроніка, тобто електроніка із використанням низьких температур обіцяють стати галузями сучасної техніки й технології, що найбільш бурхливо розвиваються у третьому тисячолітті. Показано стабілізацію надпровідної фази, зменшення електромагнітних втрат і збільшення критичного струму на основі вимірювань магнітної сприйнятливості на змінному струмі та температурних залежностей електроопору.

Відкриття у 1986 році високотемпературної надпровідності та нового класу металооксидних надпровідників дало потужний поштовх дослідженням в цій області. Досягнуте в 1987 році підвищення критичної температури до $T > 90$ К створило принципово нові можливості для надпровідникової електроніки.

Практичне використання надпровідників для створення НВЧ пристроїв дозволяє одержувати унікальні показники характеристик (добротності, чутливості, швидкодії, затухання та інших), які не можливо отримати при використанні звичайних металевих провідників. Для успішного дослідження високотемпературних (ВТНП) матеріалів, особливо при відсутності задовільних теоретичних моделей процесів, що в них відбуваються, велике значення має створення, по можливості, більш точних методів і засобів вимірювання їх характеристичних параметрів, із яких одним з основних являється поверхневий імпеданс на НВЧ. Його активна компонента характеризує співвідношення спарених і одиничних носіїв заряду, а уявна компонента – глибину проникнення магнітного поля в ВТНП, а значить, довжину кореляції та вільного пробігу спарених електронів. Визначення абсолютної величини опору має велике значення для створення технології виробництва високоякісних плівок ВТНП.

Величина поверхневого опору, як інтегральна характеристика матеріалу дозволяє отримати відомості про наявність в цій плівці дефектів та визначити їх тип і концентрацію. Особливо це проявляється при застосуванні потужних магнітних полів порядку десятків кілоерстед. Із можливих методів вимірювання поверхневого імпедансу найменшу похибку мають резонансні методи, оскільки вони побудовані на основі вимірювань частоти і фази, похибка у визначенні яких значно менша, ніж при амплітудних вимірюваннях. Розвиток багатьох важливих напрямків сучасної фізики, техніки й технології виявився неможливим без проникнення у світ низьких та наднизьких температур, а також у природу незвичайних явищ, які відбуваються при глибокому та надглибокому охолодженні. Завдяки тому, що тепловий рух атомів "вимерзає" й термічна енергія стає все меншою при зниженні температури, електронні й квантові властивості стають домінуючими у конденсованому стані. Саме це дає змогу спостерігати, вивчати й застосовувати унікальні макроскопічні квантові явища надпровідності і надплинності.

13.2. Фізика надпровідних матеріалів

13.2.1. Теорія Бардіна – Купера – Шріффера

Теорія BCS або теорія Бардіна-Купера-Шріффера (названа на честь Джона Бардіна, Леона Купера і Джона Роберта Шріффера) - перша мікроскопічна теорія надпровідності з часу відкриття надпровідності вченим Хайке Камерлінг Оннесом в 1911 році. Теорія описує надпровідність як мікроскопічний ефект, викликаний конденсацією пар Купера. Теорія також використовується в ядерній фізиці для опису взаємодії пари між нуклонами в атомному ядрі.

Він був запропонований Бардіном, Купером та Шріффером у 1957 році; за цю теорію вони отримали Нобелівську премію з фізики в 1972 році.

Швидкий прогрес у розумінні надпровідності набрав обертів у середині 1950-х. Він розпочався з роботи 1948 року "Про проблему молекулярної теорії надпровідності", де Фріц Лондон припустив, що феноменологічні рівняння Лондона можуть впливати з когерентності квантового стану. У 1953 році Брайан Піппард, спонуканий експериментами із проникненням, запропонував змінити рівняння Лондона за допомогою нового параметра масштабу, який називається довжиною когерентності. Потім Джон Бардін у статті 1955 р. "Теорія ефекту Мейснера в надпровідниках" стверджував, що така модифікація природно відбувається в теорії з енергетичним зазором. Ключовим інгредієнтом було обчислення Леоном Купером зв'язаних станів електронів, що піддаються дії сили притягання, у його роботі "Зв'язані електронні пари в виродженому фермі-газі", 1956 р.

У 1957 році Бардін та Купер зібрали ці інгредієнти та побудували таку теорію, - теорію BCS, разом із Робертом Шріффером. Теорія була вперше опублікована в квітні 1957 року в листі "Мікроскопічна теорія надпровідності". Демонстрація того, що фазовий перехід є другим порядком, що він відтворює ефект Майснера та розрахунки питомих теплоємностей та глибин проникнення, з'явилася у грудні 1957 року в статті "Теорія надпровідності". За цю теорію вони отримали Нобелівську премію з фізики в 1972 році.

У 1986 р. В La-Ba-Cu-O була виявлена високотемпературна надпровідність при температурі до 30 К. В результаті проведених експериментів було визначено більше матеріалів із перехідною температурою до близько 130 К, що значно перевищує попередню межу близько 30 К. Вважається, що лише теорія БКС не може пояснити це явище і що інші ефекти також відіграють роль. Ці ефекти досі ще не повністю зрозумілі; можливо, вони навіть контролюють надпровідність при низьких температурах для деяких матеріалів.

При досить низьких температурах електрони поблизу поверхні Фермі стають нестійкими до утворення пар Купера. Купер показав, що таке зв'язування відбуватиметься при наявності привабливого потенціалу, яким би слабким він не був. У звичайних надпровідниках притягання, як правило, приписують взаємодії електрон-гратка. Однак теорія BCS вимагає лише того, щоб потенціал був привабливим, незалежно від його походження. У рамках BCS надпровідність - це макроскопічний ефект, який виникає в результаті конденсації куперівських пар. Вони мають деякі бозонні властивості, а бозони при досить низькій температурі можуть утворювати великий конденсат Бозе – Ейнштейна. Надпровідність одночасно пояснив Микола Боголюбов за допомогою перетворень Боголюбова.

У багатьох надпровідниках приваблива взаємодія між електронами (необхідна для сполучення) здійснюється опосередковано взаємодією між електронами та вібраційною кристалічною решіткою (фононами). Грубо кажучи, картина така: електрон, що рухається по провіднику, буде залучати в решітку позитивні заряди поблизу.

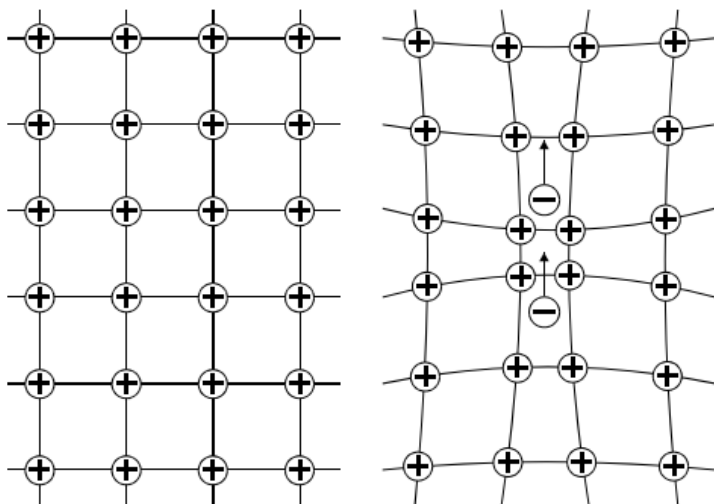


Рис. 40. Куперівська пара електронів.

Ця деформація решітки змушує інший електрон із протилежним спіном рухатися в область вищої позитивної щільності заряду. Потім два електрони стають корельованими. Оскільки у надпровіднику багато таких електронних пар, ці пари дуже сильно перекриваються та утворюють дуже колективний конденсат. У цьому «конденсованому» стані розрив однієї пари змінить енергію всього конденсату - не лише окремого електрона або однієї пари. Таким чином, енергія, необхідна для розриву будь-якої окремої пари, пов'язана з енергією, необхідною для розриву всіх пар (або більше, ніж просто двох електронів). Оскільки спарювання збільшує цей енергетичний бар'єр, удари коливальних атомів у провіднику (малі при досить низьких температурах) недостатні для впливу на конденсат в цілому, або на будь-яку окрему "пару-член" всередині конденсату. Таким чином, електрони залишаються в парі разом і протистоять усім ударам, при цьому потік електронів в цілому (струм через надпровідник) не буде відчувати опору. Таким чином,

колективна поведінка конденсату є вирішальним компонентом, необхідним для надпровідності. Теорія BCS виходить з припущення, що між електронами існує якесь притягання, яке може подолати кулонівське відштовхування. У більшості матеріалів (у низькотемпературних надпровідниках) це тяжіння відбувається побічно шляхом зв'язку електронів із кристалічною решіткою (як пояснювалося вище). Однак результати теорії BCS не залежать від походження привабливої взаємодії. Наприклад, пари Купера спостерігали у надхолодних газах ферміонів, де однорідне магнітне поле було налаштоване на їх резонанс Фешбаха. Оригінальні результати BCS (розглянуті нижче) описували надпровідний стан s-хвилі, що є правилом серед низькотемпературних надпровідників, але не реалізується у багатьох нетрадиційних надпровідниках, таких як високотемпературні надпровідники з хвилею d.

BCS здатний наблизити квантово-механічний стан багатьох тіл системи (привабливо взаємодіючих) електронів всередині металу. Це утворення тепер відоме як стан BCS. У нормальному стані металу електрони рухаються незалежно, тоді як у стані BCS вони зв'язані в пари Купера завдяки привабливій взаємодії. Формалізм BCS заснований на зменшеному потенціалі притягання електронів. У межах цього потенціалу пропонується варіаційний анзац для хвильової функції. Пізніше було показано, що цей анзац є точним у щільній межі пар. Зауважимо, що безперервне перетинання між розведеним та щільним режимами залучення пар ферміонів досі залишається відкритою проблемою, яка зараз привертає багато уваги в області надхолодних газів.

13.2.2. Класифікація надпровідних матеріалів за магнітними властивостями

Хоча надпровідники можуть реагувати однаково, коли знаходяться в прикладеному магнітному полі, існують відмінності, які розділяють надпровідники на дві категорії залежно від того, як вони реагують. Для всіх надпровідників існує максимальне магнітне поле, яке називається критичним магнітним полем, B_c , і яке може бути застосовано до того, як намагніченість, протилежна магнітному полю, досягне

максимуму і надпровідник повернеться до свого непровідного стану. Для надпровідника типу I ця пряма залежність між прикладеним магнітним полем і протилежним намагнічуванням впливає доти, доки не буде досягнуто критичне магнітне поле і надпровіді більше не буде. Коли ця точка досягнута, ефект Мейснера, який виникав би в надпровіднику аж до зникнення критичного магнітного поля, і магнітне поле могло безперешкодно проходити через надпровідник.

Для надпровідників типу II існує додатковий стан, який виникає між станом Мейснера та нормальним станом. Цей стан, званий змішаним станом або вихровим станом, відзначається змішуванням нормального та майснерського станів. Магнітне поле може проходити через надпровідник у певних частинах, де відбувається нормальний стан, тоді як решта надпровідника проявляє ефект Мейснера і виганяє магнітне поле. Перехід від ефекту Мейснера до вихрового стану відбувається при меншому критичному магнітному полі, B_{c1} . Цей вихровий стан продовжує виникати у верхньому критичному магнітному полі, B_{c2} , де магнітне поле стає занадто сильним, щоб надпровідник вигнався, а надпровідник дозволяє всім магнітним полям проходити через нього, повертаючи його до свого нормального стану. Між цими двома крайніми місцями відбувається вихровий стан, де всередині надпровідника розвиваються невеликі трубчасті області, всередині яких надпровідник знаходиться у нормальному стані. Діапазон станів для надпровідника типу II можна побачити на рисунку 42. Через ці потокові трубки або вихори магнітне поле пропускається. Як і на краю надпровідника, на внутрішній стороні поточкових трубок розвиваються струми, що перешкоджають попаданню магнітного поля в ділянки стану Мейснера надпровідника. Саме в цьому вихровому стані відбувається закріплення потоку.

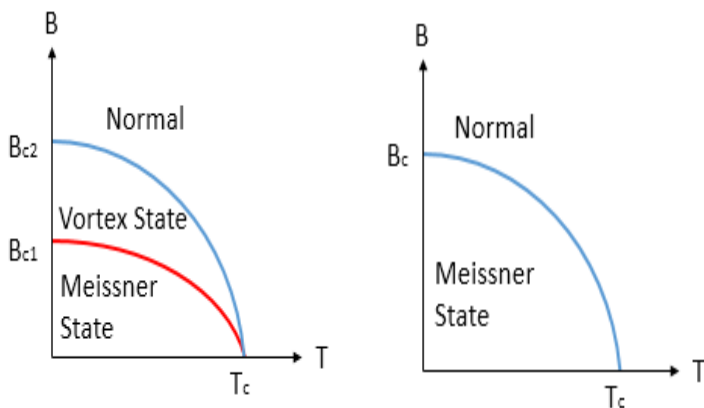


Рис. 41. Діапазон різних станів для 2-го типу надпровідника

13.2.3. Класифікація надпровідних матеріалів за їх поведінкою

Надпровідникові матеріали діляться на два види, враховуючи те, що ми знаємо про їх поведінку. Існують традиційні та нетрадиційні надпровідники.

У звичайних надпровідниках спарювання електронів, що призводить до надпровідності, опосередковується гратчастими коливаннями (фононами). Це описано мікроскопічно теорією Мігдала-Еліашберга. За останні 15 років, після повідомлення про надпровідність з $T_c = 40$ К у дибориді магнію (MgB_2), було досягнуто значного розуміння специфічних для матеріалу характеристик, які визначають надпровідну поведінку справжніх сполук.

Про надпровідні властивості $CeCu_2Si_2$, типу важкого ферміонного матеріалу, повідомляв у 1979 р. Френк Стегліх. Довгий час вважалося, що $CeCu_2Si_2$ є синглетним надпровідником із хвилею з хвилею, але з середини 2010-х років це поняття було суперечливим. На початку вісімдесятих років було виявлено ще багато нетрадиційних важких ферміонних надпровідників, включаючи $UBe1_3$, UPt_3 і URu_2Si_2 . У кожному з цих матеріалів анізотропність спарювання пов'язана із степенною залежністю швидкості релаксації ядерно-магнітного

резонансу (ЯМР) та питомої теплоємності від температури. Наявність вузлів у надпровідниковій щілині UPt_3 було підтверджено в 1986 р. із поляризаційної залежності ослаблення ультразвуку. Перший нетрадиційний триплетний надпровідник, органічний матеріал (TMTSF) $2PF_6$, був відкритий Денисом Джеромом та Клаусом Бехгордом у 1979 р. Нещодавні експериментальні роботи груп Пола Чайкіна та Майкла Нотона, а також теоретичний аналіз їх даних Андрієм Лебедом твердо підтвердили нетрадиційний характер надпровідних сполучень в органічних матеріалах $2X$ ($X = PF_6, ClO_4$ та ін.). Високотемпературна синглетна d-хвильова надпровідність була відкрита Дж. Беднорц та К.А. Мюллер в 1986 р., який виявив, що на основі лантану купрат-перовскітний матеріал $LaBaCuO_4$ розвиває надпровідність при критичній температурі (T_c) приблизно 35 К (-238 градусів Цельсія). Це значно вище найвищої критичної температури, відомої на той час ($T_c = 23$ К), і, отже, нове сімейство матеріалів називали високотемпературними надпровідниками. За це відкриття Беднорц і Мюллер отримали Нобелівську премію з фізики в 1987 році. З тих пір було синтезовано багато інших високотемпературних надпровідників. LSCO ($La_2 - xSr_xCuO_4$) був відкритий того ж року (1986). Незабаром, у січні 1987 р. Було виявлено, що оксид міді барію ітрію барію (YBCO) має T_c 90 К, перший матеріал, що досяг надпровідності вище температури кипіння рідкого азоту (77 К). Це дуже важливо з точки зору технологічного застосування надпровідності, оскільки рідкий азот набагато дешевший за рідкий гелій, який необхідний для охолодження звичайних надпровідників до їх критичної температури. У 1988 р. Були виявлені стронцій вісмуту кальцію оксид міді (BSCCO) з T_c до 107 К, та оксид міді кальцію барію талію барію (TBCCO) ($T =$ талій) з T_c 125 К. Нинішня рекордна критична температура становить близько $T_c = 133$ К (-140 ° С) при стандартному тиску, і дещо вищі критичні температури можуть бути досягнуті при високому тиску. Проте в даний час вважається малоймовірним, що купратні перовскітні матеріали досягнуть надпровідності при кімнатній температурі.

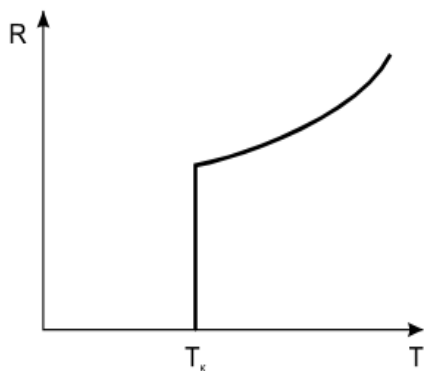


Рис. 42. Критична температура надпровідника I роду

З іншого боку, в останні роки були виявлені інші нетрадиційні надпровідники. До них належать такі, які не проводять надпровід при високих температурах, такі як рутенат стронцію Sr_2RuO_4 , але які, як і високотемпературні надпровідники, нетрадиційні іншими способами (наприклад, походження сили притягання, що веде до утворення пар Купера може відрізнятися від того, що постулюється в теорії БКС). На додаток до цього були виявлені надпровідники, які мають надзвичайно високі значення T_c , але не є купратними перовскітами. Деякі з них можуть бути екстремальними прикладами звичайних надпровідників (це підозра на диборид магнію, MgB_2 , з $T_c = 39 \text{ K}$). Інші мають більше нетрадиційних функцій.

13.2.4. Магнітні явища у надпровіднику

Одразу після відкриття надпровідності у 1911 р. Камерлінг-Оннес спробував отримати сильне магнітне поле у надпровідній котушці, проте з'ясував, що у надпровідному стані матеріал стає дімагнетиком, тобто магнітне поле виштовхується з матеріалу (рис. 42).

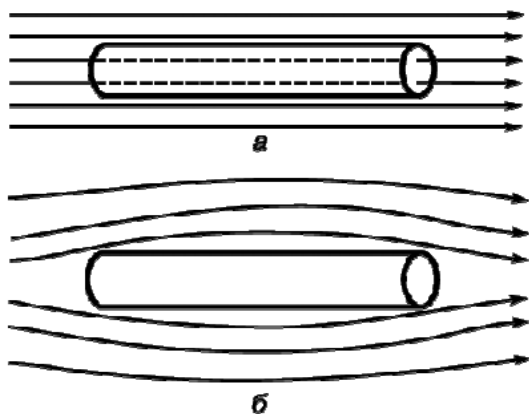


Рис. 43. Взаємодія магнітного поля зі звичайним (а) та надпровідним (б) стержнем.

Механізм цього виштовхування відкрив німецький фізик В.Мейснер. Він з'ясував, що у надпровіднику, який вміщений у магнітне поле виникають колові струми. Ці струми створюють власні магнітні поля, що виштовхують зовнішнє поле з надпровідника. Цей ефект вже використовується для створення підшипників та електродвигунів, у яких відсутнє тертя. Проте якщо підвищувати напруженість магнітного поля то надпровідний стан руйнується. Магнітне поле, що знищує надпровідність називається критичним полем. Для різних надпровідників воно змінюється від кількох десятків до кількох сотень тисяч гаусів. При температурі переходу критичне поле дорівнює нулю, а при абсолютному нулі воно максимальне. Електричний струм певної сили під час проходження крізь надпровідник створить критичне поле. Отже для надпровідника існує критичний (максимальний) струм, що може крізь нього проходити. Такі властивості характерні для чистих матеріалів – надпровідників першого роду. Критичні поля для таких надпровідників становлять від 20 до 800 Гс.

Чисті речовини, у яких спостерігається явище надпровідності, нечисленні. Найчастіше надпровідність буває у сплавів. У чистих речовин має місце повний ефект Мейснера, а у сплавів не

відбувається повного виштовхування магнітного поля з обсягу (частковий ефект Мейснера). Речовини, що проявляють повний ефект Мейснера, називаються зверхпровідниками першого роду, а частковий - зверхпровідниками другого роду. Однак варто зазначити, що в низьких магнітних полях повним ефектом Мейснера володіють всі типи надпровідників.

У надпровідників другого роду в обсязі є кругові струми, що створюють магнітне поле, яке, однак, заповнює не весь обсяг, а розподілено в ньому у вигляді окремих ниток вихорів Абрикосова. Що ж стосується опору, він дорівнює нулю, як і в надпровідниках першого роду, хоча рух вихорів під дією поточного струму створює ефективний опір у вигляді дисипативних втрат на пересування магнітного потоку всередині надпровідника, чого уникають введенням в структуру надпровідника дефектів - центрів піннінга, за які вихори «чіпляються».

13.3. Високотемпературна надпровідність

13.3.1. Природа високотемпературної надпровідності

Високотемпературні надпровідники оперативно визначаються як матеріали, які поведуться як надпровідники при температурі вище 77 K ($-196,2^{\circ}\text{C}$; $-321,1^{\circ}\text{F}$), температурі кипіння рідкого азоту, одному з найпростіших теплоносіїв у кріогеніці. Усі надпровідні матеріали, відомі при звичайному тиску, в даний час працюють при набагато нижчих температурах навколишнього середовища, і тому потребують охолодження. Більшість високотемпературних надпровідників - це керамічні матеріали. З іншого боку, металеві надпровідники зазвичай працюють нижче -200°C : їх тоді називають низькотемпературними надпровідниками. Металеві надпровідники також є звичайними надпровідниками, оскільки вони були відкриті та використовувались до високотемпературних. Керамічні надпровідники зараз стають придатними для практичного використання, але вони все ще мають багато виробничих проблем, і є дуже мало успішних практичних прикладів працевлаштування. Більшість керамічних виробів є крихкими, що робить виготовлення проводів з них дуже

проблематичним. Основною перевагою високотемпературних керамічних надпровідників є те, що їх можна охолодити за допомогою рідкого азоту. З іншого боку, металеві надпровідники зазвичай потребують більш складних охолоджуючих рідин - переважно рідкого гелію. На жаль, жоден із високотемпературних надпровідників не охолоджується лише сухим льодом, і жоден з них не працює при кімнатній температурі та тиску (вони працюють значно нижче найнижчої температури, зафіксованої на Землі). Для всіх високотемпературних надпровідників потрібні певні системи охолодження. Основний клас високотемпературних надпровідників відноситься до класу оксидів міді (лише деяких конкретних оксидів міді). Другим класом високотемпературних надпровідників у практичній класифікації є клас сполук на основі заліза. Диборид магнію іноді входить до складу високотемпературних надпровідників: його відносно просто виготовити, але він надпровідний лише при температурі – 230°C , що робить його непридатним для охолодження рідким азотом (приблизно на 30°C нижче температури потрійної точки азоту). Наприклад, його можна охолодити рідким гелієм, який працює при значно нижчих температурах. Багато керамічних надпровідників фізично поведуться як надпровідники другого типу. Перший високотемпературний надпровідник був відкритий в 1986 р. Дослідниками IBM Беднорцем і Мюллером, яким у 1987 р. була присуджена Нобелівська премія з фізики "за важливий прорив у відкритті надпровідності в керамічних матеріалах".

Деякі супергідридні сполуки надзвичайно високого тиску зазвичай класифікуються як високотемпературні надпровідники. Насправді багато статей про високотемпературні надпровідники можна знайти в цьому дослідженні газів високого тиску, яке не підходить для практичного застосування. Нинішнім рекордсменом ТК є вуглеводневий гідрид сірки, що перевищило попередній рекорд, проведений декагідридом лантану, майже на 30°C .

13.3.2. Високотемпературні надпровідні матеріали

13.3.2.1. Купрати

Купрати – шаруваті матеріали, що складаються із надпровідних шарів оксиду міді, розділених розпірними шарами. Купрати зазвичай мають структуру, близьку до структури двовимірного матеріалу. Їх надпровідні властивості визначаються електронами, що рухаються у слабкозв'язаних шарах оксиду міді (CuO_2). Сусідні шари містять такі іони, як лантан, барій, стронцій або інші атоми, які діють для стабілізації структури та легування електронів або дірок на шари оксиду міді. Недопіровані «батьківські» або «материнські» сполуки - це ізолятори Мотта з далеким антиферромагнітним порядком при досить низьких температурах. Односмугові моделі, як правило, вважають достатніми для опису електронних властивостей.

Купратні надпровідники приймають перовскітну структуру. Мідно-оксидні площини - це шахові решітки з квадратами іонів O_2^- з іонами Cu_2^+ у центрі кожного квадрата. Елементну комірку повертають на 45° від цих квадратів. Хімічні формули надпровідних матеріалів, як правило, містять дробові числа для опису легування, необхідного для надпровідності. Існує кілька сімейств купратних надпровідників, їх можна класифікувати за елементами, які вони містять, за кількістю сусідніх шарів оксиду міді в кожному надпровідному блоці. Наприклад, YBCO та BSCCO можуть альтернативно називатися Y123 та Bi2201 / Bi2212 / Bi2223 залежно від кількості шарів у кожному надпровідному блоці (n). Встановлено, що температура надпровідного переходу досягає піку при оптимальному значенні легування ($p = 0,16$) та оптимальній кількості шарів у кожному надпровідному блоці, як правило, $n = 3$.

Можливі механізми надпровідності купратів продовжують залишатися предметом значних дискусій та подальших досліджень. Визначено деякі аспекти, загальні для всіх матеріалів. Схожість між антиферромагнітним низькотемпературним станом недопірованих матеріалів та надпровідним станом, що виникає при легуванні, в першу чергу, $d_{x^2-y^2}$ орбітальним станом іонів Cu_2^+ , свідчить про те, що електрон-електронна взаємодія є більш значною, ніж електрон-

фононна взаємодія в купратах - роблячи надпровідність нетрадиційною. Недавня робота на поверхні Фермі показала, що вкладання відбувається в чотирьох точках антиферромагнітної зони Бриллюена, де існують спінові хвилі, та що надпровідна енергетична щільність в цих точках більша. Слабкі ізотопні ефекти, що спостерігаються для більшості купратів, контрастують із звичайними надпровідниками, які добре описані теорією BCS.

Подібності та відмінності у властивостях діркованих та легованих електронами купратів:

- наявність фази псевдощільності до принаймні оптимального допінгу;
- різні тенденції на графіку Уемури, що відносять температуру переходу до надрізкої щільності;
- обернений квадрат глибини проникнення у Лондона, здається, пропорційний критичній температурі для великої кількості недодопірованих купратних надпровідників, але константа пропорційності відрізняється для купратів, легованих дірками та електронами;
- лінійна тенденція передбачає, що фізика цих матеріалів є сильно двовимірною;
- універсальна особливість у формі пісочного годинника у спінових збудженнях купратів, виміряних за допомогою непружної дифракції нейтронів;
- ефект Нернста, очевидний як у надпровідній, так і в псевдощелевій фазі.

13.3.2.2. Надпровідники на основі заліза

Надпровідники на основі заліза (FeSC) - це залізозмісні хімічні сполуки, надпровідні властивості яких були виявлені в 2006 р. У 2008 році на чолі з нещодавно виявленими сполуками пніктиду заліза (спочатку відомими як оксипніктиди) вони були на перших етапах експериментів та впровадження. (Раніше більшість високотемпературних надпровідників були купратами і базувалися на шарах міді та кисню, вкладених між іншими речовинами (La, Ba, Hg)).

Цей новий тип надпровідників базується на провідних шарах заліза та пніктиду (хімічні елементи у групі 15 періодичної

системи, тут зазвичай миш'як (As) та фосфор (P)), і, схоже, представляє перспективу як наступне покоління високих температурних надпровідників.

Значний інтерес викликає те, що нові сполуки сильно відрізняються від купратів і можуть допомогти привести до теорії надпровідності, не пов'язаної з BCS. Зовсім недавно їх стали називати феропніктидами. Перші знайдені належать до групи оксипніктидів. Деякі сполуки відомі з 1995 р., а їх напівпровідникові властивості відомі та запатентовані з 2006 р. Також було встановлено, що деякі халькогени заліза надпровідні. Нелегований β -FeSe є найпростішим надпровідником на основі заліза, але з різноманітними властивостями. Він має критичну температуру (T_c) 8 K при нормальному тиску і 36,7 K під високим тиском та за допомогою інтеркаляції. Поєднання інтеркаляції та тиску призводить до відновлення надпровідності при 48 (див. та посилання на них). Підмножина надпровідників на основі заліза із властивостями, подібними до оксипніктидів, відома як 122 арсениди заліза, привернула увагу в 2008 році завдяки їх відносній простоті синтезу. Оксипніктиди, такі як LaOFeAs, часто називають пніктидами 1111.

Кристалічний матеріал, хімічно відомий як LaOFeAs, укладає шари заліза та миш'яку, куди протікають електрони, між площинами лантану та кисню. Заміна до 11 відсотків кисню фтором покращила з'єднання - воно стало надпровідним при температурі 26 кельвінів, повідомляє команда в Журналі Американського хімічного товариства від 19 березня 2008 року. Подальші дослідження інших груп дозволяють припустити, що заміна лантану в LaOFeAs іншими рідкісноземельними елементами, такими як церій, самарій, неодим і празеодім, призводить до надпровідників, які працюють при 52 кельвінах.

Надпровідники пніктиду заліза кристалізуються в шарувату структуру [FeAs], чергуючись із спейсером або блоком резервуару заряду. Таким чином, сполуки можна класифікувати за системою "1111" RFeAsO (R: рідкісноземельний елемент), включаючи LaFeAsO, SmFeAsO, PrFeAsO, тощо; "122" типу BaFe₂As₂, SrFe₂As₂ або CaFe₂As₂; типу "111" LiFeAs, NaFeAs, і

LiFeP. Легування або прикладений тиск перетворюють сполуки на надпровідники.

Такі сполуки, як $\text{Sr}_2\text{ScFePO}_3$, виявлені в 2009 році, називаються сімейством '42622', як $\text{FePSr}_2\text{ScO}_3$. Заслугує на увагу синтез $(\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{-y})(\text{Fe}_2\text{Pn}_2)$ (або Al-42622 (Pn); Pn = As і P) за допомогою техніки синтезу під високим тиском. Al-42622 (Pn) демонструє надпровідність як для Pn = As, так і для P з перехідними температурами 28,3 К та 17,1 К відповідно. Параметри а-решітки Al-42622 (Pn) ($a = 3,713 \text{ \AA}$ та $3,692 \text{ \AA}$ для Pn = As та P, відповідно) є найменшими серед залізоніктидних надпровідників. Відповідно, Al-42622 (As) має найменший кут зв'язку As-Fe-As ($102,1^\circ$) і найбільшу відстань As від площин Fe ($1,5 \text{ \AA}$). Техніка високого тиску також дає $(\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{-y})(\text{Fe}_2\text{Pn}_2)$ (Pn = As і P), перші повідомлення про надпровідники на основі заліза зі структурою '32522' на основі перовскіту. Температура переходу (T_c) дорівнює 30,2 К для Pn = As і 16,6 К для Pn = P. Виникнення надпровідності пояснюється малою константою ґратки тетрагональної а-осі цих матеріалів. З цих результатів було встановлено емпіричний зв'язок між константою ґратки а-осі та T_c у надпровідниках на основі заліза.

У 2009 році було показано, що недопіровані залізні ніктиди мають магнітну квантову критичну точку, що виникає внаслідок конкуренції між електронною локалізацією та маршрутом.

13.4. Приклади використання надпровідників

13.4.1. Надпровідні магніти

Надпровідний магніт - це електромагніт, виготовлений із котушок надпровідного дроту. Під час роботи їх потрібно охолоджувати до криогенних температур. У своєму надпровідному стані провід не має електричного опору і тому може проводити набагато більший електричний струм, ніж звичайний провід, створюючи інтенсивні магнітні поля. Надпровідні магніти можуть створювати великі магнітні поля, ніж усі, крім найсильніших непровідних електромагнітів, і можуть бути дешевшими в експлуатації, оскільки енергія не розсіюється як тепло в обмотках. Вони використовуються в апаратах для МРТ у лікарнях та в науковому обладнанні, такому

як ЯМР-спектрометри, мас-спектрометри, термоядерні реактори та прискорювачі частинок. Вони також використовуються для левітації, наведення та руху в залізничній системі з магнітною левітацією (*маглев*), що будується в Японії.

Під час роботи магнітні обмотки повинні охолоджуватися нижче їх критичної температури, температури, при якій матеріал обмотки змінюється від нормального резистивного стану і стає надпровідником. Зазвичай обмотки охолоджуються до температур значно нижче їх критичної температури, оскільки чим нижча температура, тим краще працюють надпровідні обмотки - тим вищі струми та магнітні поля вони можуть витримувати, не повертаючись до свого непровідного стану. Для підтримки обмоток магніту при температурі, достатній для підтримки надпровідності, зазвичай використовують два типи режимів охолодження:

- Механічне охолодження,
- Охолодження за допомогою рідкого кріоагента

Рідкий гелій використовується як теплоносіє для багатьох надпровідних обмоток. Він має температуру кипіння 4,2 К, набагато нижчу за критичну температуру більшості обмотувальних матеріалів. Магніт і теплоносіє містяться в теплоізовльованому контейнері (дюарі), який називається кріостатом. Щоб гелій не закипав, кріостат, як правило, виготовляється із зовнішньою оболонкою, що містить (значно дешевший) рідкий азот при 77 К. Альтернативно, тепловий екран, виготовлений з провідного матеріалу і підтримується в діапазоні температур 40 К - 60 К, охолоджується струмопровідні з'єднання з холодною головкою кріоохолоджувача, розміщується навколо заповненої гелієм посудини, щоб підтримувати надходження тепла до останнього на прийнятному рівні. Однією з цілей пошуку високотемпературних надпровідників є побудова магнітів, які можуть охолоджуватися лише рідким азотом. При температурі вище приблизно 20 К охолодження може бути досягнуте без випарювання кріогенних рідин.

Через збільшення вартості та зменшення доступності рідкого гелію багато надпровідних систем охолоджуються за допомогою двоступеневого механічного охолодження. Взагалі

використовуються два типи механічних кріоохолоджувачів, які мають достатню охолоджуючу потужність, щоб підтримувати магніти нижче їх критичної температури. Кріокулер Gifford-McMahon доступний у продажу з 1960-х років і знайшов широке застосування. Цикл регенерації G-M у кріоохолоджувачі працює за допомогою поршневого витиснювача та теплообмінника. Крім того, 1999 рік ознаменувався першим комерційним застосуванням за допомогою кріоохолоджувача з імпульсною трубкою. Ця конструкція кріоохолоджувача стає все більш поширеною через низьку вібрацію та довгий інтервал експлуатації, оскільки конструкції імпульсних труб використовують акустичний процес замість механічного переміщення. Типова для двоступеневих холодильників перша ступінь пропонує більшу охолоджувальну здатність, але при більш високій температурі ≈ 77 К, а друга ступінь - $\approx 4,2$ К та $< 2,0$ ватт потужності охолодження. При використанні перша ступінь використовується переважно для допоміжного охолодження кріостата, а друга - для охолодження магніту.

Максимальне магнітне поле, яке можна досягти в надпровідному магніті, обмежується полем, при якому матеріал обмотки перестає бути надпровідним, його "критичним полем", H_c , яке для надпровідників типу II є його верхнім критичним полем. Іншим обмежуючим фактором є "критичний струм", I_c , при якому матеріал обмотки також перестає бути надпровідним. Досягнення магнітів зосереджені на створенні кращих звивистих матеріалів.

Надпровідні частини більшості сучасних магнітів складаються з ніобій-титану. Цей матеріал має критичну температуру 10 кельвінів і може надпроводити приблизно до 15 тесла. Більш дорогі магніти можна зробити з ніобій-олова (Nb_3Sn). Вони мають T_c 18 К. Під час роботи при 4,2 К вони здатні протистояти набагато більшій напруженості магнітного поля, до 25-30 тесла. На жаль, набагато складніше виготовити необхідні нитки з цього матеріалу. Ось чому іноді використовується комбінація Nb_3Sn для секцій високого поля та $NbTi$ для секцій нижчого поля. Ванадій-галій - ще один матеріал, що використовується для високопольних вставок.

Високотемпературні надпровідники (наприклад, BSCCO або YBCO) можуть використовуватися для високопольових вставок, коли необхідні магнітні поля перевищують Nb_3Sn . BSCCO, YBCO або диборид магнію також можуть використовуватися для струмовідводів, що проводять сильні струми від кімнатної температури до холодного магніту без супутнього великого витоку тепла з резистивних відведень.

Обмотки котушки надпровідного магніту виготовлені з проводів або стрічок надпровідників типу II (наприклад, ніобій-титан або ніобій-олово). Сам дріт або стрічка можуть бути виготовлені з крихтих ниток (товщиною близько 20 мікрометрів) надпровідника в мідній матриці. Мідь необхідна для додання механічної стійкості та забезпечення шляху низького опору для великих струмів у випадку, якщо температура піднімається вище T_c або струм піднімається вище I_c і втрачається надпровідність. Ці нитки повинні бути настільки малими, оскільки в цьому типі надпровідника струм протікає лише в поверхневому шарі, товщина якого обмежена глибиною проникнення в Лондон. (Див. ефект шкіри) Котушка повинна бути ретельно розроблена, щоб протистояти (або протидіяти) магнітному тиску та силам Лоренца, які в іншому випадку можуть спричинити руйнування дроту або подрібнення ізоляції між сусідніми витками.

Струм до обмоток котушки забезпечується джерелом постійного струму високої струмової напруги з дуже низькою напругою, оскільки у стійкому стані єдина напруга на магніті обумовлена опором живильних проводів. Будь-яка зміна струму через магніт повинна виконуватися дуже повільно, по-перше, тому що електрично магніт є великою індуктивністю, і різка зміна струму призведе до великого стрибка напруги на обмотках, і що більш важливо, тому що швидкі зміни струму можуть викликати вихри струми та механічні напруження в обмотках, які можуть спричинити загасання (див. нижче). Отже, джерело живлення, як правило, управляється мікропроцесором, запрограмованим на здійснення поточних змін поступово, плавними пандусами. Зазвичай потрібно кілька хвилин, щоб активувати або знеструмити магніт лабораторного розміру,

досягати величини звичайного тунельного струму через контакт при напрузі порядку щілини в енергетичному спектрі надпровідника. За сучасними уявленнями, мікроскопічним механізмом тунелювання куперовських пар є андріївське відображення квазічастиц, локалізованих в потенційній ямі в області контакту.

13.4.2. Контакти Джозефсона

Ефект Джозефсона - явище протікання надпровідного струму через тонкий шар діелектрика, що розділяє два надпровідники. Такий струм називають джозефсонівським струмом, а таке з'єднання надпровідників - джозефсонівським контактом. У початковій роботі Джозефсона передбачалося, що товщина діелектричного шару багато менше довжини зверхпровідної когерентності, але подальші дослідження показали, що ефект зберігається і на набагато більших товщинах. Розрізняють стаціонарний і нестаціонарний ефекти Джозефсона. Використовуючи нестаціонарний ефект Джозефсона, можна вимірювати напругу з дуже високою точністю.

Ефект Джозефсона використовується в надпровідних інтерферометрах, що містять два паралельних контактів Джозефсона. При цьому надпровідні струми, що проходять через контакт, можуть інтерферувати. Виявляється, що критичний струм для такого з'єднання надзвичайно сильно залежить від зовнішнього магнітного поля, що дозволяє використовувати пристрій для дуже точного вимірювання магнітних полів.

Якщо в переході Джозефсона підтримувати постійну напругу, то в ньому виникнуть високочастотні коливання. Цей ефект, званий джозефсонівською генерацією, вперше спостерігали І. К. Янсон, В. М. Свистунов та І. М. Дмитренко. Можливий, звичайно, і зворотний процес - джозефсонівські поглинання. Таким чином, джозефсонівський контакт можна використовувати як генератор електромагнітних хвиль або як приймач (ці генератори і приймачі можуть працювати у діапазонах частот, недосяжних іншими методами).

У довгому джозефсонівському переході (ДДП) уздовж переходу може рухатися солітон (джозефсонівський вихор),

переносячи квант магнітного потоку. Існують і багатосолітонні стани, які переносять ціле число квантів потоку. Їх рухи описуються нелінійним рівнянням синус-Гордона. Такий джозефсонівський солітон подібний солітону Френкеля (число квантів потоку зберігається). Якщо ізолюючий шар зробити неоднорідним, то солітони будуть «чіплятися» за неоднорідності, та, щоб зрушити їх, доведеться докласти чималу велику зовнішню напругу. Таким чином, солітони можна накопичувати і пересилати уздовж переходу: природно було б спробувати використовувати їх для запису і передачі інформації в системі великого числа пов'язаних між собою ДДП (квантовий комп'ютер).

В кінці 1980-х років в Японії був створений експериментальний процесор на ефекті Джозефсона. Хоча 4-розрядний АЛП робив його непридатним на практиці, дане наукове дослідження було серйозним експериментом, який відкриває перспективи на майбутнє.

13.4.3. Надпровідниковий електродвигун

Надпровідні електричні машини - це електромеханічні системи, які спираються на використання одного або декількох надпровідних елементів. Оскільки надпровідники не мають опору постійного струму, вони, як правило, мають більшу ефективність. Найважливішим параметром, який найбільше цікавить надпровідну машину, є генерація дуже сильного магнітного поля, що неможливо у звичайній машині. Це призводить до значного зменшення обсягу двигуна; що означає значне збільшення щільності потужності. Однак, оскільки надпровідники мають нульовий опір лише за певної температури надпровідного переходу, T_c , що на сотні градусів нижче кімнатної температури, необхідна криогенність.

Гомополярні машини постійного струму є одними з найстаріших електричних машин. Майкл Фарадей зробив це в 1831 р. Надпровідні гомополярні машини постійного струму використовують надпровідники у своїх нерухомих обмотках поля та нормальні провідники у своїй обертовій обмотці. У 2005 році компанія General Atomics отримала контракт на створення великого

низькошвидкісного надпровідного гомополярного двигуна для рушія корабля. Надпровідні гомополярні генератори розглядалися як імпульсні джерела живлення для систем лазерної зброї. Однак гомополярні машини не є практичними для більшості застосувань. У минулому експериментальні синхронні надпровідні машини змінного струму виготовляли із роторами з використанням низькотемпературних металевих надпровідників, які виявляють надпровідність при охолодженні рідким гелієм. Вони спрацювали, проте висока вартість охолодження рідким гелієм зробила їх занадто дорогими для більшості застосувань.

Зовсім недавно синхронні надпровідні машини змінного струму були виготовлені з керамічними провідниками ротора, які демонструють високотемпературну надпровідність. Вони мають у своїх роторах керамічні надпровідники із рідким азотом. Керамічні надпровідники також називають високотемпературними або рідкоазотними надпровідниками. Оскільки рідкий азот є відносно недорогим і простішим в обробці, існує більший інтерес до керамічних надпровідникових машин, ніж до металевих надпровідникових металевих з рідким гелієм. Сьогоднішній інтерес до синхронних керамічних надпровідних машин змінного струму викликає більші машини, такі як генератори, що використовуються на комунальних та суднових електростанціях, та двигуни, що використовуються в рушії судна. Американські суперпровідники та Northrop Grumman створили та продемонстрували 36,5 МВт керамічний надпровідний двигун на кораблі.

Оскільки вони мають невелику вагу, а тому потребують менші витрати на вишки та будівництво, вони розглядаються як перспективна технологія генератора для вітрогенераторів. За допомогою надпровідних генераторів вага і об'єм генераторів можуть бути зменшені порівняно із синхронними генераторами з прямим приводом, що може призвести до зниження витрат на всю турбіну. Очікується, що перші комерційні турбіни будуть встановлені приблизно в 2020 році.

13.5. Висновок

Ефект надпровідності застосовується в багатьох галузях людської діяльності. Дослідження способів збільшення критичного магнітного поля дозволяє створювати

надпровідники, що мають можливість пропускати високі струми. На електростанціях досить давно застосовуються кріотурбогенератори, здатні збільшувати потужність станцій приблизно на 40%. З явищем надпровідності нерозривно пов'язаний спостережуваний в рідкому гелії ефект надплинності. Рідкий гелій є унікальною рідиною, часто його називають квантової рідиною, оскільки багато його макровластивостей є прямим відображенням подій, що відбуваються на рівні атомів і елементарних частинок. Відкриття надпровідності було б неможливо без створення технології скраплення гелію. Особливе застосування має ефект Мейсснера – він використовується у створенні магнітної подушки, яка застосовується для створення багатьох нових видів транспорту, зокрема в потягах на магнітних подушках. Надпровідність має також величезне значення для більш глибокого розуміння процесів, що відбуваються на рівні внутрішньої будови атомів. Таким чином, фундаментальні дослідження надпровідності привели до розвитку нової галузі техніки - прикладної надпровідності, що стала одним з вирішальних факторів науково-технічного прогресу.

Контрольні питання.

1. Чому дослідження надпровідності є досить важливою проблемою сучасної фізики?
2. Завдяки яким матеріалам з'явилась можливість створення сучасних високотехнологічних приладів?
3. Що таке кубіти?
4. Що таке маглеви?
5. Чому найбільш цікавою для сучасної науки є критична температура?
6. Як скорочено називається теорія Бардіна-Купера-Шріффера?
7. Чим пояснюється, швидкий прогрес у розумінні надпровідності у середині 1950-х?
8. Які феноменологічні рівняння можуть враховувати когерентності квантового стану?
9. Чому при досить низьких температурах електрони поблизу поверхні Фермі стають нестійкими до утворення пар Купера?

10. Чому у багатьох надпровідниках відбувається взаємодія між електронами та вібраційною кристалічною решіткою?
11. Як називають магнітне поле, що знищує надпровідність?
12. Як воно змінюється для різних надпровідників?
13. Які в останні роки були виявлені інші нетрадиційні надпровідники?
14. З якого припущення виходить теорія BCS?
15. В чому полягає ефект Джозефсона?
16. Як називається явище протікання надпровідного струму через тонкий шар діелектрика, що розділяє два надпровідника?
17. Що є основною перевагою високотемпературних керамічних надпровідників?
18. Що називають надпровідним магнітом?
19. Які поля можуть створювати надпровідні магніти?
20. Які вони мають економічні переваги?
21. Де вони використовуються та чому?
22. Де використовується ефект Джозефсона?
23. За яких умов надпровідники мають нульовий опір?
24. З чого складаються надпровідні частини більшості сучасних магнітів?
25. З чого виготовлені обмотки котушки надпровідного магніту?
26. Які типи режимів охолодження використовують для підтримки надпровідності?
27. Що відбувається, якщо в переході Джозефсона підтримувати постійну напругу?
28. Коли виникнуть високочастотні коливання в переході Джозефсона?
29. Що таке надпровідні електричні машини?
30. Чому вони мають більшу ефективність?
31. Що мають у своїх роторах керамічні надпровідники у надпровідних електричних машинах?
32. Де застосовується ефект надпровідності?

14. ПРОВІДНІ ДОСЯГНЕННЯ В НАУЦІ. СПІНОВІ АСИМЕТРІЇ ДЛЯ УТВОРЕННЯ СЛАБКИХ БОЗОНІВ

Результати, що нещодавно опубліковані в журналі "Physical Review D", вперше остаточно виявляють, що різні "аромати" антикварків по-різному сприяють загальному обертанню протона - і способом, протилежним відносній кількості цих ароматів.

Погляд вчених на спін протонів змінюється не вперше. У 1980-х був повномасштабний спіновий «кризис», коли експеримент у Європейському центрі ядерних досліджень (CERN) показав, що сума спінів кварків та антикварків у протоні може становити, в кращому випадку, чверть загального обертання. RHIC, науковий центр Міністерства енергетики Міністерства енергетики США для досліджень ядерної фізики в Національній лабораторії Брукхейвена, був побудований частково, щоб вчені могли вимірювати внесок інших компонентів, включаючи антикварки та глюони (які "склеюють" разом кварки та антикварки з утворенням таких частинок, як протони та нейтрони). Антикварки існують лише швидкоплинно. Вони утворюються як пари кварк-антикварк при розщепленні глюонів.

Одним із ключових міркувань є те, чи різні «аромати» морських кварків сприяють різному розвитку кругообігу. Кварки мають шість смаків - різновиди вгору і вниз, які складають протони та нейтрони звичайної видимої речовини, та ще чотири екзотичні види. Розщеплюючи глюони можуть утворити пари кварк / антикварк, пари кварк / антикварк - а іноді навіть більш екзотичні пари кварк / антикварк.

Ця модель (ліворуч) детектора STAR (фото) показує основні компоненти детектора, використані в цьому результаті. Електрони від розпаду W-бозону (або позитрони від розпаду W^+) відстежуються всередині магнітного поля за допомогою камери часової проекції (TPC). Магнітне поле змушує негативні та позитивні частинки кривитись протилежними шляхами, дозволяючи вченим визначити, що є яке. Електромагнітний калориметр у стовбурі (BEMC) вимірює енергію частинок, що виникають при зіткненнях, перпендикулярно зіткненим пучкам,

тоді як електромагнітний калориметр (ЕЕМС) робить те саме для частинок, що виходять у прямому напрямку. На цьому зображенні зображена імітована електронна доріжка (червона), що вказує на велике локалізоване відкладення енергії в ВЕМС (також червоне).

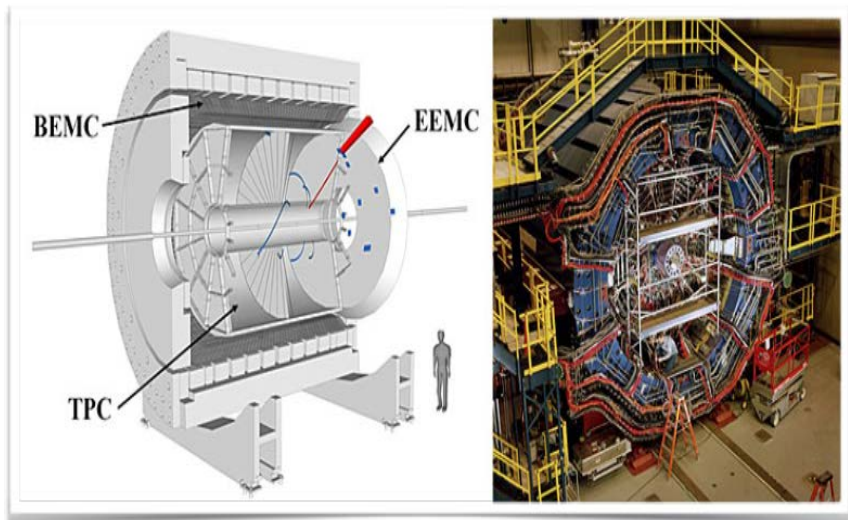


Рис.44. Детектор STAR

Цей результат являє собою накопичення даних 20-річної програми віджимання RHIC. Це кінцевий результат одного з двох початкових стовпів, що мотивує програму віджиму на зорі RHIC. Для всіх цих експериментів STAR проаналізував результати поляризованих зіткнень протонів при RHIC - зіткнень, де загальний напрямок спіна двох пучків протонів RHIC вирівнювався певними способами. Шукаючи відмінності в кількості певних частинок, що утворюються при перевертанні напрямку спіна одного поляризованого протонного пучка, можна використовувати для відстеження спінового вирівнювання різних складових - і, отже, їх внеску в загальний спіновий протон.

Для вимірювання морських кварків фізики STAR підраховали електрони та позитрони - антиматеріальні версії електронів, які

однакові у всіх відношеннях, за винятком того, що вони несуть позитивний, а не негативний електричний заряд. Електрони та позитрони походять від розпаду частинок, званих бозонами W , які також мають негативні та позитивні різновиди, залежно від того, містять вони антикварк вгору чи вниз. Різниця в кількості електронів, що утворюються при перевертанні напрямку спіна протона, що зіткнувся вказує на різницю у виробництві W^- і служить підставкою для вимірювання спінового вирівнювання вгору антикварків. Подібним чином, різниця в позитронах походить від різниці у виробництві W^+ і виконує роль незалежної функції для вимірювання спінового внеску пухових антикварків.

Останні дані включають сигнали, зафіксовані кінцевим калориметром STAR, який під час кожного зіткнення вловлює частинки, що рухаються близько до лінії променя вперед і назад. Завдяки цим новим даним, доданим до даних про частинки, що виходять перпендикулярно до зони зіткнення, вчені звузили невизначеність у своїх результатах. Дані вперше показують, що спіни вгору антикварків вносять більший внесок у загальний спін протонів, ніж спини пухових антикварків.

Зіткнення поляризованих протонів (промінь, що входить зліва на рис.45) і неполяризованих протонів (праворуч) призводять до утворення W^- бозонів (в даному випадку W^-). Детектори RHIC ідентифікують частинки, що випромінюються, коли W^- -бозони розпадаються (в даному випадку електрони, e^-) та кути, під якими вони виникають.

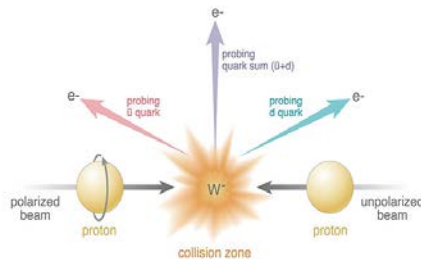


Рис. 45. Зіткнення поляризованих протонів

Кольорові стрілки представляють різні можливі напрямки, які визначають, наскільки різні аромати кварків - наприклад, антикварк "вгору" (u) і "кварк" вниз (d) - сприяють спінові протонів.

14.1. Розуміння тонких плівок

Вчені Національного синхротронного джерела світла II (NSLS-II) використовували над'яскраві рентгенівські промені, щоб візуалізувати та зрозуміти ріст і складання тонких плівок. Тонкі плівки домінують у деяких найважливіших технологіях у нашому повсякденному житті, таких як комп'ютерні чіпи та сонячні елементи. В одному дослідженні вчені продемонстрували нову здатність спостерігати за зростанням цих тонких плівок на недосконалих підкладках. Спостерігаючи за їх зростанням, вчені можуть зрозуміти, як утворюються ці матеріали, отримати уявлення про їх властивості та потенційне застосування - наприклад, в органічних сонячних елементах. Друге дослідження вивчало новий підхід з використанням тепла для спонтанного процесу, в якому різні метали утворюють 3-D взаємозв'язуючі наноструктури в тонких плівках. Ці губкоподібні структури можуть бути корисними для каталізу, виробництва та накопичення енергії та біомедичних датчиків.

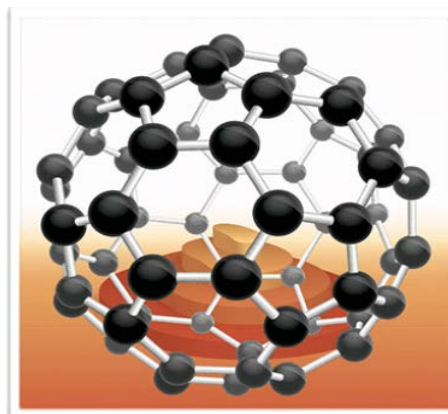


Рис. 46. "C60 - це сферична молекула, яка має структуру футбольного м'яча"

Когерентне рентгенівське випромінювання в NSLS-II дозволяє дослідникам проводити точніші спостереження за зростанням тонкої плівки в режимі реального часу.

Як і будівництво цегляної стіни, тонкі плівки «ростуть», укладаючись у шари, що перекриваються. У цьому дослідженні вчені зосередили увагу на процесі росту наноматеріалу, що називається C60, який популярний для використання в органічних сонячних елементах.

"C60 - це сферична молекула, яка має структуру футбольного м'яча", - сказав фізик Вермонтського університету Рендалл Хедрік, провідний автор дослідження. "На всіх кутах, де стикаються" чорний "і" білий "плями, є атом вуглецю, загалом 60 атомів вуглецю.

Хоча сферичні молекули C60 не ідеально вписуються в стіну поруч, як цегла, вони все одно створюють рівномірний малюнок.

Вивчення росту тонкої плівки за допомогою когерентного рентгенівського випромінювання дало в подальшому цікаві результати.

Для збору даних, які більш точно описують ріст тонких плівок, Хедрік звернув увагу на промінь когерентного жорсткого рентгенівського розсіяння (CHX) на NSLS-II, щоб розробити новий вид експерименту, який використовував когерентні рентгенівські промені. Команда використовувала техніку, яка називається рентгенівською фотонною кореляційною спектроскопією.

«Відбиток пальця», вироблений CHX, виглядає як крапчастий візерунок і представляє точне розташування молекул у верхньому шарі матеріалу. Поки шари продовжують складатися, вчені можуть спостерігати за зміною відбитків пальців, ніби це фільм про зростання тонкої плівки. Завдяки комп'ютерній обробці вчені зможуть перетворити схеми крапок у кореляційні функції, які легше інтерпретувати

Детальні спостереження за C60 з цього дослідження можуть бути використані для поліпшення роботи органічних сонячних елементів. Рухаючись вперед, дослідники планують використовувати цю техніку і для вивчення інших типів тонких плівок.

Надалі про другий дослід: використання тепла для спонтанного процесу, в якому різні метали змішувались, утворюючи 3-D взаємозв'язані наноструктури в тонких плівках із застосуванням каталізаторів, сонячних елементів та біомедичних датчиків.

UPTON, NY - Вчені розробили новий підхід для виготовлення металометалевих композитів та пористих металів із 3-D взаємопов'язаною „двоперервною” структурою в тонких плівках розміром від десятків нанометрів до мікронів. Металеві матеріали з такою морфологією, схожою на губку - характеризуються двома фазами, що співіснують, та утворюють взаємопроникаючі мережі, які продовжуються над космосом - можуть бути корисними для каталізу, генерування та зберігання енергії та біомедичного зондування. Цей підхід, який називається твердотільним міжфазним розкладанням (SSID), використовує тепло для керування процесом самоорганізації, в якому метали змішуються або деміксуються, утворюючи нову структуру. Вчені використовували декілька методів на основі електронних та рентгенівських променів ("мультимодальний аналіз") для візуалізації та характеристики утворення біконтинуальної структури.

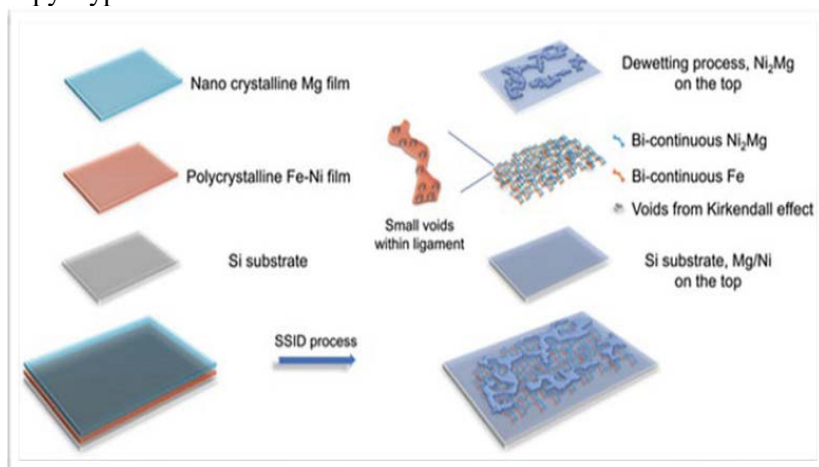


Рис. 47. Етапи «мультимодального аналізу»

Щоб продемонструвати свій процес, вчені підготували тонкі плівки зі сплавів магнію (Mg), заліза (Fe) та нікелю (Ni) на підкладках кремнію (Si) у вафельних установках CFN. Вони нагрівали зразки до високої температури (860 градусів за Фаренгейтом) протягом 30 хвилин, а потім швидко охолоджували їх до кімнатної температури.

Нанопористі структури мають багато застосувань, включаючи фотокаталіз. Наприклад, ці структури можуть бути використані для прискорення реакції, в якій вода розщеплюється на кисень та водень - паливо чистого горіння. Оскільки каталітичні реакції відбуваються на поверхнях матеріалу, висока площа пір підвищує ефективність реакції.

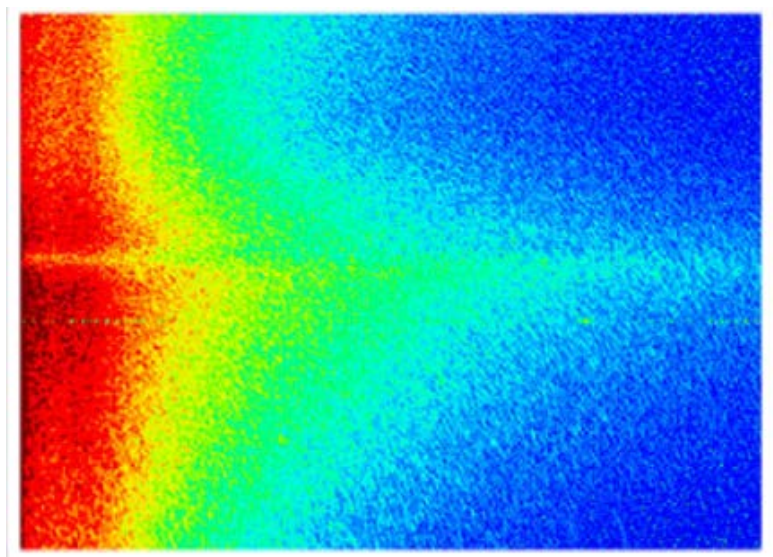


Рис.48.Знімок "спектрального фільму", створеного на СНХ. Крапки найбільш помітні на кордонах кожного кольору.

Крім того, оскільки нанорозмірні "зв'язки" за своєю суттю взаємопов'язані, вони не потребують ніякої підтримки, щоб утримувати їх разом. Ці з'єднання можуть забезпечити електропровідні шляхи.

Команда виявила роздвоєну біконтинуальну структуру Fe та Ni-Mg за допомогою додаткових методів електронної мікроскопії в CFN та рентгенівських синхротронних методах на двох лініях променя NSLS-II: жорсткий рентгенівський нанозонд (HYN) та Beamline для вимірювання матеріалів (BMM).

Схематично показано тонкоплівковий SSID для системи Fe-Ni / Mg. Тонкі плівки Mg та Fe-Ni нанесені поверх Si-підкладки. Під впливом тепла Mg розкладає Fe-Ni, утворюючи Mg-Ni композит і чистий Fe з 3-D двоперервною структурою.

Команда також використовувала TEM для отримання електронно-дифракційних картин, що фіксують кристалічну структуру, та скануючого електронного мікроскопа (SEM) для вивчення морфології поверхні.

Цей первинний аналіз дав докази утворення біконтинуальної структури локально в 2-D з високою роздільною здатністю. Для подальшого підтвердження того, що двоперервна структура була репрезентативною для всієї вибірки, команда звернулася до променевої лінії HYN, яка може надавати тривимірну інформацію в набагато більшій області.

Вимірювання на HYN проводились мультимодально, з одночасним збиранням сигналів розсіювання рентгенівських променів, які виявляють тривимірну структуру та сигнали флуоресценції, чутливі до елементів.

Атоми випромінюють флуоресценцію, коли вони повертаються до свого найнижчого енергетичного (основного) стану після того, як вони збуджуються до нестабільного вищого енергетичного стану у відповідь на енергію рентгенівського випромінювання. Виявивши цю характерну особливість був використаний скануючий просвічуючий електронний мікроскоп (STEM) для вивчення структури та складу плівок Fe-Ni, наплавлених плівкою Mg. Зокрема, вони поєднували висококутове кільцеве зображення темного поля (HAADF) з енергетично-дисперсійною рентгенівською спектроскопією (EDS). Візуалізація HAADF чутлива до атомного числа елементів у зразку. Елементи з вищим атомним числом розсіюють більше електронів, змушуючи їх виглядати яскравіше на результатуючому зображенні сірого. Для карт EDS різні кольори відповідають

окремим елементам, а інтенсивність кольору - їх місцевій відносній концентрації. STEM-аналіз виявив утворення двох фаз: чистого Fe (пурпурового) та Ni-Mg (жовто-фіолетового) композиту. Використовуючи флуоресценцію, вчені можуть визначити тип та відносну кількість елементів, присутніх у певних місцях.

Нобелівська премія 2020 у галузі фізики присуджується Роджеру Пенроузу за його дослідження чорних дір, а також Райнгарду Генцелю та Андреї Гез за відкриття компактних масивних об'єктів у центрі нашої галактики [255]. Роджер Пенроуз застосував геніальні математичні методи у доведенні того, що чорні діри є прямим наслідком загальної теорії відносності Альберта Ейнштейна. Сам Ейнштейн не вірив, що чорні діри справді існують, ці надважкі монстри, які захоплюють все, що в них потрапляє.

Ніщо не може втекти, навіть світло. У січні 1965 року, через десять років після смерті Ейнштейна, Роджер Пенроуз довів, що дійсно можуть утворитися чорні діри, і докладно описав їх. В їх основі чорні діри приховують особливість, в якій припиняються всі відомі закони природи. Його новаторська стаття досі вважається найважливішим внеском у загальну теорію відносності з часів Ейнштейна.

Райнхард Генцель та Андреа Гез очолюють групу астрономів, яка з початку 90-х років зосереджується на регіоні, який називається Стрілець A * у центрі нашої галактики. Орбіти найяскравіших зірок, найближчих до середини Чумацького Шляху, нанесені на карту зі зростаючою точністю.

Вимірювання цих двох груп погоджуються, обидві знаходять надзвичайно важкий, невидимий об'єкт, який тягне за змішанням зірок, змушуючи їх мчати навколо із запаморочливою швидкістю. Близько чотирьох мільйонів сонячних мас зібрано разом в регіоні, не більшому за нашу Сонячну систему.

За допомогою найбільших у світі телескопів Генцель та Гез розробили методи проникнення через величезні хмари міжзоряного газу та пилу до центру Чумацького Шляху. Розширюючи межі технологій, вони вдосконалили нові методи, щоб компенсувати спотворення, спричинені атмосферою Землі,

побудувавши унікальні прилади та взявши на себе довготривалі дослідження. Їхня новаторська робота дала нам найбільш переконливі докази про надмасивну чорну діру в центрі Чумацького Шляху.

«Відкриття цьогорічних лауреатів відкрили нові позиції у вивченні компактних та надмасивних об'єктів. Але ці екзотичні об'єкти все ще ставлять багато питань, які благають відповіді та спонукають до подальших досліджень. Не лише питання про їх внутрішню будову, але й питання про тестування нашої теорії гравітації в екстремальних умовах у безпосередній близькості від чорної діри », - говорить Девід Хавіленд, голова Нобелівського комітету з фізики.

Надмасивні чорні діри стають провідною моделлю для пояснення квазарів. Після виявлення позагалактичної природи 3С 273, випромінювання випромінювання від акреції речовина на надмасивні чорні діри стала загальноновизнаним поясненням для квазарів (Salpeter 1964, Zeldovich & Novikov 1965). Це було правдоподібним продовженням моделей для рентгенівського випромінювання променів від речовини, що потрапляє в (набагато світлішу) зоряну масу чорної діри.

$$L = \frac{4\pi G M m_p c}{\sigma_T} = 1.3 \cdot 10^{31} \frac{M}{M_S} W$$

Де m_p - маса протона, M_s - маса Сонця і σ_T - поперечний переріз Томпсона), в цей момент тиск випромінювання долав би силу тяжіння, створюючи нестабільність, яка роздувала б об'єкт. Оскільки світність 3С 273 становить щонайменше W_t , маса, що закривається, повинна перевищувати , щоб джерело могло досягти рівноваги.

14.2. Топологічні ізолятори

Німецькі вчені вперше створили фотонний топологічний ізолятор, в якому присутня ферміонами симетрія щодо звернення часу. Продемонстровані результати дозволять використовувати топологічні стани у фотоніці, акустиці та навіть квантовій механіці. Робота представлена в журналі Nature Materials [255].

В останні роки фізики активно вивчають топологічні ефекти у фізиці. Наприклад, фотонні топологічні стани можуть допомогти у створенні топологічно захищених квантових комп'ютерів: вони мають більшу когерентність, що дозволяє фізикам краще управляти ними. Фотонні топологічні ізолятори, в свою чергу, допоможуть фізикам в розвитку фотоніки.

Ферміони топологічні ізолятори, електронні системи в твердих тілах, характерні наявністю хіральних поверхневих струмів, чий статок захищено збереженням числа частинок і симетрією щодо звернення часу.

Це веде до того, що поверхня топологічних ізоляторів дуже добре проводить струм, в той час як всі, що всередині, є ізолятором.

Однак вважається, що для створення бозону, в тому числі і фотонних, топологічних ізоляторів, необхідно порушення симетрії щодо звернення часу.

а) ферміонний топологічний ізолятор, в якому по поверхні течуть два протилежних струми.

б) бозонні крайові стани, в яких не порушується симетрія щодо звернення часу.

В Грайфсвальдському і Ростокського університетах під керівництвом Лукаса Мачевський (Lukas Maczewsky) показали існування фотонних топоізоляторів при збереженні тимчасової симетрії, властивої ферміонам (зокрема - електронам). Вчені штучно створили зонну структуру фотонної системи, в якій два зустрічно поширюються хіральні струми. які з'являються у забороненій зоні в обсязі ізолятора, що характерно для ферміонів топологічного стану.

В якості експериментальної демонстрації фотонного топологічного ізолятора фізики побудували оптичну систему, що складається з лазера, фокусної системи і зразка із ґратами з мікронних волноводів.

Використовуючи детектор, вчені показали наявність двох зустрічних хіральних струмів, що доводить побудовану теорію. На наступному рисунку зображено схему експериментальної установки.

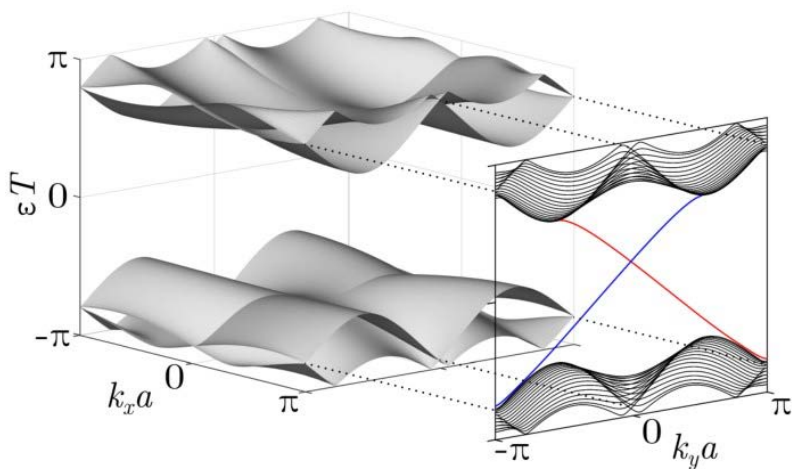


Рис.49.Схема експериментальної установки для виявлення зустрічних хіральних струмів,

Зонна структура розробленої системи. Червона і синя лінія вказують на наявність хіральних струмів в забороненій зоні.

14.3.Найпотужніший рентгенівський лазер сьогодення

Європейський рентгенівський лазер на вільних електронах (англ. European x-ray free electron laser, European XFEL) - міжнародний проект по створенню найбільшого в світі лазера на вільних електронах. Проект розроблений дослідницьким центром DESY і представлений в 2002 році.

На будівництво і введення в експлуатацію лазера було витрачено 1,22 млрд євро.

Лазерна установка довжиною 3,4 кілометра розташована в Німеччині на глибині від 6 до 38 метрів під землею і простягнулася від лабораторії DESY в Гамбурзі до околиці Шенefeld, де на території 15 гектарів побудовані адміністративні будівлі, експериментальні станції та лабораторії.

14.3.1. Конструкція

Лазер генерує синхротронне випромінювання високої інтенсивності, що випромінюється електронами, прискореними до релятивістських швидкостей.

XFEL побудований так, щоб електрони синхронізовано викликали рентгенівське випромінювання, яке забезпечує рентгенівські імпульси із властивостями лазерного випромінювання та інтенсивністю, значно перевершує одержувану в традиційних джерелах СІ так званого третього покоління. Лазер буде найпотужнішим у світі джерелом рентгенівського випромінювання [256].

Електрони через надпровідний лінійний прискорювач з максимальною енергією 17,5 GeV потраплять в магнітні поля ондулятора, де вони будуть рухатися по викривлених (синусоїдальних) траєкторіях, випромінюючи в рентгенівському діапазоні. Для створення ефекту надпровідності елементи прискорювача охолоджуються рідким гелієм до температури мінус 271 ° С.

Рентгенівське випромінювання буде генеруватися самопосилуючиюся спонтанною емісією, коли електрони взаємодіють із випромінюванням, створюваним сусідніми електронами. Спонтанна емісія хвильових пакетів дозволить отримувати до 30 тисяч імпульсів в секунду, а яскравість випромінювання буде на порядки перевершувати існуючі аналоги.

Тривалість імпульсів не перевищуватиме 100 фемтосекунд, що дозволить досліджувати хімічні реакції, які занадто швидкі, щоб вивчати їх іншими методами. Довжина хвилі рентгенівського лазерного випромінювання буде змінюватися від 0,05 до 6 нм, дозволяючи проводити вимірювання на атомному масштабі довжини.

Спочатку передбачається створити 3 канали виведення фотонних пучків з 6 експериментальними станціями, в подальшому планується збільшити ці числа до 5 каналів і 10 станцій. Лазер буде використовуватися для експериментів в області фізики, хімії, наук про матеріали, біології та нанотехнології.

14.3.2. Як працює лазер

Для генерації рентгенівських спалахів згустки електронів спочатку прискорюються до високих енергій, а потім спрямовуються за допомогою спеціальних пристроїв магнітів. Електрони спочатку приводяться до високих енергій у надпровідному прискорювачі. Потім вони летять на слаломному шляху за допомогою спеціального розташування магнітів (так званого «хвилявача»), в якому вони випромінюють лазерні спалахи випромінювання.

1. Доведення електронів до високих енергій

Перша частина установки - це прискорювач частинок довжиною 1,7 кілометра, який приносить пучки електронів до високих енергій майже зі швидкістю світла.

Електрони прискорюються у спеціальних порожнинах, так званих резонаторах. У цих резонаторах коливання НВЧ передає свою енергію електронам.

Резонатори виготовлені з металевого ніобію і є надпровідними: коли вони охолоджуються до температури -271 градус Цельсія, вони втрачають свій електричний опір. Потім через резонатори протікає електричний струм без втрат, і майже вся електрична потужність передається частинкам. Більше того, надпровідні резонатори забезпечують дуже тонкий і рівномірний електронний пучок. Промінь частинок такої надзвичайно високої якості є абсолютною передумовою роботи рентгенівського лазера.

Пучки електронів генеруються вибиванням частинок із шматка металу за допомогою звичайного лазера. Технічні характеристики, яким повинно відповідати джерело електронів, є дуже складними, оскільки навіть найменші нерівності на початку посилюються в процесі прискорення і призводять до недостатньої якості електронного пучка.

2. Спонування електронів випромінювати світло

Потім прискорені електрони мчаться через так звані індуктори, періодичні розташування магнітів, які змушують електрони рухатись по тісному шляху слалому. У процесі кожен

окремий електрон випромінює рентгенівське випромінювання, яке посилюється все більше і більше.

Цей процес посилення зумовлений взаємодією рентгенівського випромінювання з електронами: оскільки випромінювання швидше, ніж електрони, що прискорюються по своєму слаломному шляху, випромінювання обганяє електрони, що летять вперед, і взаємодіє з ними по ходу, прискорюючи деякі їх і сповільнюючи інші. В результаті електрони поступово організовуються у безліч тонких дисків. Ключовою властивістю цього процесу є той факт, що всі електрони на даному диску випромінюють своє світло "синхронно". Це дає надзвичайно короткі та інтенсивні рентгенівські спалахи з властивостями лазерного світла.

Це принцип SASE самопосилювального спонтанного випромінювання. Оскільки структура тонких дисків займає деякий час, щоб повністю сформуватися в індукторах, лазери з вільними електронами потребують дуже довгих індукторів. На європейському XFEL вони довжиною більше 100 метрів.

Оскільки один прискорювач електронів може одночасно керувати кількома індукторами, можна генерувати випромінювання з різними властивостями для різних експериментальних станцій. У початковій конфігурації європейський XFEL забезпечить три індуктори з шістьма експериментальними станціями. Згодом це буде розширено до п'яти індукторів з десятьма інструментами, а можливо, навіть більше.

3. Використання рентгенівських спалахів для дослідження

Рентгенівські спалахи європейського XFEL дозволяють проводити велику кількість різноманітних експериментів на декількох різних станціях.

14.4. Висновок

Експерименти подібні за своєю базовою установкою: залежно від експериментальних вимог, рентгенівські спалахи можна розширити, сфокусувати, відфільтрувати або послабити за допомогою оптичних елементів, таких як дзеркала, решітки,

щілини або кристали. Зразки подаються на експериментальну станцію, де вони взаємодіють із рентгенівськими спалахами. Результати цих взаємодій вимірюються за допомогою спеціальних детекторів. Дані реєструються та обробляються для аналізу. Дослідники можуть стежити за ходом експериментів із сусідньої диспетчерської.

Контрольні питання

1. Що вважається одним із ключових міркувань що кварки сприяють різному розвитку кругообігу?
2. Що може утворюватися при розщепленні глюонів?
3. Чим відрізняються вимірювання електромагнітного калориметра у стовбурі (BEMC) та електромагнітного калориметра (EEMC)?
4. Що можна використовувати для відстеження спінового вирівнювання різних складових спінового ефекту?
5. Що використовували вчені Національного синхротронного джерела світла II (NSLS-II) щоб візуалізувати та зрозуміти ріст і складання тонких плівок?
6. Де і для чого можуть бути корисними губкоподібні структури тонких плівок?
7. Яку форму має молекула C60 ?
8. Які результати дало вивчення росту тонкої плівки за допомогою когерентного рентгенівського випромінювання?
9. Для чого використовується техніка, яка називається рентгенівською фотонною кореляційною спектроскопією?
10. Які спостереження за C60 можуть бути використані для поліпшення роботи органічних сонячних елементів?
11. Якими двома фазами характеризуються металеві матеріали з морфологією, схожою на губку?
12. Які вам відомі етапи «мультимодального аналізу»?
13. Які застосування мають нанопористі структури?
14. Де відбуваються каталітичні реакції в нанопористих структурах?
15. Що підвищує ефективність реакції?
16. Чи вірив сам Ейнштейн, що чорні діри справді існують?
17. Що довів Роджер Пенроуз?

18. Що стало провідною моделлю для пояснення квазарів?
19. Для чого в останні роки фізики активно вивчають топологічні ефекти у фізиці?
20. З якою метою найбільший у світі лазер генерує синхротронне випромінювання високої інтенсивності, що випромінюється електронами, прискореними до релятивістських швидкостей?
21. Поясніть роботу рентгенівського лазера.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Hamad K., Kaseem M., Yang H., Deri F., Ko Y. Properties and medical applications of polylactic acid, *eXPRESS Polymer Letters*, 435–455 (2015).
2. Rancan F., Papakostas D., Hadam S., Hackbarth S., Delair T., Primard C., Verrier B., Sterry W., BlumePeytavi U., Vogt A.: Investigation of polylactic acid (PLA) nanoparticles as drug delivery systems for local dermatotherapy. *Pharmaceutical Research*, 26, 2027– 2036 (2009).
3. Ling Y., Huang Y.: Preparation and release efficiency of poly (lactic-co-glycolic) acid nanoparticles for drug loaded paclitaxel. *IFMBE Proceedings*, 19, 514–517 (2008).
4. Parks J., Ashley C. Shrilk: Bug-Inspired 'Plastic' Made from Shrimp Shells. *Live Science*, (2014).
5. 'Shrilk': Inspired by insect cuticle, researchers develop low-cost material with exceptional strength and toughness. *Harvard University*, 2011.
6. Макміллан П. У., "Склокераміка", перев. з англ., М., 1967. 257 с.
7. Павлушкін Н. М., "Основи технології ситалів", М., 1970.-165 с.
8. Бережний А.І. "Ситали і фотоситали". - М., Машинобудування, 1981.-240 с.
9. Усевич Т.Л. "Клінічне матеріалознавство в стоматології". Вид-во: М: Фенікс, 2007, 312 с. 5. Гончаров А.І., Серєда І.П. "Хімічна технологія". Ч.2. – Київ: Вища шк., 1980. – 280с.
10. 10.H. Jang, Y. J. Park, X. Chen, T. Das, M.-S. Kim, J.-H. Ahn, *Adv. Mater.* 2016, 28, 4184.
11. S. P. Senanayak, K. S. Narayan, *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24, 3324.
12. K. Y. Lee, M. K. Gupta, S.-W. Kim, *Nano Energy* 2015, 14, 139.
13. L. Persano, A. Camposeo, D. Pisignano, *Prog. Polym. Sci.* 2015, 43, 48.
14. M. Amjadi, K.-U. Kyung, I. Park, M. Sitti, *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 1678.
15. C. H. Li, C. Wang, C. Keplinger, J. L. Zuo, L. Jin, Y. Sun, P. Zheng, Y. Cao, F. Lissel, C. Linder, X. Z. You, Z. Bao, *Nat. Chem.* 2016, 8, 618.
16. M. Irimia-Vladu, *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 588.
17. H. Wang, B. Zhu, X. Ma, Y. Hao, X. Chen, *Small* 2016, 12, 2715.
18. H. Wang, B. Zhu, H. Wang, X. Ma, Y. Hao, X. Chen, *Small* 2016, 12, 3360.

19. R. C. G. Naber, C. Tanase, P. W. M. Blom, G. H. Gelinck, A. W. Marsman, F. J. Touwslager, S. Setayesh, D. M. De Leeuw, *Nat. Mater.* 2005, 4, 243.
20. Z. Hu, M. Tian, B. Nysten, A. M. Jonas, *Nat. Mater.* 2009, 8, 62.
21. X. Han, X. Chen, X. Tang, Y. L. Chen, J. H. Liu, Q. D. Shen, *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 3640.
22. T. D. Binnie, H. J. Weller, Z. Q. He, D. Setiadi, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control* 2000, 47, 1413.
23. Q. M. Zhang, V. Bharti, X. Zhao, *Science* 1998, 280, 2101.
24. B. Chu, X. Zhou, K. Ren, B. Neese, M. Lin, Q. Wang, F. Bauer, Q. M. Zhang, *Science* 2006, 313, 334.
25. Y. Yuan, T. J. Reece, P. Sharma, S. Poddar, S. Ducharme, A. Gruverman, Y. Yang, J. Huang, *Nat. Mater.* 2011, 10, 296.
26. F. R. Fan, W. Tang, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* 2016, 28, 4283.
27. S.-T. Han, Y. Zhou, Z.-X. Xu, L.-B. Huang, X.-B. Yang, V. A. L. Roy, *Adv. Mater.* 2012, 24, 3556.
28. T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C.-L. Cheung, C. M. Lieber, *Science* 2000, 289, 94.
29. M. Wuttig, N. Yamada, *Nat. Mater.* 2007, 6, 824.
30. T. C. Chong, L. P. Shi, R. Zhao, P. K. Tan, J. M. Li, H. K. Lee, X. S. Miao, A. Y. Du, C. H. Tung, *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, 122114.
31. H. Jang, Y. J. Park, X. Chen, T. Das, M.-S. Kim, J.-H. Ahn, *Adv. Mater.* 2016, 28, 4184.
32. S. P. Senanayak, K. S. Narayan, *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24, 3324.
33. K. Y. Lee, M. K. Gupta, S.-W. Kim, *Nano Energy* 2015, 14, 139.
34. L. Persano, A. Camposeo, D. Pisignano, *Prog. Polym. Sci.* 2015, 43, 48.
35. M. Amjadi, K.-U. Kyung, I. Park, M. Sitti, *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 1678.
36. C. H. Li, C. Wang, C. Keplinger, J. L. Zuo, L. Jin, Y. Sun, P. Zheng, Y. Cao, F. Lissel, C. Linder, X. Z. You, Z. Bao, *Nat. Chem.* 2016, 8, 618.
37. M. Irimia-Vladu, *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 588.
38. H. Wang, B. Zhu, X. Ma, Y. Hao, X. Chen, *Small* 2016, 12, 2715.
39. H. Wang, B. Zhu, H. Wang, X. Ma, Y. Hao, X. Chen, *Small* 2016, 12, 3360.
40. R. C. G. Naber, C. Tanase, P. W. M. Blom, G. H. Gelinck, A. W. Marsman, F. J. Touwslager, S. Setayesh, D. M. De Leeuw, *Nat. Mater.* 2005, 4, 243.
41. Z. Hu, M. Tian, B. Nysten, A. M. Jonas, *Nat. Mater.* 2009, 8, 62.

42. X. Han, X. Chen, X. Tang, Y. L. Chen, J. H. Liu, Q. D. Shen, *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 3640.
43. T. D. Binnie, H. J. Weller, Z. Q. He, D. Setiadi, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control* 2000, 47, 1413.
44. Q. M. Zhang, V. Bharti, X. Zhao, *Science* 1998, 280, 2101.
45. B. Chu, X. Zhou, K. Ren, B. Neese, M. Lin, Q. Wang, F. Bauer, Q. M. Zhang, *Science* 2006, 313, 334.
46. Y. Yuan, T. J. Reece, P. Sharma, S. Poddar, S. Ducharme, A. Gruverman, Y. Yang, J. Huang, *Nat. Mater.* 2011, 10, 296.
47. F. R. Fan, W. Tang, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* 2016, 28, 4283.
48. S.-T. Han, Y. Zhou, Z.-X. Xu, L.-B. Huang, X.-B. Yang, V. A. L. Roy, *Adv. Mater.* 2012, 24, 3556.
49. T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C.-L. Cheung, C. M. Lieber, *Science* 2000, 289, 94.
50. M. Wuttig, N. Yamada, *Nat. Mater.* 2007, 6, 824.
51. T. C. Chong, L. P. Shi, R. Zhao, P. K. Tan, J. M. Li, H. K. Lee, X. S. Miao, A. Y. Du, C. H. Tung, *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, 122114.
52. Макміллан П. У., "Склокераміка", перев. з англ., М., 1967.-243 с.
53. Павлушкін Н. М., "Основи технології ситалів", М., 1970.-143 с.
54. Бережний А.І. "Ситали і фотоситали". - М., Машинобудування, 1981.-195 с.
55. Усевич Т.Л. "Клінічне матеріалознавство в стоматології". Вид-во: М: Фенікс, 2007, - 312 с.
56. Гончаров А.І., Серeda І.П. "Хімічна технологія". Ч.2. – Київ: Вища шк., 1980. – 280с.
57. Б. А. Гринберг, М. А. Иванов, *Интерметаллиды Ni3Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение* Екатеринбург: УрО РАН:2002, с.243-248.
58. 57. П. Т. Коломыйцев, *Жаростойкие диффузионные покрытия* Москва:Металлургия: 1979- 265 с.
59. Ю. А. Тамарин, *Жаростойкие диффузионные покрытия лопаток ГТД*. -Москва: Машиностроение: 1978.- 235 с.
60. О. А. Банных, Н. П. Лякишев, К. Б. Поварова, *Перспективные материалы*, No32: 69.-1995. – 48 с.
61. К. Б. Поварова, О. А. Банных, *Материаловедение*, №2: 27 -1999-с.28-35.
62. *Материалы с эффектом памяти формы: Справочник* (Ред. В. А.Лихачев, С. Петербург: НИИХ СПбГУ: 1997, т. 1; idem, (1998), тт. 2–4.

63. С. В. Косицын, А. И. Валиуллин, Н. В. Катаева, И. И. Косицына, ФММ, 102, №4: 418.-2006.- 43-51.
64. М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов Москва:Металлургиздат: 1962.- 268 с.
65. Г. В. Самсонов, Н. М. Винницкий, Тугоплавкие соединения,- Москва: Металлургия: 1976.- 354 с.
66. В. С. Синельникова, В. А. Подергин, В. Н. Речкин, Алюминиды , - Киев: Наукова думка: 1965.- 258 с.
67. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов, И. М. Заливин, Проблемы прочности, №11: 111 -1976.- с. 56-62
68. Ф. Лавес, Теория фаз в сплавах - Москва: Металлургиздат: 1961.- 184 с.
69. T. Hughes, E. P. Lautenschlager, J. B. Cohen, and J. O. Brittain, J. Appl. Phys., 42: 3705 -1971.
70. S. Rosen and J. A. Goebel, Trans. Met. Soc. AIME, 242, No. 4:722 (1968).-p.56-64
71. В. Ф. Башев, И. С. Мирошниченко, Ф. Ф. Доценко Металлы, №6.- 1989.- с. 55-59.
72. Л. Н. Гусева, Е. С. Макаров, Докл. АН СССР, 77, №4: 615 1951. – 74-78 с.
- A. Ball, Met. Scien. Journ, 1, No. 3: 47 (1967).
73. В. С. Литвинов, Л. П. Зеленин, Р. Ш. Шкляр, ФММ, 31, №1:138.-1971. - 34-39.
74. S. Chakravorty and C. Wayman. Metal. Trans. A, 7A: 555 (1976).
- I. M. Robertson and C. M. Wayman, Metallography, 17: 43 (1984).
75. R. J. Wasilewski, S. R. Butler, and J. E. Hanlon, Trans. Met. Soc. AIME, 239, No. 9: 1357 (1967).
76. J. Bevk, R. A. Dodd, and P. R. Strutt, Met. Trans., 4, No. 1: 159 (1973).
77. M. J. Marcinkowski and R. M. Fisher, J. Appl. Phys., 34, No. 8: 213.- (1963).
78. Д. Х. Вестбрук, Механические свойства металлических соединений .-Москва: Металлургиздат: 1962. – 420 с.
79. J. H. Westbrook, J. Electrochem. Soc., 103, No. 1: 54 ,1956.- 128 p.
80. Д. Четтерей, Р. С. Де-Врис, Ж. Ромео, Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее .-Ред. М. Фонтана, Р. Стейл.-Москва: Металлургия: 1980, т. 6. – с. 345-357.
81. Lacivita, Valentina and Westover, Andrew S. and Kercher, Andrew and Phillip, Nathan D. and Yang, Guang and Veith, Gabriel and

- Ceder, Gerbrand and Dudney, Nancy J., Resolving the Amorphous Structure of Lithium Phosphorus Oxynitride (Lipon), *Journal of the American Chemical Society*, 2018.-p.248-264.
82. Shin-ichi Furusawa, Hitoshi Tabuchi, Takahiko Sugiyama, Shanwen Tao, John T.S. Irvine, Ionic conductivity of amorphous lithium lanthanum titanate thin film, *Solid State Ionics*, 2005.- 342 p.
83. Okumura, Toyoki and Taminato, Sou and Miyazaki, Yoshinobu and Kitamura, Michinori and Saito, Tomohiro and Takeuchi, Tomonari and Kobayashi, Hironori, LISICON-Based Amorphous Oxide for Bulk-Type All-Solid-State Lithium-Ion Battery, *ACS Applied Energy Materials*, 2020.-p.126-144.
84. Stefano Passerini, Lucas Lodovico, Seyed Milad Hosseini, and Alberto Varzi, Amorphous Lithium Sulfide as Lithium-Sulfur Battery Cathode with Low Activation Barrier, *Energy Technology*, 2019.- p.354-367.
85. Композиційні матеріали: довідник - Київ: Наукова думка, 1985.- 346 с.
86. Петросян, А.С. Порошкова металургія та технологія композитних матеріалів / А.С. Петросян. - М.: Вид. А.С. Петросян, 2007.-126 с.
87. Батаєв, А.А. Композиційні матеріали. Сер. Нова університетська бібліотека / А.А. Батаєв, В.А. Батаєв. - М.: Логос, 2006.-86 с.
88. Шевченко, А.А. Фізикохімія і механіка композиційних матеріалів / А.А. Шевченко. - М.: Професія, 2010.-142 с.
89. Формування структури композиційних матеріалів і їх властивості / Б.В. Гусєв, В.І. Кондращенко, Б.П. Маслов, А.С. Файвусович. - М.: Науковий світ, 2016.-234 с.
90. Сидоренко, Ю.Н. Конструкційні та функціональні волокнисті композиційні матеріали: навч. посібник, 2014.-348 с.
91. Мінаєв, А.М. Основи технології порошкової металургії, 1998.- М.: Наука.- 246 с.
92. Науковий інтернет-журнал «ЕкоТехніка», «Жакет з графену» <https://ecotechnica.com.ua/products/3445-sozdana-grafenovaya-kurtka-sovmeshchayushchaya-prelesti-mira-mody-i-mira-nauki.html>
93. Науковий інтернет-журнал «ЕкоТехніка», «Акумулятори з графену» <https://ecotechnica.com.ua/technology/5048->

- akkumulyatory-s-grafenom-zaryazhayutsya-v-18-raz-bystree-obychnykh-i-ne-goryat-nanotech-energy.html
94. Науковий інтернет-журнал «ЕкоТехніка», «Надпровідна мембрана з графену»
95. <https://ecotechnica.com.ua/technology/4747-sozdana-uglerodnaya-membrana-generiruyushchaya-v-100-raz-bolshe-energii.html>
96. Сергій Морозов, «Застосування графену», <https://postnauka.ru/video/36657>
97. Сергій Морозов, «Електронні властивості та симетрія графену», <https://postnauka.ru/video/33795>
98. Ірина Тодорюк, «Оксид графену: Революція у стоматології»
99. Миколай Макаренко, «Графеновий акумулятор», <https://naukatehnika.com/grafenoviyj-akkumulyator-perevorot-v-mire-technologii.html>
100. Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat Mater* 2007, 6 (3), 183-191.
101. Geim, A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science* 2009, 324, 1530-1534.
102. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 2004, 306, 666-669.
103. Son, Y. W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature* 2006, 444 (7117), 347-9.
104. Yu, J.; Guo, W. A New Paradigm to Half-Metallicity in Graphene Nanoribbons. *The journal of physical chemistry letters* 2013, 4 (6), 951-5.
105. Klein, D. R.; MacNeill, D.; Lado, J. L.; Soriano, D.; Navarro-Moratalla, E.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Manni, S.; Canfield, P.; Fernández-Rossier, J.; Jarillo-Herrero, P. Probing magnetism in 2D van der Waals crystalline insulators via electron tunneling. *Science* 2018.
106. 106 Zhong, D.; Seyler, K. L.; Linpeng, X.; Cheng, R.; Sivadas, N.; Huang, B.; Schmidgall, E.; Taniguchi, T.; Watanabe, K.; McGuire, M. A.; Yao, W.; Xiao, D.; Fu, K.-M. C.; Xu, X. Van der Waals engineering of ferromagnetic semiconductor heterostructures for spin and valleytronics. *Science Advances* 2017, 3.
107. Huang, B.; Clark, G.; Navarro-Moratalla, E.; Klein, D. R.; Cheng, R.; Seyler, K. L.; Zhong, D.; Schmidgall, E.; McGuire, M. A.;

- Cobden, D. H.; Yao, W.; Xiao, D.; Jarillo-Herrero, P.; Xu, X. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit. *Nature* 2017, 546 (7657), 270-273.
108. Li, L.; Yu, Y.; Ye, G. J.; Ge, Q.; Ou, X.; Wu, H.; Feng, D.; Chen, X. H.; Zhang, Y. Black phosphorus field-effect transistors. *Nat Nanotechnol* 2014, 9 (5), 372-7.
 109. Wang, Q. H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J. N.; Strano, M. S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology* 2012, 7, 699.
 110. Zhong, H.; Quhe, R.; Wang, Y.; Ni, Z.; Ye, M.; Song, Z.; Pan, Y.; Yang, J.; Yang, L.; Lei, M.; Shi, J.; Lu, J. Interfacial Properties of Monolayer and Bilayer MoS₂ Contacts with Metals: Beyond the Energy Band Calculations. *Scientific Reports* 2016, 6, 21786.
 111. He, J.; Li, S. Two-dimensional Janus transition-metal dichalcogenides with intrinsic ferromagnetism and half-metallicity. *Computational Materials Science* 2018, 152, 151-157.
 112. Song, L.; Ci, L.; Lu, H.; Sorokin, P. B.; Jin, C.; Ni, J.; Kvashnin, A. G.; Kvashnin, D. V.; Lou, J.; Yakobson, B. I.; Ajayan, P. M. Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers. *Nano Letters* 2010, 10 (8), 3209-3215.
 113. Butler, S. Z.; Hollen, S. M.; Cao, L.; Cui, Y.; Gupta, J. A.; Gutiérrez, H. R.; Heinz, T. F.; Hong, S. S.; Huang, J.; Ismach, A. F.; Johnston-Halperin, E.; Kuno, M.; Plashnitsa, V. V.; Robinson, R. D.; Ruoff, R. S.; Salahuddin, S.; Shan, J.; Shi, L.; Spencer, M. G.; Terrones, M.; Windl, W.; Goldberger, J. E. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano* 2013, 7 (4), 2898-2926.
 114. Li, Z.; Cao, T.; Louie, S. G. Two-dimensional ferromagnetism in few-layer van der Waals crystals: Renormalized spin-wave theory and calculations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2018, 463, 28-35.
 115. Mermin, N. D.; Wagner, H. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. *Physical Review Letters* 1966, 17 (22), 1133-1136.
 116. Yang, D.; Yao, W.; Chen, Q.; Peng, K.; Jiang, P.; Lu, X.; Uher, C.; Yang, T.; Wang, G.; Zhou, X. Cr₂Ge₂Te₆: High Thermoelectric

- Performance from Layered Structure with High Symmetry. *Chemistry of Materials* 2016, 28 (6), 1611-1615.
117. Zhang, W.-B.; Qu, Q.; Zhu, P.; Lam, C.-H. Robust intrinsic ferromagnetism and half semiconductivity in stable two-dimensional single-layer chromium trihalides. *Journal of Materials Chemistry C* 2015, 3 (48), 12457-12468.
 118. Jr., J. F. D.; Olson, C. E. Magnetization, Resonance, and Optical Properties of the Ferromagnet CrI₃. *Journal of Applied Physics* 1965, 36 (3), 1259-1260.
 119. Liu, J.; Sun, Q.; Kawazoe, Y.; Jena, P. Exfoliating biocompatible ferromagnetic Cr- trihalide monolayers. *Phys Chem Chem Phys* 2016, 18 (13), 8777-84.
 120. Wang, H.; Fan, F.; Zhu, S.; Wu, H. Doping enhanced ferromagnetism and induced half- metallicity in CrI₃ monolayer. *EPL (Europhysics Letters)* 2016, 114 (4), 47001.
 121. Jiang, S.; Li, L.; Wang, Z.; Mak, K. F.; Shan, J. Controlling magnetism in 2D CrI₃ by electrostatic doping. *Nat Nanotechnol* 2018, 13 (7), 549-553.
 122. Webster, L.; Yan, J.-A. Strain-tunable magnetic anisotropy in monolayer *Physical Review B* 2018, 98 (14), 144411.
 123. Wang, H.; Eyert, V.; Schwingenschlogl, U. Electronic structure and magnetic ordering of the semiconducting chromium trihalides CrCl₃, CrBr₃, and CrI₃. *J Phys Condens Matter* 2011, 23 (11), 116003.
 124. Tong, Q.; Liu, F.; Xiao, J.; Yao, W. Skyrmions in the Moiré of van der Waals 2D Magnets. *Nano Letters* 2018.
 125. CTATTA 2
 126. Burch KS, Mandrus D, Park JG. Magnetism in two-dimensional van der Waals materials. *Nature* 2018;563:47–52.
 127. Gong C, Zhang X. Two-dimensional magnetic crystals and emergent heterostructure devices. *Science* 2019;363:eaav4450.
 128. Mermin ND, Wagner H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg models. *Phys Rev Lett* 1966;17:1133–6.
 129. Liu H, Sun J-T, Liu M, et al. Screening magnetic two-dimensional atomic crystals with nontrivial electronic topology. *J Phys Chem Lett* 2018;9:6709–15.
 130. McGuire MA. Crystal and magnetic structures in layered, transition metal dihalides and trihalides. *Crystals* 2017;7:121.

131. Mounet N, Gibertini M, Schwaller P, et al. Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds. *Nat Nanotechnol* 2018;13:246–52.
132. Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, et al. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit. *Nature* 2017;546:270–3.
133. Thiel L, Wang Z, Tschudin MA, et al. Probing magnetism in 2D materials at the nanoscale with single-spin microscopy. *Science* 2019;364:973–6.
134. Lado JL, Fernandez-Rossier J. On the origin of magnetic anisotropy in two dimensional CrI₃. *2D Mater* 2017;4:035002.
135. Gudelli VK, Guo G-Y. Magnetism and magneto-optical effects in bulk and few- layer CrI₃: a theoretical GGA plus U study. *New J Phys* 2019;21:053012.
136. Zhang WB, Qu Q, Zhua P, et al. Robust intrinsic ferromagnetism and half semiconductivity in stable two-dimensional single-layer chromium trihalides. *J Mater Chem C* 2015;3:12457–68.
137. Song T, Cai X, Tu MW-Y, et al. Giant tunneling magnetoresistance in spin-filter van der Waals heterostructures. *Science* 2018;360:1214–8.
138. Jiang S, Shan J, Mak KF. Electric-field switching of two-dimensional van der Waals magnets. *Nat Mater* 2018;17:406–10.
139. Jiang SW, Li LZ, Wang ZF, et al. Controlling magnetism in 2D CrI₃ by electrostatic doping. *Nat Nanotechnol* 2018;13:549–53.
140. Klein DR, MacNeill D, Lado JL, et al. Probing magnetism in 2D van der Waals crystalline insulators via electron tunneling. *Science* 2018;360:1218–22.
141. Gong C, Li L, Li Z, et al. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two- dimensional van der Waals crystals. *Nature* 2017;546:265–9.
142. Cai X, Song T, Wilson NP, et al. Atomically thin CrCl₃: an in-plane layered antiferromagnetic insulator. *Nano Lett* 2019;19:3993–8.
143. Chen WJ, Sun ZY, Wang ZJ, et al. Direct observation of van der Waals stacking- dependent interlayer magnetism. *Science* 2019;366:983–7.
144. Deng Y, Yu Y, Song Y, et al. Gate-tunable room-temperature ferromagnetism in two-dimensional Fe₃GeTe₂. *Nature* 2018;563:94–9.

145. Fei Z, Huang B, Malinowski P, et al. Two-dimensional itinerant ferromagnetism in atomically thin Fe₃GeTe₂. *Nat Mater* 2018;17:778–82.
146. Lee J-U, Lee S, Ryoo JH, et al. Ising-type magnetic ordering in atomically thin FePS₃. *Nano Lett* 2016;16:7433–8.
147. Li J, Zhao B, Chen P, et al. Synthesis of ultrathin metallic MTe₂ (M = V, Nb, Ta) single-crystalline nanoplates. *Adv Mater* 2018;30:1801043.
148. Bonilla M, Kolekar S, Ma Y, et al. Strong room-temperature ferromagnetism in VSe₂ monolayers on van der Waals substrates. *Nat Nanotechnol* 2018;13:289–93.
149. Liu Z-L, Wu X, Shao Y, et al. Epitaxially grown monolayer VSe₂: an air-stable magnetic two-dimensional material with low work function at edges. *Sci Bull* 2018;63:419–25.
150. Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B* 1996;54:11169–86.
151. McGuire MA, Dixit H, Cooper VR, et al. Coupling of crystal structure and magnetism in the layered, ferromagnetic insulator CrI₃. *Chem Mater* 2015;27:612–20.
152. Besrest F, Jaulmes S. Crystalline structure of chromium iodide. *Acta Crystallogr Sect B* 1973;B29:1560–3.
153. Kulish VV, Huang W. Single-layer metal halides MX₂ (X = Cl, Br, I): stability and tunable magnetism from first principles and Monte Carlo simulations. *J Mater Chem C* 2017;5:8734–41.
154. Lin H, Zeppenfeld P, Horch S, et al. Determination of iodine adlayer structures on Au(111) by scanning tunneling microscopy. *J Chem Phys* 1997;107:585–91.
155. Lauwaet K, Schouteden K, Janssens E, et al. Dependence of the NaCl/Au(111) interface state on the thickness of the NaCl layer. *J Phys: Condens Matter* 2012;24:475507.
156. Seyler KL, Zhong D, Klein DR, et al. Ligand-field helical luminescence in a 2D ferromagnetic insulator. *Nat Phys* 2018;14:277–81.
157. CTATTЯ (WU)
158. Frisk, A.; Duffy, L. B.; Zhang, S.; van der Laan, G.; Hesjedal, T. Magnetic X-ray spectroscopy of two-dimensional CrI₃ layers. *Materials Letters* 2018, 232, 5-7.

159. Rajeswaran, B.; Khomskii, D. I.; Zvezdin, A. K.; Rao, C. N. R.; Sundaresan, A. Field- induced polar order at the Néel temperature of chromium in rare-earth orthochromites: Interplay of rare-earth and Cr magnetism. *Physical Review B* 2012, 86 (21), 214409.
160. Webster, L.; Yan, J. A. Strain-tunable magnetic anisotropy in monolayer CrCl₃, CrBr₃, and CrI₃. *Physical Review B* 2018, 98 (14).
161. Guss, P.; Foster, M. E.; Wong, B. M.; Doty, F. P.; Shah, K.; Squillante, M. R.; Shirwadkar, U.; Hawrami, R.; Tower, J.; Yuan, D. Results for aliovalent doping of CeBr₃ with Ca²⁺. *Journal of Applied Physics* 2014, 115 (3).
162. VI, A.; Aryasetiawan, F.; Lichtenstein, A. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: The LDA+U method. *J Phys- Condens Mat* 1997, 9 (4), 767-808.
163. Lado, J. L.; Fernandez-Rossier, J. On the origin of magnetic anisotropy in two dimensional CrI₃. *2d Materials* 2017, 4 (3).
164. Dillon, J. F. & Olson, C. E. Magnetization, resonance, and optical properties of the ferromagnet CrI₃. *J. Appl. Phys.* 36, 1259–1260 (1965).
165. Huang, B. et al. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit. *Nature* 546, 270–273 (2017).
166. Xu, X., Yao, W., Xiao, D. & Heinz, T. F. Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides. *Nat. Phys.* 10, 343–350 (2014).
167. Mak, K. F. & Shan, J. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides. *Nat. Photon.* 10, 216–226 (2016).
168. Schaibley, J. R. et al. Valleytronics in 2D materials. *Nat. Rev. Mater.* 1, 16055 (2016).
169. Tsubokawa, I. On the magnetic properties of a CrBr₃ single crystal. *J. Phys. Soc. Jpn* 15, 1664–1668 (1960).
170. Wachter, P. The optical electrical and magnetic properties of the europium chalcogenides and the rare earth pnictides. *CRC Crit. Rev. Solid State Sci.* 3, 189–241 (1972).
171. Baltzer, P. K., Lehmann, H. W. & Robbins, M. Insulating ferromagnetic spinels. *Phys. Rev. Lett.* 15, 493–495 (1965).

172. Ohno, H., Munekata, H., Penney, T., von Molnár, S. & Chang, L. L. Magnetotransport properties of p-type (In,Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* 68, 2664–2667 (1992).
173. Ohno, H. et al. Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Appl. Phys. Lett.* 69, 363–365 (1996).
174. Dillon, J. F., Kamimura, H. & Remeika, J. P. Magneto-optical properties of ferromagnetic chromium trihalides. *J. Phys. Chem. Solids* 27, 1531–1549 (1966).
175. Burch, K. S., Awschalom, D. D. & Basov, D. N. Optical properties of III-Mn-V ferromagnetic semiconductors. *J. Magn. Magn. Mater.* 320, 3207–3228 (2008).
176. Miles, P. A., Westphal, W. B. & Von Hippel, A. Dielectric spectroscopy of ferromagnetic semiconductors. *Rev. Mod. Phys.* 29, 279–307 (1957).
177. Dietl, T. & Ohno, H. Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures. *Rev. Mod. Phys.* 86, 187–251 (2014).
178. Gong, C. et al. Discovery of intrinsic ferromagnetism in 2D van der Waals crystals. *Nature* 546, 265–269 (2017).
179. Lee, J.-U. et al. Ising-type magnetic ordering in atomically thin FePS₃. *Nano Lett.* 16, 7433–7438 (2016).
180. Grant, P. M. & Street, G. B. Optical properties of the chromium trihalides in the region 1–11 eV. *Bull. Am. Phys. Soc. II* 13, (1968).
181. Pollini, I. & Spinolo, G. Intrinsic optical properties of CrCl₃. *Phys. Status Solidi* 41, 691–701 (1970).
182. Bermudez, V. M. & McClure, D. S. Spectroscopic studies of the two-dimensional magnetic insulators chromium trichloride and chromium tribromide—I. *J. Phys. Chem. Solids* 40, 129–147 (1979).
183. Nosenzo, L., Samoggia, G. & Pollini, I. Effect of magnetic ordering on the optical properties of transition-metal halides: NiCl₂, NiBr₂, CrCl₃, and CrBr₃. *Phys. Rev. B* 29, 3607–3616 (1984).
184. Figgis, B. N. & Hitchman, M. A. *Ligand Field Theory and its Applications* (Wiley, New York, 2000).
185. McIntyre, J. D. E. & Aspnes, D. E. Differential reflection spectroscopy of very thin surface films. *Surf. Sci.* 24, 417–434 (1971).
186. Li, Y. et al. Measurement of the optical dielectric function of monolayer transition-metal dichalcogenides: MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂. *Phys. Rev. B* 90, 205422 (2014).

187. Shinagawa, K., Sato, H., Ross, H. J., McAvien, L. F. & Butler, P. H. Charge-transfer transitions in chromium trihalides. *J. Phys. Condens. Matter* 8, 8457 (1996).
188. McAvien, L. F., Ross, H. J., Shinagawa, K. & Butler, P. H. The Kerr magneto-optic effect in ferromagnetic CrBr_3 . *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 32, 563 (1999).
189. Henderson, B. & Imbusch, G. F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Clarendon, Oxford, 1989).
190. McGuire, M. A., Dixit, H., Cooper, V. R. & Sales, B. C. Coupling of crystal structure and magnetism in the layered, ferromagnetic insulator CrI_3 . *Chem. Mater.* 27, 612–620 (2015).
191. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 16, 578–580.
192. A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 2591–2611.
193. A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 2581–2590.
194. H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 2574–2580.
195. H. Naarmann, N. Theophilou, *Synth. Met.* 1987, 22, 1–8.
196. S.N. Eliseeva, O. V. Levin, E.G. Tolstopjatova, E. V. Alekseeva, R. V. Apraksin, V. V. Kondratiev, New functional conducting poly-3,4 - ethylenedioxythiophene:polystyrene sulfonate/carboxymethylcellulose binder for improvement of capacity of LiFePO_4 -based cathode materials, *Mater. Lett.* 161 (2015) 117–119.
197. К.А. Воробьева, С.Н. Елисеева, Р.В. Апраксин, В.В. Кондратьев, Циклическая вольтамперометрия электродов на основе LiMn_2O_4 с добавками проводящего полимера в водных и неводных электролитах, *Электрохимическая Энергетика.* 16 (2016) 34–41
198. S.N. Eliseeva, O. V Levin, E.G. Tolstopyatova, E. V Alekseeva, V. V Kondratiev, Effect of Addition of a Conducting Polymer on the Properties of the LiFePO_4 -based Cathode Material for Lithium-Ion Batteries, *Russ. J. Appl. Chem.* 88 (2015) 1146–1149.
199. Kim G.H., Shao L., Zhang K., et al. Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency // *Nat Mater.*– 2013.– V.12, No 8.– P. 719-723
200. Goldsmid H. J. Towards Improved Thermoelectric Generator Materials // *J. Electron. Mater.*– 2017.– V.46.– P. 2599.14.
201. Snyder G. J., Toberer E. S. Complex thermoelectric materials // *Nat. Mater.*– 2008 .– V. 7.– P. 105–114.

202. Nardes A. M., Kemerink M., Janssen R. A. J., et al. Microscopic understanding of the anisotropic conductivity of PEDOT:PSS thin films // *Adv. Mater.*– 2007.– V. 19, No. 9 .– P. 1196-2000.
203. Chang K.-C., Jeng M.-S., Yang C.-C., et al. The Thermoelectric Performance of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) / Poly(4-styrenesulfonate) Thin Films // *J. Electron. Mater.*–2009.– V. 38, No 7.– P. 1182-1188.
204. Liu C., Lu B., Yan J., et al. Highly conducting free-standing poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) films with improved thermoelectric performances // *Synth. Met.*–2010.– V. 160, No. 23-24.– P. 2481-2485.
205. Tsai T.-C., Chang H.-C., Chen C.-H., et al. Widely variable Seebeck coefficient and enhanced thermoelectric power of PEDOT:PSS films by blending thermal decomposable ammonium formate // *Org. Electron.*– 2011.– V. 12 .– P. 2159-2164. 430
206. Nardes A. M., Janssen R. J., Kemerink M. A Morphological Model for the Solvent-Enhanced Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films // *Adv. Funct. Mater.*– 2008.– V. 18.– P. 865-871.
207. Crispin X., Marciniak S., Osikowicz W., et al. Conductivity, morphology, interfacial chemistry, and stability of poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-poly(styrene sulfonate): A photoelectron spectroscopy study // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*– 2003.– V. 41, No. 21.– P. 2561-2583.
208. Bubnova O., Berggren M., Crispin X., et al. Tuning the Thermoelectric Properties of Conducting Polymers in an Electrochemical Transistor // *Chem. Soc.*– 2012.– V. 134, No. 40.– P. 16456-16459.
209. Bubnova O., Khan Z. U., Malti A., et al. Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Nat. Mater.*– 2011.– V. 10, No. 6.– P. 429-433.
210. Park T., Park C., Kim B., et al. Flexible PEDOT electrodes with large thermoelectric power factors to generate electricity by the touch of fingertips // *Energy Environ. Sci.*– 2013.– V. 6, No3.– P. 788-792.
211. Murakami T., Mori Y., Okuzaki H. Effect of Ethylene Glycol on Structure and Carrier Transport in Highly Conductive Poly(3,4-

- ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) // *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*– 2011.– V. 36, No. 2.– P. 165.–168.
212. Kim J., Jung J., Lee D., et al. Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents // *Synth. Met.*– 2002.– V. 126, No. 2-3.– P. 311-316.
 213. Zhang F., Zang Y., Huang D., et al. Flexible and self-powered temperature–pressure dual-parameter sensors using microstructure-frame-supported organic thermoelectric materials // *Nat. Commun.*– 2015.– V. 6.– P. 8356
 214. Taroni J., Santagiuliana G., Wan K. et al. Toward Stretchable Self-Powered Sensors Based on the Thermoelectric Response of PEDOT:PSS/Polyurethane Blends // *Adv. Funct. Mater.*– 2018.– V. 28, No 15.
 215. LEDs Based on p-type ZnO Nanowires Synthesized by Electrochemical Deposition Method / V. Kapustianyk, B. Turko, I. Luzinov, Yu. Rudyk [et al.] // *Phys. Status Solidi.* – 2014. – Vol. 11, No. 9. – P. 1501–1504.
 216. Aleshin, A. N., Berestennikov, A. S., Krylov, P. S., Shcherbakov, I. P., Petrov, V. N., Trapeznikova, I. N., ... Tkachenko, A. A. (2015). Electrical and optical properties of bacterial cellulose films modified with conductive polymer PEDOT/PSS. *Synthetic Metals*, 199, 147-151.
 217. Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene–polystyrene sulfonate as the transparent anode / [Y. Cao, G. Yu, C. Zhang та ін.]. // *Synthetic Metals.* – 1997. – 87. – С. 171– 174.
 218. Бочкарев М.Н., Витухновский А.Г., Каткова М . А . Органические светоизлучающие диоды (ОЛЕД).– Москва.: ДЕКОМ, 2011. – 364 с.
 219. Viventi J., Kim D.-H., Moss J. D., et al. A Conformal, Bio-Interfaced Class of Silicon Electronics for Mapping Cardiac Electrophysiology // *Sci. Transl. Med.*– 2010.– V. 2, No. 24.– P. 24ra22 .
 220. Yoon J., Baca A. J., Park S.-I., et al. Ultrathin silicon solar microcells for semitransparent, mechanically flexible and microconcentrator module designs // *Nat. Mater.*– 2008.– V. 7.– P. 907-915.
 221. Qi Y., Jafferis N. T., Lyons K. Jr. et al. Piezoelectric ribbons printed onto rubber for flexible energy conversion. // *Nano Lett.*– 2010.– V. 10, No 2.– P. 524 -528.

222. Siciliano B., Oussama K. Springer Handbook of Robotics // Springer-Verlag.– Berlin, 2008.– 1611p.
223. Francoeur A. D. Choosing the best protection // Photonics Spectra.– 2009.– V. 43.– P.50.
224. Gonzalez M., Axisa F., Bulcke M. V., et al. Design of Metal Interconnects for Stretchable Electronic Circuits using Finite Element Analysis // J. Vanfl eteren , Microelectron. Reliab.– 2008.– V.48, No. 6.– P. 825-832.
225. Park S. -I., Xiong Y., Kim R.-H., et al. Printed assemblies of inorganic light-emitting diodes for deformable and semitransparent displays. // J. A. Rogers , Science.– 2009.–V. 325, No. 5943 .– P. 977-981.
226. Hu X., Krull P., de Graff B., et al. Stretchable Inorganic-Semiconductor Electronic Systems // Adv. Mater.–2011.– V. 20.– P. 1–4.
227. Qi H.J., Boyce M.C. Constitutive model for stretch-induced softeningof the stress–stretch behavior of elastomericmaterials // J. Mech. Phys. Solids.– 2004.– V. 52.– P. 2187-2206.
228. Du P., O'Grady G., Egbuji J.U., et al. High-resolution mapping of in vivo gastrointestinal slow wave activity using flexible printed circuit board electrodes: methodology and validation. // Ann. Biomed.Eng.–2009.– V. 37, No 4.– P. 839-846.
229. Quirós-Solano W.F., Gaio N., Silvestri C., et al. PEDOT:PSS: a Conductive and Flexible Polymer for Sensor Integration in Organ-on-Chip Platforms // Procedia Engineering.–2016 .– V.168.– P. 1184-1187.
230. Cho C.K., Hwang W.J., Eun K., et al. Mechanical flexibility of transparent PEDOT:PSS electrodes prepared by gravure printing for flexible organic solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells.– 2011.– V.95, No.12.– P. 3269-3275
231. Pakazad K., Savov A., van de Stolpe A. et al. A novel stretchable micro-electrode array (SMEA) design for directional stretching of cells // Journal of Micromechanics and Microengineering.– 2014 .– V. 24, No. 3.– P. 034003.
232. Soe A. K., Nahavandi S., Khoshmanesh K. Neuroscience goes on a chip // Biosensors and Bioelectronics.– 2012.– V. 35, No. 1.– P. 1-13.

233. Bernardeschi I., Greco F., Ciofani G., et al. A soft, stretchable and conductive biointerface for cell mechanobiology // *Biomed Microdevices.*– 2015.
234. Sun K., Zhang S., Li P., et al. Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices // *Journal of Materials Science Materials in Electronics.*– 2015.– V. 26, No 7.– P. 1-25.
235. Шмидт В.В., Введение в физику сверхпроводников, М.: Наука, 1982.-342 с.
236. Сивухин Д.В. Общий курс физики.Электричество.-Москва: Наука, 1983, с.332-343.
237. Менде Ф.Ф., Спицын А.И. Поверхностный импеданс сверхпроводников.- Киев: Наук. думка, 1985, 240с.
238. Менде Ф.Ф., Бондаренко Н.Н., Трубицын А.В. Сверхпроводящие и охлаждаемые резонансные системы.- Киев:Наукова думка,1976, 272с.
239. Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования. Под ред. проф. Киселева А. А.- Ленинград: Машиностроение, 1990, с.7-60
240. Coffe, J.R. Clem, *Phys. Rev. Latt.* , 1991, v.67, 386p.
241. Давыдов А.С Высокотемпературная сверхпроводимость. К.: Наукова думка, 1990, с.9-13, 104.
242. Калимов, А.Г. Физические основы сверхпроводимости. – Санкт-Петербург 2007 – 103с.
243. Кресин, В.З. Сверхпроводимость и сверхтекучесть-М.:Наука,- 1981 г. – 156 с.
244. Эдельман, К.М. Физика низких температур- М.:Наука 1992 . – 230 с.
245. Josephson B.D. Possible new effects in superconductive tunneling // *Physics Letters.* – 1962. – Vol. 1, iss. 7. – P. 230-250
- 246.Алексей Понятов. Сверхпроводящая электроника для суперкомпьютеров // *Наука и жизнь.* – 2015. - №7. – С. 40 – 63.
247. Сивухин Д. В. § 80. Сверхпроводники и их магнитные свойства // *Общий курс физики.* — М.: Наука, 1977. — Т. III. Электричество. — С. 333. — 688 с.
248. J. Adam, et al. (STAR Collaboration), "Measurement of the longitudinal spin asymmetries for weak boson production in proton-proton collisions at $\sqrt{s}=510$ GeV." *Physical Review D* 99, 051102(R) (2019)

- 249. www.bnl.gov/newsroom/news.php?a=215581
- 250. www.bnl.gov/newsroom/news.php?a=116830
- 254. www.nobelprize.org/uploads/2020/10/advanced-physicsprize2020.pdf
- 255. Lukas J. Maczewsky, et al. — Nature Materials (2020)
- 256. <https://www.xfel.eu>

Для нотаток

Навчальне видання

О.Т. Богорош

С.О. Воронов

Р.І. Петришин

В.М. Крамар

О.Г. Шайко-Шайковський

СКЛО, СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКИ, ГРАФЕН, ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ НАДПРОВІДНИКИ

Частина 6

Навчальний посібник

Відповідальний за випуск–
Технічний редактор –

Підписано до друку **27.04.2022**. Формат 60х84/16.

Папір офсетний. Друк різнографічний. Ум.-друк. арк. 17,1.

Обл.-вид. арк. 18,4. Тираж 50. Зам. **Н-000**.

Видавництво та друкарня Чернівецького національного університету

58002, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2

e-mail: ruta@chnu.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №891 від 08.04.2002 р.