

Как видно из рис. 2 для люминофора $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ увеличение температуры не влияет на положение наиболее ярко выраженных линий поглощения в магнитном поле, то есть резонансные поля линий поглощения, а следовательно и значения g -факторов в исследуемом интервале температур остаются неизменными.

В то же время, как следует из полученных результатов, интенсивность линий зависит от температуры. Из представленных на рис. 3 зависимостей интенсивности поглощения от температуры для образца $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ можно заметить, что интенсивность линий с значением $g \approx 2$ увеличивается с ростом температуры, а интенсивность линий с значением $g = 4,9; 7,1$ при этом имеет тенденцию снижения. Ширина линии ΔH_{HP} с g -фактором 2 уменьшается с увеличением температуры, а на ΔH_{HP} линий с $g = 4,9; 7,1$ температура практически не влияет (рис. 4).

Наибольшая зависимость параметров (I' и ΔH_{HP}) от температуры наблюдается для линии со значением $g \approx 2$, а для линий с $g = 4,9; 7,1$ проследивается влияние температуры только на их интенсивность, причем на линию с $g = 4,9$ в большей степени, чем на линию с $g = 7,1$. Для объяснения этого явления на рис. 5 были построены теоретически рассчитанные зависимости множителя Больцмана $e^{-g\mu_B H / kT}$ от температуры T для разных полей H .

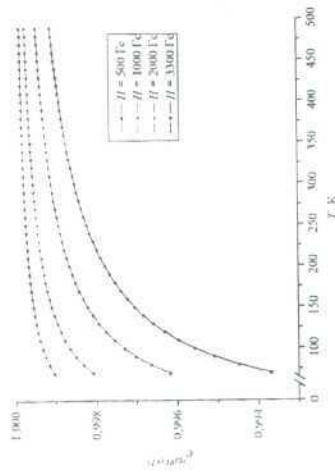


Рис. 5. Зависимость множителя Больцмана от температуры

Из зависимостей, представленных на рис. 5 видно, что с увеличением H зависимость $e^{-g\mu_B H / kT}$ (T) возрастает, особенно при низких температурах. Таким образом, большая температурная зависимость интенсивности линий с $g = 2; 4,9$ по сравнению с линией с значением $g = 7,1$ объясняется тем, что в больших полях множитель Больцмана сильнее зависит от температуры, чем в малых полях.

Таким образом, исследование температурных зависимостей спектров ЭПР $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ показало, что изменение температуры не влияет на положение линий в спектрах, что свидетельствует о высокой термостабильности энергетических характеристик и характера окружения

центров Eu^{2+} . В то же время, обнаружена особенность поведения линии поглощения с $g \approx 2$ при повышении температуры. Это может быть связано с тем, что линии поглощения с $g = 2; 4,9; 7,1$ принадлежат разным типам парамагнитных центров Eu^{2+} в матрице $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$.

Литература:

1. Альтшулер С.А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. – М.: Наука. 1972. – 672 с.
2. Yen W.M. Phosphor handbook / W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto. – Verlag: CRC Press, Taylor and Francis. 2007. – 1051 p.
3. Yen W.M. Practical Applications of Phosphors / W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto. – Verlag: CRC Press. 2006. – 528 p.
4. Lakshmanan A. Luminescence and Display Phosphors: Phenomena and Applications / A. Lakshmanan. – Nova Publishers. 2008. – 315 p.
5. Девятых, Э.В. Люминесцентные лампы. Люминофоры и люминофорные покрытия / Э.В. Девятых, В.Ф. Дадонов. – Саранск: Изд. Мордов. ун-та. 2007. – 144 с.

UDC: 213-655

УДК 546.271

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТУГОПЛАВКИХ ДОДЕКАБОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА UV_{12}

Олишнов В.В., Корень Е.В.

Херсонский государственный университет,

Херсон, ул. 40 лет Октября 27, 73013;

Херсонский государственный аэриальный университет,

Херсон, ул. Р. Люксембург 23, 73006

В работе представлены результаты экспериментальных исследований температурного расширения, температуры плавления, микротвердости, модуля упругости и расчетные данные прочностных характеристик температур, скорости расширения звуковых волн, прочностных характеристик (модуль Юнга, модуль сдвига, коэффициент Пуассона, хрупкость и др.) для додекаборидов $\text{UV}_2, \text{UuV}_2, \text{DyV}_2, \text{HoV}_2, \text{ErV}_2, \text{TmV}_2, \text{YbV}_2, \text{LuV}_2, \text{ZrV}_2$.

Ключевые слова: тугоплавкие соединения, механические характеристики, физико-математическая температура, модуль Юнга, модуль сдвига, коэффициент Пуассона, хрупкость.

Выводы. Тугоплавкие бориды, карбиды, силициды, оксиды и т.п. соединения обладают целым рядом замечательных свойств: широким спектром физико-математических, магнитных характеристик, высокой температурой плавления, повышенной устойчивостью против действия кислот и их смесей, поглощением радиационных излучений и другими практически важными свойствами.

Проблемным является, однако, то, что высокая хрупкость, низкая

пластичность и термостойкость, знание их механических параметров таких как модуль нормальной упругости (модуль Юнга), модуль сдвига, модуль объемной деформации, коэффициент Пуассона и др. [1] зачастую лимитируют использование в широком плане проблем прочности этих соединений и особенно, что касается изоморфных фаз додекаборидов редкоземельных металлов со структурой типа LiB_{12} - YB_{12} , TbB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , YbB_{12} . Механические свойства этих соединений практически не изучены. Поэтому рассмотрение в широком плане проблем прочности для этих фаз представляется весьма актуальным [2].

Изучение механических свойств додекаборидных фаз редкоземельных металлов представляет интерес не только с точки зрения их практического использования как прочных, твердых, абразивных материалов, а и со стороны использования их параметрами с тепловыми свойствами, электронным строением, связи этих параметров с тепловыми свойствами, что твердость, хрупкость и типом химической связи в них. Вель, общеизвестно, что твердость, хрупкость и другие подобные характеристики возрастают с ростом доли ковалентного типа связи. Кстати, именно этот тип химической связи превалирует в додекаборидных фазах в следствие сохранения в них икосаэдров B_{12} присутствующих в чистом бору, как одному из самых твердых материалов в природе.

Цель работы состоит в том, чтобы на основе известных соотношений между механическими параметрами и тепловыми характеристиками, определенными экспериментально, оценить прочностные параметры додекаборидных фаз YB_{12} , TbB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , YbB_{12} , ZrB_{12} .

Результаты исследований и их обсуждение. Додекабориды редкоземельных металлов синтезировали методом боротермического восстановления окислов металлов с использованием избыточного бора в шихте, что позволяло путем двухступенчатого процесса получать однофазные материалы [3]. Компактные образцы исследуемых боридов изготавливались спеканием предварительно спрессованных брикетов из порошков додекаборидов в тиглях из диборида циркония в засыпке из крупного порошка спекаемого борида в среде аргона при температурах $2100 \pm 2200K$ и выдержке в течение двух часов. Охлаждение осуществлялось со скоростью 200град/час до температуры $900K$, а далее - вместе с печью до комнатной температуры. Полученные образцы имели пористость 15-20% и по данным рентгеновского и металлографического анализов были однофазными.

Образцы для изучения физических свойств вырезались на электронном станке.

Шлифы для измерений микротвердости готовились последовательной обработкой образцов на шлифовальных кругах типа АСО - 16 - 61 - 50 с заключительным полированием на алмазных дисках зернистостью 100, 30 и 3 мкм. Выявление структуры после полирования производили химическим травлением. При этом снимался наклеп поверхности, возникший при полировании. Микротвердость определяли на микротвердометре ПМТ-3 по кристаллу NaCl при $300K$. Время нагружения и индуктор нагружали грузиками 30, 50, 100, 150, 200г. При каждом нагружении проводили 30-50 измерений микротвердости додекаборидов

Установлено, что, начиная с определенного нагружения (для додекаборидов (100) микротвердость додекаборидов практически не зависит от нагрузки. Известны микротвердости для додекаборидных фаз составили 3200, 3000, 2600, 2400, 2700, 2800, 3000, 2900 кг/мм² соответственно для YB_{12} , ZrB_{12} , TbB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , YbB_{12} . Для додекаборида иттербия при нагружении 50г и более наблюдались сколы ($H_{30} = 3300 \text{кг/мм}^2$).

Для расчетов значений характеристических (дебаевских) температур, влияющих со скоростью распространения звуковых волн соотношением (1)

$$\Theta^D = \frac{h}{k} \left(\frac{3nNY}{4\pi M} \right)^{1/3} \cdot v_w \quad (1)$$

на кварцевом dilatометре исследовалось термическое расширение додекаборидов и определялись другие величины, входящие в формулу (2)

$$\Theta^D = 10.97 \sqrt{\frac{Z \cdot C \cdot N^{1/3} \cdot \gamma^2}{M^{1/3} \cdot \alpha}} \quad (2)$$

Расчитанные значения характеристической температуры практически совпадают со значениями этого параметра, полученными из рентгеновских спектров [5].

Температуры плавления додекаборидов металлов определялись методом Иришио-Альтерума (метод капли), который состоит в измерении оптическим микроинтерферометром интенсивности излучения абсолютно черного тела в центре образца, нагреваемого электрическим током. При нагревании образца отверстие в нем будет казаться более ярким, нежели окружающая поверхность, которая будет темнеть вследствие излучения. При достижении температуры плавления и термического оплывания образцы капля и оно темнеет. Измеренная в этот момент температура и есть температура плавления исследуемого материала - додекаборидов.

Экспериментальные и рассчитанные значения характеристик додекаборидов сведены в таблице 1.

Таблица 1

Вещество	Молярная масса, г/моль	Плотность, $\gamma \cdot 10^3$, кг/м ³	Теплоемкость, C_p , Дж/(моль·К)	Микротвердость, H_{100} , кг/мм ²	Коэф. терм. расширения $\alpha \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹	Характер. температур, Θ , К		Средняя кол. атом $\sqrt{M^2} \cdot 10^{-16}$, м	$T_{пл}$, К
						расчет	итали		
YB_{12}	118,732	3,444	158304,71	3200	3,2	1052	1094	0,029	2950
ZrB_{12}	188,656	4,540	160523,71	2600	3,6	900	834	0,042	2400
TbB_{12}	292,232	4,611	160398,11	2400	4,6	850	871	0,026	2550
DyB_{12}	304,732	4,655	160398,11	2700	3,6	872	886	0,026	2750
HoB_{12}	306,982	4,706	161277,34	2800	3,7	872	888	0,026	2600
ErB_{12}	308,732	4,756	160146,90	3000	3,8	868	886	0,027	2750
YbB_{12}	302,732	4,820	158262,84	-	3,7	845	858	0,028	-
LuB_{12}	304,732	4,868	160146,90	2900	3,4	878	878	0,029	2650
ScB_{12}	230,952	3,611	158304,71	3000	3,5	976	976	0,029	2750
AlB_{12}	361,732	5,855	133180,24	-	4,7	-	758	0,024	2500

Пользуясь формулой

$$v_m = \frac{\Theta^{\mu}}{h \left(\frac{3mN\gamma}{4\pi M} \right)^{\frac{1}{3}}} \quad [6], \quad (3)$$

рассчитываем скорость распространения звуковых волн в поликристаллических образцах додекаборидов редкоземельных металлов и из соотношения

$$v_l = \sqrt{\frac{G}{\gamma}} \quad (4)$$

находим модуль сдвига

$$G = \gamma \cdot v^2 \quad (5)$$

для бора и додекаборидных фаз (см. табл.2).

Из представлений Кестера и Францевича по формулам:

$$f(\mu) = \frac{3,34 \cdot 10^7 \cdot T_m^{\frac{2}{3}}}{A \cdot \gamma^2 \cdot C \cdot I^{\frac{1}{2}} \cdot \Theta^3} \quad (6)$$

$$f(\mu) = \left[\frac{1+\mu}{3(1-\mu)} \right]^{\frac{1}{2}} + 2 \left[\frac{2(1+\mu)^{\frac{2}{3}}}{3(1+2\mu)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (7)$$

оценим коэффициент Пуассона и сравним его со значениями для боридов TiB₂ и ZrB₂.

Из соотношения $G = \frac{E}{2(1+\mu)}$ найдем модуль Юнга для додекаборидов и тогда коэффициент упругости

$$E = 2G(1+\mu). \quad (8)$$

Сравним это значение со значениями, полученными по формуле Френкеля

$$\alpha = \frac{nk}{nR_0^3 E}; \quad (9)$$

$$E = \frac{nk}{\alpha \cdot n \cdot R_0^3} \quad [7] \quad (10)$$

и формуле Францевича

$$\Theta^{\mu} = \frac{1,6818 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{E}}{M^{\frac{1}{3}} \cdot \gamma^{\frac{1}{3}}}, \quad E = \frac{\Theta^2 M^{\frac{2}{3}} \gamma^{\frac{1}{3}}}{1,6818^2 \cdot 10^5} \quad [8] \quad (11)$$

с экспериментальными (табл.2) из наших исследований модуля упругости додекаборидных фаз по методике для определения этой величины для балки прямоугольного сечения, защемленной с одного конца.

Модуль упругости фаз MeB₂ рассчитывался по формуле

$$E = \frac{6P \left(\frac{l}{h} \right)^2}{\alpha \cdot b \cdot h} \quad (12)$$

где P – нагрузка на образец (Н); l – длина образца (м);
 h – толщина образца (м); b – ширина образца (м);

α – λ (λ – дуга прогиба, L – расстояние) – угол, связанный с дугой прогиба.

При этом можно учитывать и значения механических характеристик бора ($\approx 0,32 \cdot 10^{12} \text{ Н/м}^2$, $E = 0,39 \cdot 10^{12} \text{ Н/м}^2$ и $\mu = 0,39$ [9]).

Таблица 2

Вещество	Плотность $\gamma \cdot 10^3$, кг/м ³	Характер ср. температуры Θ , К	Темпер. пер. плавл. [5]	Скорость звука v , м/с	Модуль сдвига $G \cdot 10^{12}$, Н/м ²		Коэф. Пуассона	Модуль Юнга $E \cdot 10^{12}$, Н/м ²			
					Исч.	Из E [8]		Расч. по танг. модулю	[7]		
VH ₁₂	3,444	1094	2950	7520	0,165 [*]	0,180	0,31	0,27	0,18	0,23	0,25
TiH ₁₂	4,540	900	2400	6000	0,195	0,141	0,36	0,20	0,22	0,18	-
YbH ₁₂	4,611	850	2550	5740	0,150	0,151	0,37	0,20	0,21	0,19	0,19
HoH ₁₂	4,655	872	2750	5880	0,160	0,166	0,34	0,21	0,20	0,22	0,190
ErH ₁₂	4,706	872	2600	5888	0,160	0,143	0,30	0,22	0,20	0,20	0,195
TmH ₁₂	4,756	868	2750	5820	0,160	0,157	0,33	0,21	0,20	0,21	0,197
YH ₁₂	4,820	845	-	5688	0,156	0,154	0,35	0,20	0,20	0,20	0,198
LuH ₁₂	4,868	878	2650	5900	0,170	0,141	0,36	0,22	0,19	0,18	-
ZrH ₁₂	3,611	976	2750	6520	0,154	0,156	0,39	0,19	-	0,19	0,20
AlB ₂	-	615	2900	-	0,130	-	0,42	0,37	-	-	-
FeB ₂	-	481	3040	-	0,120	-	0,42	0,35	-	-	-
B	2,340	1200	-	16200[5] 15600 – расч.	0,320 [5]	-	0,39	0,39	[5]	-	0,33

* Литературные данные [10].

Заслуживает внимание тот факт, что полученные значения модуля Юнга для додекаборидов практически совпадают с таковыми рассчитанными по формулам (8), (10), (11).

Модуль Юнга додекаборидов редкоземельных элементов ($\approx 0,2 \cdot 10^{12} \text{ Н/м}^2$) значительно меньше, нежели модуль Юнга чистого бора ($0,32 \cdot 10^{12} \text{ Н/м}^2$) и боридов циркония и титана ($0,42 \cdot 10^{12} \text{ Н/м}^2$).

Полученный результат свидетельствует о том, что металлическая компонента редкоземельного элемента в додекаборидной фазе играет роль пластификатора, что и приводит к снижению прочностных характеристик указанных фаз по сравнению с чистым бором.

Важной механической характеристикой тугоплавных соединений, и боридов в том числе, есть хрупкость. Для оценки хрупкости в работе [11] предлагается использовать величины среднеквадратичных колебаний атомных смещений $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ и произведение $m\Theta^2$. Авторы [11] считают, что рост хрупкости происходит по мере уменьшения указанных параметров.

Как следует из таблицы 3, четкого вывода относительно хрупкости додекаборидных фаз в сравнении с другими высшими боридами состава MeB₂.

MeB₄, MeB₆, MeB₁₂ сьогодні зробити не представляється можливим в виду недостаточності досліджуваних указаних характеристик (табл.3), однак низькі значення $\sqrt{\mu^2}$ свідчать про високу хрупкості фаз MeB₁₂.

Таблиця 3

Борид	Середнє кол. атом $\sqrt{\mu^2} \cdot 10^{-10}$, м	$m \cdot \Theta^2$	Θ , К	$E \cdot 10^{12}$ Дж/м ²	$G \cdot 10^{12}$ Дж/м ²	Мікротвердість H, кг/мм ²
УВ ₄	0,028	99	670	-	0,29 [11]	2850
УВ ₆	0,047	131	570	-	0,27 [11]	2575
УВ ₁₂	0,029	436	1094	-	0,165 [11] 0,195	2500
ТьВ ₄	0,023	147	661	-	-	1897
ТьВ ₆	0,047	177	690	-	-	2300
ТьВ ₁₂	0,025	389	900	0,20	0,160	2600
ДуВ ₄	0,022	184	698	-	-	1896
ДуВ ₆	-	-	-	-	-	-
ДуВ ₁₂	0,026	352	850	0,20	0,160	2400
Ноб ₄	0,029	91	514	-	-	1684
Ноб ₆	-	-	-	-	-	-
Ноб ₁₂	0,026	371	872	0,21	0,160	2700
ЗрВ ₂	0,081	196	765	0,15	0,120	2252
ЗрВ ₁₂	0,029	350	976	0,19	0,160	2750

Заключення. Експериментальні дані підвищених значень мікротвердості, високі температури плавлення і характерні температури при значительных малых значениях коэффициента термического расширения и значений прочностных свойств фаз MeB₁₂, сравнимых с таковыми для чистого бора, свидетельствуют, что додекабориды редкоземельных металлов со структурой U/B₂ – тугоплавкие соединения с высокими прочностными характеристиками, требуют дальнейшего изучения, и особенно, что касается механизма и природы их механических свойств, особенностей электронного строения и химической связи.

Література:

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. – С.161–225.
2. Андриевский Р.А. и др. Прочность тугоплавких соединений. – М.: Металлургия, 1974. – С.19.
3. Падерно Ю.Б., Одинцов В.В. Получение додекаборидов металлов боротермическим восстановлением оксидов металлов. В кн. Металлотермические процессы в химии и металлургии. – Новосибирск, 1971. – С.39–43.
4. Ошерин Б.Н. К расчету характеристических температур соединений // Порошковая мет. Кн. №1, 1962. – С.45–47.
5. Дудчак Я.И., Федьшин Я.И., Падерно Ю.Б., Одинцов В.В.

характеристические температуры и динамика кристаллических решеток гекса- и додекаборидов. – Матер. II Всесоюзной конференции по кристаллохимии интерметаллических соединений. – Львов., 1974. – С.149–150.

6. Бергман, Ультразвук. – М.: ил., 1957.
7. Мойсенко Л.Л. Электрофизические свойства додекаборидных фаз редкоземельных металлов. Автор канд. дис. – Киев., 1981.
8. Францевич И.Н. Угритые постоянные металлов и сплавов. // Вопросы порошк. метал. и прочности материалов, АН УССР, вып.3, 1956. – С.14–44.
9. Цагарейшвили Г.В. и др. Некоторые механические свойства кристаллов β -ромбодрического бора. Сб. Бор. Получение, структура и свойства. – М.: Наука, 1974. – С.121–125.
10. Меерсон Г.А. и др. Некоторые свойства боридов иттрия. Изв. АН УССР, Георг. мат.2. №4, 608, 1966.
11. Самсонов Г.В., Нешпор В.С. Хрупкость боридов. Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов, вып.5. Изд-во АН УССР, 1958.

UDC: 213-687

УДК 538.915.537

Бойко Я.В., Смірнов Т.І. ВІПЛИВ КИСНЕВОЇ НЕСТЕХІОМЕТРІЇ НА ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Hg-VTNP

Львівський національний університет імені Івана Франка
Факультет електроніки

У роботі представлено результати обчислень електронної структури ртутьокисного високотемпературного надпровідника (VTNP) HgBa₂SiO₃ з ртуттю вмістом надлишкового катіону δ. Показано, що в рамках теорії функціонала густини можна отримати адекватний опис зони структури на пев'язаних з нею фізичних властивостей досліджуваного матеріалу, завдяки чому застосована методика може бути використана для моделювання та прогнозування оптимальних складів пошуку складів VTNP з покращеними критичними параметрами.

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, електронна структура, густина станів, метод псевдопотенціалу.

При використанні методів зони теорії для теоретичних досліджень високотемпературних надпровідників виникає два класи проблем. По-перше, VTNP є сильнокорельованими системами, тому виникає питання щодо нестосовності для їх дослідження одноелектронного наближення. Однак результати численних робіт (наприклад, [1–3]), які почали проводитися відразу після відкриття високотемпературної надпровідності, підтвердили придатність наближення локальної густини (LDA) та узагальненого градієнтного наближення (GGA) для опису основних властивостей VTNP. Вони показали угодженість між експериментальними даними і обчисленням у наближенні LDA(GGA) широким спектром фізичних характеристик досліджуваних матеріалів. У теперішній час обчислення зони структури стехіометричних