

4. Любутин И.С. Изучение магнитных свойств и кристаллохимии ферритов-гранатов с помощью мессбауеровской спектроскопии. – В кн.: Физика и химия ферритов. М.: изд.МГУ, 1973. – С.69–98.
5. Немошкаленко В.В., Остафійчук Б.К., Олейник В.А., Федорив В.Д., Гринченко А.Ю., Скакун Н.А. Магнитное и структурное разупорядочение феррит-гранатовых пленок, имплантированных ионами бора // ФТТ. – 1990. – Т.32. – №3. – С.707–713.
6. Ю.Г.Чукалкин, В.Р.Штирц Эффекты ковалентности в дефектном $Y_3Fe_5O_{12}$ // ФТТ. – 1990. – Т.32. – №11. – С.3306–3313.
7. Yoshiie T., Bauer C.L., Kryder M.H. Characterization of microstructure in ion-implanted garnet by transmission electron microscopy // IEEE Transactions on Magnetism. – Mag.19. – №5. – P.1823–1825.
8. Линкова Д.Е., Осуховский В.Е., Рудик Е.И. и др. Дефекты ионно-имплантированного слоя феррит-гранатовых пленок // ФТТ. – 1982. – Т.24. – №5. – С.1308–1312.
9. A.M.Gusman, T.Yoshiie, C.L.Bauer, M.H.Kryder Amorphisation of garnet by ion implantation // Mat.Res.Symp.Proc. – Vol.27. – 1984 – P.139–144.
10. Остафійчук Б.К., Ткачук В.М., Ворончак О.Н., Яворский Б.И. О возможном механизме аморфизации поверхности феррит-гранатовых пленок вследствие ионной имплантации // Металлофизика и новейшие технологии. – 1994. – Т.16. – №8. – С.51–54.
11. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Наука, 1971. – 1031с.
12. Gilleo V.A. Ferromagnetic insulators: garnets-ferromagnetic materials, v.2. Ed. by Wohlfarth, North-Holland Publishing Company. – 1980. – P.1–53.
13. Суздаев И.П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.

**І.Ф.Миронюк, В.В.Лобанов, Б.К.Остафійчук,
І.І.Григорчак, Р.В.Ільницький, Р.П.Лісовський**

ІНТЕРКАЛЯЦІЯ ЛІТІЮ В TiO_2 : ЕНЕРГЕТИЧНИЙ РЕЛЬЄФ, ВПЛИВ НА ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ ТА ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМОДИНАМІКИ ПРОЦЕСУ

Квантово хімічним методом у валентному наближенні розглянута електронна будова кластерів, які моделюють інтеркальований літійом стан рутилу й анатазу. На підставі розгляду локальних густин станів зроблено висновок про незмінність структури енергетичних зон рутилу й анатазу при проникненні в них невеликих кількостей атомів літію. Методом ЕРС з використанням формалізму спектроскопії хімічного потенціалу досліджено поведінку термодинамічних параметрів процесу інтеркалювання анатазу

Прагнення до удосконалення джерел живлення з інтеркаляційним механізмом струмоутворюючих реакцій актуалізувало дослідження, спрямовані на отримання нових речовин, здатних оборотно поглинати й

віддавати іони лужних металів, головним чином, літію. В цьому аспекті пошук дешевих, екологічно чистих катодних матеріалів літійових джерел струму є однією із актуальних задач сьогодення. В означеному ракурсі особливий інтерес викликає діоксид титану, який може служити іпохімічно оборотнім електродом в літійових акумуляторах, досягаючи максимального ступеня "гостьового" навантаження x (кількість впроваджених атомів літію, що припадає на одну формульну одиницю матеріалу – "господаря") при розряді до 1 В він складає $\sim 0,6$ [1]. TiO_2 існує в трьох кристалічних модифікаціях: рутил, анатаз і брукіт [2]. останній з який термодинамічно нестійкий за нормальних температур. Структура рутилу характеризується системою взаємно паралельних каналів, орієнтованих паралельно до площини кристалографічної грані (110) (рис. 1). У поперечному перерізі ці канали можуть бути представлені квадратом з стороною $3,35 \text{ \AA}$. Для анатазу також характерна система каналів, розташованих паралельно до площини кристалографічної грані (001) (рис. 2). Структури анатазу і рутилу можна уявити у вигляді тривимірних ланцюгів з октаєдрів TiO_6 . В кожному із них центральний іон Ti^{+4} оточений шістьма аніонами O^{-2} , чотири з яких знаходяться в екваторіальній площині, а два в аксіальних вершинах. Октаєдри в рутилі трохи деформовані, однак, вони зберігають орторомбічну симетрію. В анатазі спотворення більш істотні, що призводить до втрати орторомбічної симетрії. Зв'язки $\text{Ti} - \text{O}$ в анатазі $1,980 \text{ \AA}$ (екваторіальні) і $1,985 \text{ \AA}$ (аксіальні) [3] більш довгі, ніж у рутилі ($1,946 \text{ \AA}$ – екваторіальні та $1,976 \text{ \AA}$ - аксіальні [4]).

Експлуатаційні характеристики літійових акумуляторів досить сильно залежать від енергетичного рельєфу "гостьових" областей та електронної структури інтеркальованих катодних матеріалів [5]. Тому, у роботі квантовохімічними методами досліджено енергетику інтеркалювання діоксиду титану літієм, і з'ясовано, зміну електронної структури речовини-"господаря" в залежності від ступеня його інтеркалювання. Розрахунки виконувалися методом СУП МО ЛКАО у валентному наближенні НДДП [6].

Ділянка поверхні кристалографічної грані (110) і частина пов'язаної з нею об'ємної фази рутилу моделювалась кластером $\text{Ti}_{21}\text{O}_{42}$ (кластер Р), що відтворює два суміжних канали (рис. 1).

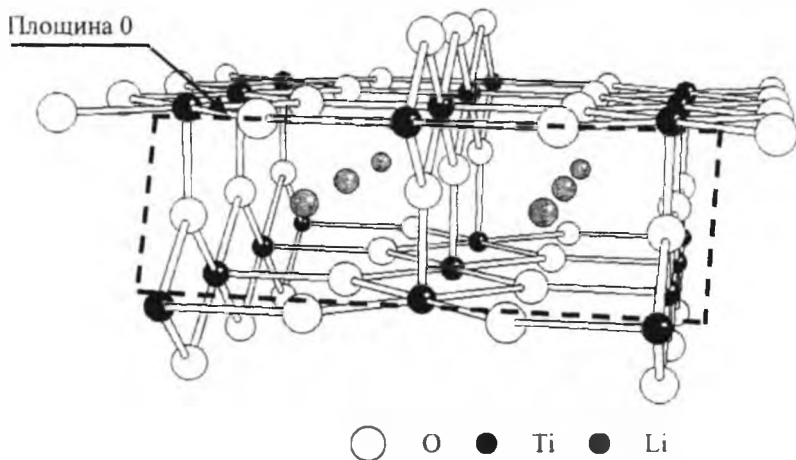


Рис. 1. Кластер $(P+6Li)$, який моделює два суміжних канали, паралельних до площини кристалографічної грані (110) рутилу

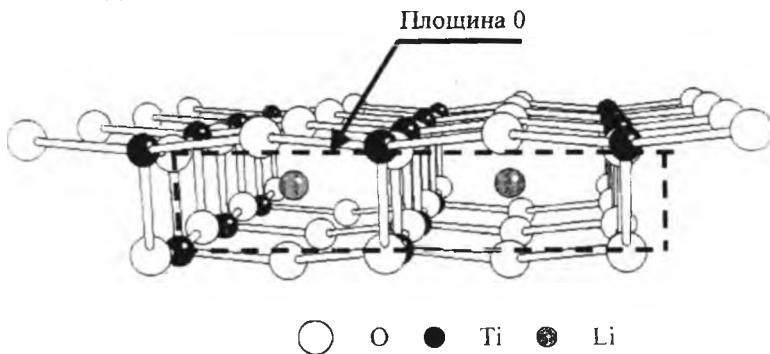


Рис. 2. Кластер $(A+2Li)$, який моделює два суміжних канали, паралельних до площини кристалографічної грані (001) анатазу

Для збереження стехіометричності кластера, що відповідає фрагменту поверхні кристалографічної грані (001) із суміжною об'ємною фазою анатазу, було обрано наступний $Ti_{22}O_{43} \cdot H_2O$ (кластер А). За його допомогою були задані також два суміжних канали (рис. 2).

На рис. 3а зображена залежність енергії взаємодії кластера Р с двома атомами літію від їх відстані (R) до площини, зображеної на рис. 1 жирними лініями (площина 0). Розглядалася одночасна взаємодія з кластером двох атомів літію для того, щоб уникнути необхідності виконання розрахунків у наближенні необмеженого методу Хартрі-Фока. Негативні значення R відповідають перебуванню атомів літію поза кластером, а позитивні - всередині каналів. Характерною для

розглянутої залежності є наявність невеликого потенціального бар'єру (≈ 11 ккал/моль), що відповідає перетину траєкторії атомів літію з площиною 0. Далі крива плавно спадає до певного постійного значення. Це свідчить про те, що рух часток літію усередині каналів не пов'язаний з подоланням додаткових потенціальних бар'єрів. Для анатазу (рис. 3б) отримано криву з більш високим потенціальним бар'єром. Це можна пояснити тим, що в даному випадку розміри каналу менші, ніж у рутилі.

Такі ж криві були отримані для взаємодії атома літію з кластером $(A+I_1)$. Верхня крива *a* на рис. 4 відображає енергію взаємодії конфігурації, у якій атом I_1 атакує кластер $A+I_1$ по каналу, на іншому кінці якого вже локалізований один атом літію, а крива *б* відповідає випадку, коли попередньо розміщений атом знаходиться в суміжному каналі. Порівнюючи рис. 3 і 4, бачимо, що як і при цервинному проникненні літію, так і на наступних стадіях інтеркаляції для проникнення атомів літію в канал необхідно подолати потенціальний бар'єр. Після подолання бар'єру, подальший рух атома літію каналом пов'язаний із зниженням потенціальної енергії системи.

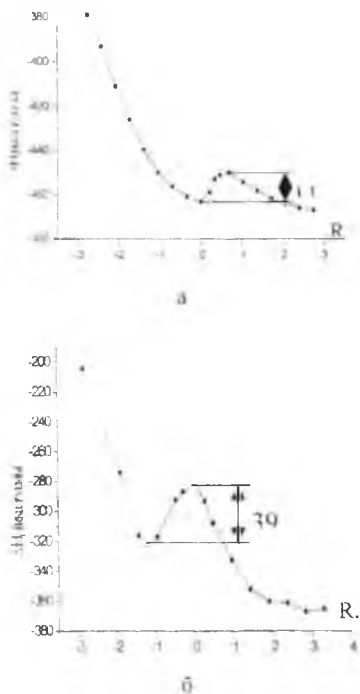


Рис. 3. Енергія взаємодії двох атомів літію з кластером Р (а) і кластером А

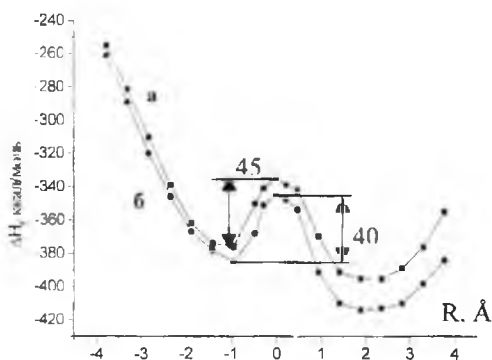


Рис. 4. *Енергія взаємодії атома літію з кластером $A+Li$: (а) – обидва атоми літію знаходяться в одному каналі; (б) атоми літію знаходяться в різних каналах*

рисунків вони практично збігаються. На цих же рисунках подані внески в ПГС від орбіталей $0(2s)$, $0(2p)$, $Ti(4s)$, $Ti(4p)$ і $Ti(3d)$ (рис. 5), а також

При зближенні проникаючого атома літію з раніше розміщеним в кінці каналу атомом літію потенціальна енергія зростає через відштовхування атомів інтеркалянта.

Докладну інформацію про вплив інтеркаляції на електронну структуру продукту, що утворюється, можна одержати з розрахунків локальних густин станів (ЛГС) [7]. На рис. 5 і 6 наведені повні густини станів (ПГС), обчислені для кластера (А) і для кластера $(A+6Li)$. У масштабі наведених

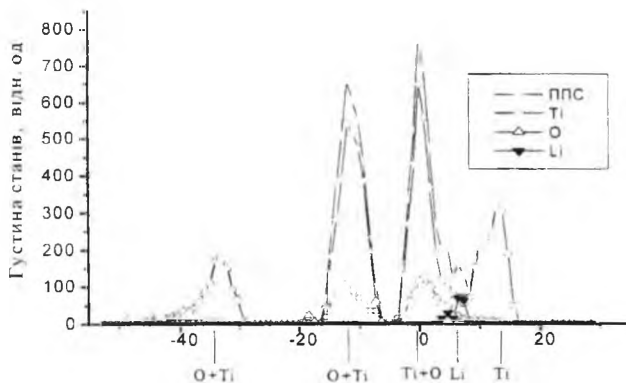


Рис. 5. *Повна густина станів кластера А і внески до неї локальних станів атомів Ti , O та Li*

від атомів Ti , O і Li (рис. 6). В області енергій валентних електронів усі стани структуровані в три зони. ЛГС, що описують проекції на атомні орбіталі ПГС кластера, представляють, відповідно до домінуючого внеску, s , p і d зони. Неоднакові ширини зон відбивають різні типи

зв'язування, відповідальні за їхнє формування. Ефективність зв'язування залежить від двох основних факторів: ступеня орбітального перекривання й близькості енергій відповідних рівнів.

Зона s, що знаходиться в інтервалі енергій від -30 до -40 еВ, обумовлена переважно O(2s) станами. Невеликі домішки від орбіталей атомів титану і деяка структура смуги вказує на наявність внеску ковалентного зв'язування з орбіталями Ti(4s) і Ti(4p). У р-зону домінуючий внесок вносять O(2p) стани. Наявність домішок від Ti(3d) станів свідчить про те, що формування розглянутої зони обумовлено взаємодіями O(2p)-Ti(3d). Зона d розщеплена на підрівні T_{2g} і E_g симетрії, що відбиває октаедричне оточення атомів титану в розглянутих кластерах. Терму T_{2g} відповідають стани $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, а терму E_g – $3d_{x^2-y^2}$ і $3d_z^2$ стани.

При інтеркалюванні діоксиду титану атомами літію вони постачають матрицю TiO₂ додатковими електронами, у результаті чого рівень Фермі речовини-господаря зміщується в d-зону. У рамках

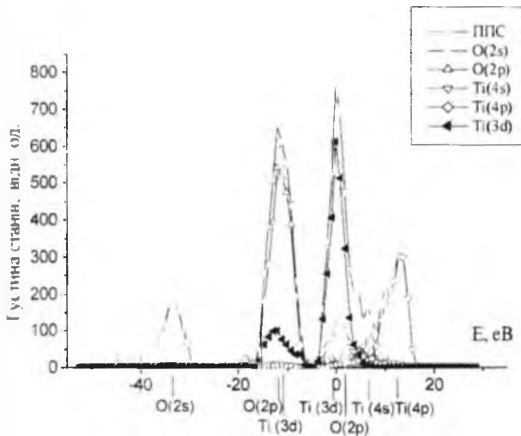


Рис. 6. Повна густина станів кластера A і внески до неї локальних станів O(2s), O(2p), Ti(4s), Ti(4p) та Ti(3d)

використовуваного нами кластерного наближення без додаткових досліджень впливу розміру кластера на положення дискретних одноелектронних рівнів енергії неможливо однозначно судити про те, чи призводить інтеркаляція літію до зсуву рівня Фермі чи до появи додаткових станів у забороненій зоні. З рис. 5 і 6 видно, що положення d-зони на шкалі енергій практично не змінюється при інтеркалюванні і додаткова

електронна густина від атомів літію (рис. 7) тільки збільшує ступінь її заповнення. У результаті такого переносу електронної густини заряд на атомах титану в анатазі зменшується з +1,62 до +1,24 ат. од., тобто відбувається їхнє часткове відновлення. Заряд на атомі літію в кластерах A+2Li, A+4Li і A+6Li складає 0,24, 0,28

і 0,33 відповідно. Це свідчить про наявність певного колективного механізму взаємодії між

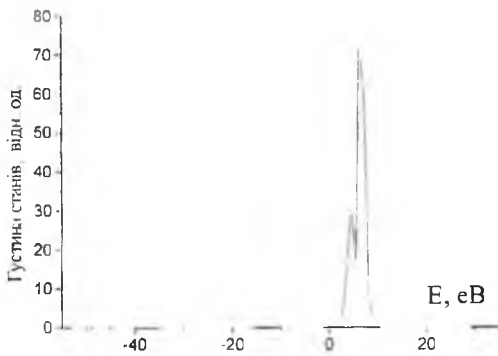


Рис. 7. Внесок у ПГС кластера $A+2Li$ локальної густини станів від атомів літію

інтеркальованими в матрицю анатазу атомами літію. На користь такого припущення свідчить і те, що внесок від атомів літію в ПГС кластера $A+6Li$ перевищує відповідний внесок у кластер $A+2Li$ не в три, а в більше ніж у чотири рази.

Перенос заряду з літію на матрицю речовини-господаря приводить також до перерозподілу заселеностей d-орбіталей атомів титану.

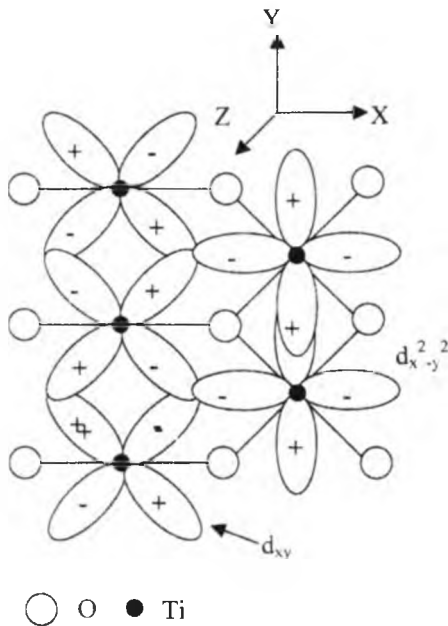


Рис. 8. Схема утворення зв'язків титан-титан у тратці рутилу при її інтеркаляції атомами літію

Електронна густина на орбіталях $3d_{xy}$ і $3d_{x^2-y^2}$ зростає, а на орбіталях $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ і $3d_z^2$ спадає. Фази орбіталей $3d_{xy}$ і $3d_{x^2-y^2}$, тобто знаки при коефіцієнтах розкладання вищих зайнятих молекулярних орбіталей по цим атомним орбіталям, свідчать про появу додаткового зв'язку між атомами титану в екваторіальній площині, що особливо чітко видно на прикладі рутилу (рис. 8).

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що інтеркалювання діоксиду титану літієм при невеликих кількостях

останнього не приводить до зміни структури енергетичних зон речовини-господаря. Очевидно, це можна пояснити двома причинами: по-перше, структури рутилу й анатазу досить стійкі до проникнення літію в розглянуті канали, по-друге, заряди на атомах титану в результаті акумуляції додаткової електронної густини, що поставляється атомами літію, змінюються в невеликих межах, що спричиняє неістотне збільшення радіуса оксидо-утворюючого атому. Ця обставина, а також отриманий вигляд потенціального рельєфу (рис. 4) дають змогу припустити, що різке падіння зміни енергії Гіббса ($\Delta G(x)$) процесу літіювання, по-крайній мірі, в концентраційному інтервалі $0 < x < 0,6$ [1] зумовлюють ентропійна складова та вклад від енергії взаємодії впровадженого інтеркалянту згідно рівняння для хімпотенціалу [8]. Виходячи з міркувань структурної організації речовини, більш слабкої концентраційної залежності зміни енергії Гіббса, можна очікувати в її нанокристалічному стані. Дійсно, в нанодисперсних та нанокомпактних структурах термодинамічні функції виявляють аномальну поведінку [9, 10], вклад від взаємодії між "гостьовими" компонентами за рахунок суттєвої зміни поверхневої енергії та зонного спектру відрізнятиметься від такого для макроскопічних часток, енергію зв'язку інтеркалянт – матриця уже не можна вважати незалежною від x , а для коефіцієнту, що описувався [8] потенціальною функцією Леннарда - Джонса, необхідно враховувати розмірні ефекти. Більше того, з вищенаведених квантовохімічних розрахунків енергетичного рельєфу, легко бачити, що в реальних кінетичних умовах (темп подачі катіонів Li на міжфазну границю перевищує їхню дифузію по каналах, коефіцієнт якої в TiO_2 має невисоке значення: $\sim 10^{-15} \div 10^{-17}$ см²/В·сек) в нанодисперсних матеріалах, на відміну від мікродисперсних, помітне зростання опору масопереносу співпадатиме з вищим "гостьовим" навантаженням, тобто відбуватиметься розблокування використання "внутрішньої" активної маси. Все це і дає підстави надіятися на суттєве підвищення значення χ при розряді літійового елемента до певного значення напруги, а значить, і його енерго - ємнісних параметрів.

Тому, нами в експериментах використовувалася нанодисперсна анатазна форма діоксиду титану з розміром частинок 8 ± 2 нм, яку синтезували гідролізом тетрахлориду титану у воднево-повітряному факелі при температурі 1600 ± 20 °C з надлишком водню і повітря ~ 200 - 300 % по відношенню до TiCl_4 .

Фазово-термодинамічний аналіз електрохімічної літійової інтеркаляції проводився по методу ЕРС з використанням формалізму спектроскопії хімічного потенціалу. Всі виміри проводилися по грюхелектродній схемі в сухій інертній атмосфері з використанням одномолярного розчину LiBF_4 в γ -бутиролактоні. Отримані $\chi - E$ та $\chi - dx/dE$ залежності показані на рис. 9. Видно, що на відміну від

мікродисперсного TiO_2 , для нанорозмірних частинок характерна набагато слабша функціональна залежність зміни енергії Гіббса від концентрації впроваджених катіонів літію, досягаючи рекордного значення ступеня "гостьового" навантаження ~ 8 при розряді до 1,6 В. Вільні пологі залежать $\Delta G(x)$ в околі $x=1$ та в інтервалі $3 < x < 4,5$ і пов'язані з ними максимуми на dx/dE вказують на фазові переходи, а інтервали різкого спаду при $x \sim 3$ та $x \sim 4,5$ відповідають впорядкуванню

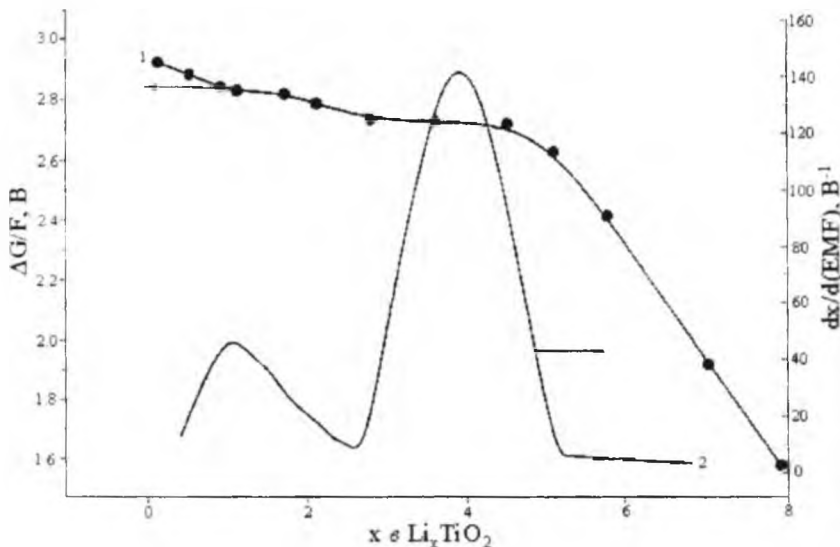


Рис.9. Залежність зміни енергії Гіббса (1) та диференціальної ємності (2) від ступеня літійового "гостьового" навантаження нанокристалічного анатазу

підсистеми інтеркалянту. Підтвердженням сказаному може служити отриманий незалежним чином вигляд зміни ентропії розчинення Li_i , зображений на рис. 10. Аналізуючи останні криві можна зробити наступні висновки:

1) При підвищенні температури виродження Li_i в TiO_2 веде себе більш ідеально, тобто ентропія буде зменшуватися в сторону більш від'ємних значень x .

2) Природу фазових переходів в околі $x = 1$ та в інтервалі $3 < x < 4,5$ найімовірніше пов'язати з фазовими переходами II роду типу "порядок - безпорядок" відповідно при перезаселенні "гостьового" літію з тетраедричних позицій в октаедричні та при переході від кристалічної форми до аморфної, оскільки права частина рівняння Максвелла $(\partial \mu / \partial T)_x = (\partial S / \partial x)_T$ має скачок в області $x \sim 1$ і неперервна при $3 < x < 4,5$.

3) За виключенням вищеозначених концентраційних інтервалів ентропія веде себе звичним чином: вона є від'ємна і спадає до більш від'ємних значень по мірі зростання x , що зумовлено зменшенням кількості незайнятих "гостьових" позицій. Інтервали додатного значення $\Delta S(x)$, найбільш ймовірно, пов'язані з виключно високою ступінню

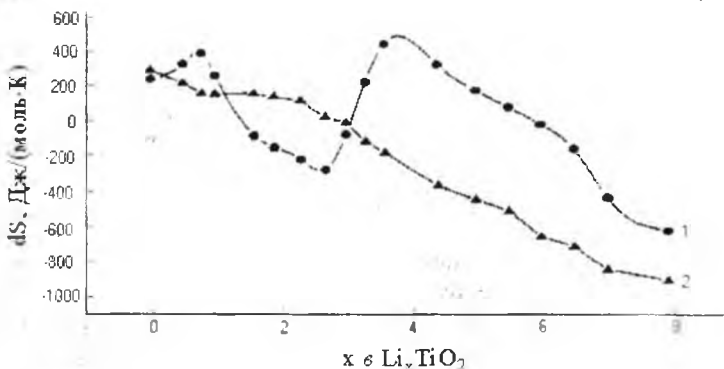


Рис.10 Концентраційні залежності ентропії розчинення літію в нанокompактованому анафізі при температурі 297 та 317 К

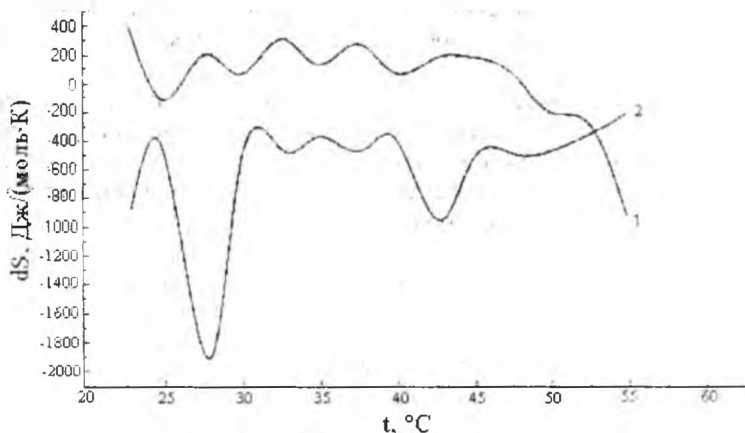


Рис.11 Температурні залежності ентропії розчинення літію в Li_xTiO_2 при $x=0,79$ (1) та $x=7,93$ (2)

вільності коливального руху Li^+ – іонів в "гостьових" каналах, утворених слабополяризованими кисневими аніонами O^{2-} . Зауважимо, що в області фазового переходу і в області

впорядкування, ентропія розчинення літію описується осцилюючою функцією температури в інтервалі 25-43°C (рис. 11), причому значення S є в декілька разів вищим, ніж для нананорозмірного матеріалу, що добре узгоджується з відомими результатами [9].

З метою оцінки експлуатаційних параметрів літєвих елементів, катодом в яких виступає нанодисперсний анатаз, був виготовлений відповідний взірець, в якому катодна суміш мала склад: активний матеріал TiO_2 (анатаз) - 88 мас.%, ацетиленова сажа - 10 мас.%, фторопластовий порошок Ф42 Л - 2 мас.%. Для дослідження гомогенності суміш, за допомогою електричного міксера, перемішувалась протягом 3-5 хвилин, після чого добавлявся ацетон з метою досягнення пастоподібної консистенції. Одержану пульпу наносили тонким шаром (з розрахунку 3 мг/см²) на стрічку, виготовлену з нікелевої сітки. Після висушування катоди просочувалися розчином електроліту при пониженому тиску і зберігалися в боксі з осушеною атмосферою. Сепаратором служив нетканий поліпропілен товщиною ~0,1 мм. Літєвий анод напресовували на таку ж стрічку, після чого катод і анод (розділені сепаратором) у вигляді вільної спіралі поміщалися в корпус з 1 М розчином $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні і проводилася його герметизація. При розряді в гальваностатичному режимі (густина струму складала 6,5 мА/г) отримано питомі ємність та енергію активного матеріалу відповідно 3417 А·год/кг і 8540 Вт·год/кг. Вид розрядної кривої повторював вигляд залежності $x - E$, поданий на рис. 9.

Для порівняння, в таблиці наведено відомі дані [11] по теоретично можливій питомій ємності катодних матеріалів, які використовуються нині в літєвих джерелах струму. Із порівняння видно, що отримані результати засвідчують перспективність нанотехнологічних підходів при створенні джерел струму нового покоління.

Електрохімічні еквіваленти деяких катодних матеріалів

Матеріал – “господар”	Питома ємність, Вт·год/г
V_2O_5	150
MnO_2	310
CF_x	860

1. И.А.Кедринский, В.Е.Дмитренко, И.И.Груданов. *Литиевые источники тока*, М.: Энергоатомиздат, 241 с. (1992).

2. Я.Г. Горощенко. *Химия титана*, К.: Наукова думка, Т.1, 416 с. (1970). J.A. Wilson, A.D. Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical and structural properties // *Adv. Phys.* 18, pp 193-335 (1969).
- A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Cause. Theoretical analysis of the structure of titanium dioxide crystals // *Phys. Rev. B*, 47(18), pp. 11717-11724 (1993).
3. J.K. Burdett, T. Hughbands, G.J. Miller, J.W. Richarddson, J.V. Smith. Structural-electronic relationship of the rutile and anatase polymorphs on titanium dioxide at 15 and 295 K // *J. Amer. Chem. Soc.* 109(17), pp. 3639-3646 (1987).
4. M.S. Whittingham. Intercalation chemistry and energy storage // *J.Solid State Chem.* 29(3), pp.303-310 (1979).
5. N. Cristine, R. Joachim. Application of the NDDO method to transition metal compounds // *Theor. Chim Acta*, 65(2), pp. 99-108 (1984).
6. D.R.Salahub, R.P.Messmer. Molecular-orbital study of aluminum clusters containing up to 43 atoms // *Phys. Rev. B.* 16(6), pp. 2526-2536 (1977).
7. Nagelbery A.S., Worrel W.L. Alkali metal intercalated transition metal disulfides:thermodynamic model // *J. Solid. Chem.* (1981), 38, №3, P. 321 – 334.
8. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // *Успехи физ. Наук.* – 1998. – Т. 168. - №1. – С. 55 – 83.
9. Modern battery technology / Ed. Tuck C. D. S. – New – York : Ellis Horwook, 1991 – 579 p.

Л.Р. Павлюк

ДЕФЕКТНА ПІДСИСТЕМА В ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВКАХ PbSe:Te (термодинамічний і квазіхімічний аналіз)

Запропонована кристалохімічна модель утворення дефектної підсистеми у плівках селеніду свинцю легованих талієм при надлишку свинцю. Теоретично розраховано залежність концентрації дефектів і носіїв струму у плівках PbSe:Te від температури осадження, вмісту легуючої домішки і тиску парів свинцю. На основі порівняння експериментальних і теоретичних результатів, а також даних термодинамічних підходів, визначено константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення вакансій селену (V_{Se}^{2+}) і міжвузлового талію (Tl_{I}^{-}).

І. Вступ

Точкові або нуль-вимірні дефекти у напівпровідниках суттєво впливають на формування їх електричних властивостей [1]. Для визначення рівноважної концентрації дефектів з успіхом використовують як метод квазіхімічних реакцій, який ґрунтується на законі діючих мас [2], так і термодинамічні підходи, основою яких є мінімізація вільної енергії Гіббса, відомої як термодинамічний потенціал [3].

В роботах [2,4] нами методом квазіхімічних реакцій розраховані концентрації дефектів і носіїв струму для кристалів сполук $A^{IV}B^{VI}$ при їх двотемпературному відпалі, а також плівок, вирощених з парової фази методом гарячої стінки. Авторами [3,5] явище самокомпенсації у