

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ИЗМЕРЕНИЯ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ОКСИДНЫХ БРОНЗ

**Н.С. Баранов, А.Г. Бебия, С.Е.Чумак**

Югорский государственный университет  
г. Ханты-Мансийск

Описана термопарная ячейка информационно-измерительной системы определения энергии активации интеркаляционных процессов в оксидных бронзах. Приведены результаты измерения энергии активации для оксидов  $TiO_2$  и  $WO_3$  при термически симулированной интеркаляции ионами К и Na в температурном интервале от 50 до 600°C.

**Ключевые слова:** энергия активации, электропроводность, термопара, оксидные бронзы, СВС.

### Введение

В последнее время методом СВС синтезирован новый класс оптических метаматериалов [1,2] на основе сложных оксидов переходных металлов, которые при поглощении излучения эрбиевого лазера обладают высоким фототермическим эффектом [3]. Автоматизация контроля теплофизических параметров оксидов [4], особенно в дисперснофазных средах [5,6] для повышения точности требует специальной разработки виртуальных информационных систем и приборов контроля температуры частиц на основе управляющего компьютера [7].

**Цель работы:** показать принцип работы термопарной ячейки в информационно-измерительной системе определения энергии активации интеркаляционных процессов в оксидных бронзах по величине электропроводности.

### Задачи:

- выбрать схему измерительной ячейки,
- предложить модель обработки сигнала,
- определить энергию активации оксидов.

### Измерительная система

Основой измерительной системы является ячейка замера электропроводности порошков оксидных бронз при термической обработке внутри трубчатой печи, показанная на рисунке 1. Удельная проводимость образца 2 определялась на фиксированном расстоянии  $L=5$  мм, между вольфрамовыми электродами 1 ( $a=1$ мм,  $b=10$ мм). База между электродами задавалась каналами в трубчатых изоляторах 3, которые обжаты стенками 4 и керамической шайбой 7 из диэлектрического электрокорунда. Термопара 5 вводилась в объем порошка через нижнее отверстие 6. Механической основой конструкции является полый болт 8.

Механической основой конструкции является полый болт 8.

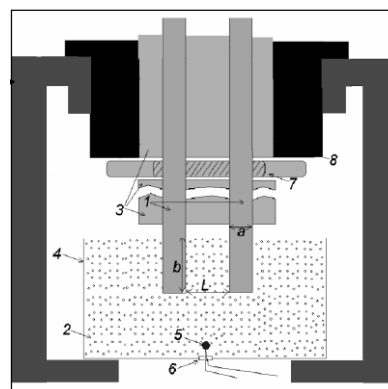


Рисунок 1 – Измерительная ячейка

Общий вид экспериментального стенда, с измерительной ячейкой в трубчатой печи, приведен на рисунке 2.

Пробоподготовка и методика выполнения измерений заключается в том, что в небольшую тонкостенную керамическую емкость 4 засыпается и утрамбовывается исследуемый порошок 2. Между трубкой с электродами 3 и полым болтом располагают тонкую диэлектрическую шайбу 7, с диаметром отверстия меньше диаметра трубки. Конструкция фиксируется полым болтом 8. Хромель-алюмелевая термопара 6 помещается в объем порошка 2 через дополнительное отверстие в керамической емкости. Болванка крепится на штативе и помещается в высокотемпературную печь UDIAN. К вольфрамовым электродам и термопаре подключаются цифровые мультиметры True RMS с RS-232 выходом. При подключении к компьютеру, через среду «Matlab», регистрировалось сопротивление и

температура исследуемого материала в заданные промежутки времени.

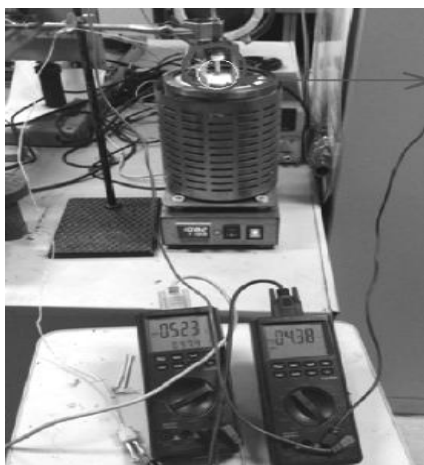


Рисунок 2 – Экспериментальная установка

Измерение температуры нагрева печи и сопротивления проводились синхронно, что позволило провести анализ температурной зависимости электропроводности оксидных бронз.

#### Теоретические модели проводимости

В области низких температур удельная проводимость примесного полупроводника изменяется по экспоненциальному закону:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

где коэффициент  $\sigma_0$  зависит от природы полупроводника. Удельная проводимость полупроводников  $\sigma = en\mu$ , где:  $e$  – заряд носителей тока,  $n$  – их концентрация,  $\mu$  – подвижность носителей тока.  $\sigma = e\mu^+ + e\mu^- = en(\mu^+ + \mu^-)$ , где  $\mu^-$ ,  $\mu^+$  подвижности электронов и дырок. В области низких температур для концентрации электронов в зоне проводимости с одним видом примеси:

$$\sigma = AT^{3/2} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

где  $E_a$  – энергия активации примесных полупроводников,  $k=1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К= $8,625 \cdot 10^{-5}$  эВ – постоянная Больцмана, температура в Кельвинах.

Таким образом, одной из основных характеристик полупроводникового типа проводимости, является энергия активации. Измерив на опыте сопротивление  $R$  при разных температурах  $T$  и построив график зависимости от  $1/T$  в полулогарифмическом

масштабе, можно найти энергию активации. Данный участок является прямой линией, т.е. модель:  $y=a+bx$ ,  $y = \ln\sigma$ ,  $x=1/T$ ,  $a=\ln \sigma_0$ ,  $b=-E_a/k$ . По угловому коэффициенту этой прямой находим энергию активации примесного полупроводника.

#### Обработка данных эксперимента

В работе выполнены экспериментальные исследования бронз:  $A_xTiO_2$  ( $A=Na, K$ ,  $0,06 < x < 0,2$ ) и  $Na_{0,1}WO_3$ . По температурным зависимостям, приведенным на рисунках 3-5, была рассчитана энергия активаций для каждого эксперимента.

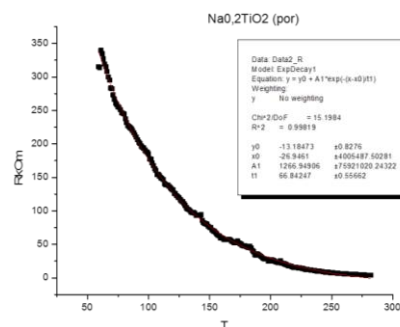


Рисунок 3 – Температурная зависимость удельного сопротивления  $Na_{0,2}TiO_2$

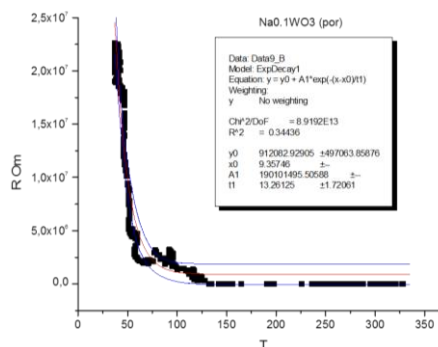


Рисунок 4 – Температурная зависимость удельного сопротивления  $Na_{0,1}WO_3$

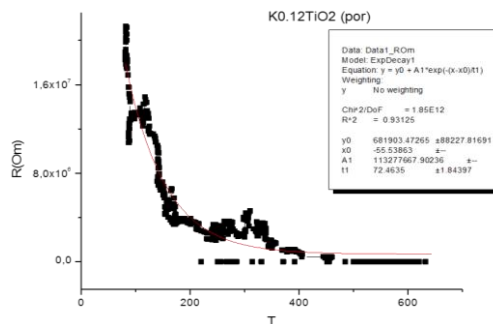


Рисунок 5 – Температурная зависимость удельного сопротивления  $K_{0,12}TiO_2$

Учитывая методики температурного анализа СВС-материалов [8] и введения поправок [9], при ограниченном числе различных градаций сигнала на фоне помех [10], были получены три области определения энергии активации, приведенные на рисунке 6.

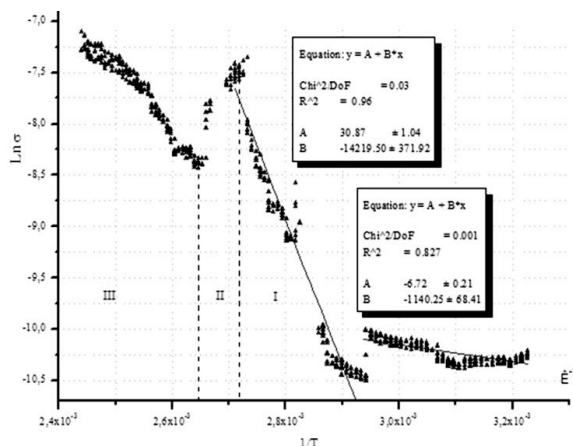


Рисунок 6 – Обратная температурная зависимость удельной электропроводности  $K_{0,12}TiO_2$  ( $E_a^* = 1,226$  эВ;  $E_a^{**} = 0,098$  эВ)

#### Основные результаты и выводы

На определение энергии активации по температуре и электропроводности оказывает влияние как количество (стехиометрия), так и подвижность носителей заряда. Проводимость меняется вследствие изменения подвижности ионов с температурой. Как известно [11], на это влияют два физических фактора: хаотические тепловые колебания атомов кристаллической решетки (рассеяние носителей заряда на тепловых колебаниях атомов кристаллической решетки) и электрические поля ионизированных примесей (рассеяние на интеркалированных ионах). Измеренные значения энергии активации повышают точность расчета дозы лазерного облучения биологических тканей в ходе лечебных процедур [12].

#### Сведения о финансовой поддержке

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-42-00106

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуляев П.Ю., Котванова М.К., Омельченко А.И. Нанотехнологии обработки и получения сложных оксидов переходных металлов с высоким фото-термическим эффектом // Физика и химия обработки материалов. – 2017. – № 4. – С. 74-82..
2. Microstructure and evolution of  $(TiB_2+Al_2O_3)/NiAl$  composites prepared by self-propagation high-

temperature synthesis/X.-J. Song, H.-Z. Cui, L.-L. Cao, P.Y. Gulyaev// Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2016. – Т. 26. № 7. – С. 1878-1884.

3. Gulyaev P., Kotvanova M., Omelchenko A. Abnormal photo-thermal effect of laser radiation on highly defect oxide bronze nanoparticles at the sub-threshold // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series.- 2017.- Volume 830(1). 012153 ·

4. Гуляев П.Ю., Долматов А.В. Автоматизация контроля теплофизических параметров в технологиях детонационного напыления // Системы управления и информационные технологии.- 2009. Т. 35. № 1.2.- С. 230-233.

5. Свистула А.Е., Матиевский Д.Д., Гуляев П.Ю. Экспериментальное исследование характеристик топливных струй дизельных форсунок // Двигателестроение. – 1999. – №1. – С. 29-31.

6. Солоненко О. П., Гуляев И.П., Смирнов А.В. Плазменная обработка и напыление порошков оксидов металлов, состоящих из полых сфер // Письма в Журнал технической физики. - 2008. – Т. 34, № 24. – С. 22-27.

7. Гуляев И.П., Гуляев П.Ю., Иордан В.И. Разрешающая способность виртуальных приборов контроля температуры частиц в плазменных потоках по суммарному спектру // Ползуновский альманах. – 2008. – № 2. – С. 13-14.

8. Гуляев П.Ю. Плазменное напыление защитных покрытий из ферромагнитных СВС-материалов // Международный научно-исследовательский журнал. – 2013. – № 12 – 1 (19). – С. 74-77.

9. Boronenko M. P., Gulyaev P. Yu., Seregin A. E., Bebiya A. G. Increasing accuracy of high temperature and speed processes micropyrography // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2015. Т. 93. No 1. – Article Id 012021.

10. Байесовское восстановление цвета цифровых изображений/П.Ю. Гуляев, Ю.П. Гуляев, А.В. Долматов// Вестник СГУГиТ.- 1997.- № 2.- С. 114-115.

11. Cui H.Zh., Gulyaev P.Yu. Fourier analysis of the microstructure and defects evolution in oxide bronze  $NaxTiO_2$  and  $KxTiO_2$  prepared by Self-propagation High-temperature Synthesis // Многоядерные процессоры, параллельное программирование, ПЛИС, системы обработки сигналов. – 2017. № 7.- С. 160-166.

12. Gulyaev P.Y., Omelchenko A.I. Laser activation of repair processes in viscously elastic biological tissues after impregnation by nanoparticles with abnormal high photothermal effect // International Research Journal.- 2016.- № 11-4 (53. – С. 146-152.

**Баранов Никита Сергеевич** – студент, тел.: 83467357795, e-mail: baranovnik2015@gmail.com;  
**Бебия Анастасия Георгиевна** – аспирант, тел.:83467357797, e-mail: bebiya.nastya@mail.ru;  
**Чумак Сергей Евгеньевич** – студент, тел.:89044703359, e-mail: sergeychumak.fff@gmail.com.