

термоэлемента. Важным моментом для общей характеристики термоэлемента является то, что использованная модель дает полную информацию о физике процессов, протекающих в исследуемых термоэлектрических преобразователях благодаря учету взаимодействия всех элементов системы: коммутация—термоэлемент—коммутация.

Л и т е р а т у р а

1. Коздоба Л. А. Решения нелинейных задач теплопроводности. — Киев: Наук. думка, 1976. — 136 с.
2. Коленко Е. А., Стельбанс Л. С. О коммутации полупроводниковых термоэлементов//Полупроводники в науке и технике. — М.—Л.: 1958. Т. 2. С. 217—298.

3. Котырло Г. К., Лобунец Ю. Н. Двухмерное температурное поле перфорированного термоэлемента, продуваемого газом//Теплотех. пробл. прямого преобразования энергии. 1974. Вып. 5. С. 129—134.

4. Котырло Г. К., Козлюк В. Н., Лобунец Ю. Н. Термоэлектрический генератор с развитой поверхностью теплообмена//Там же. 1975. Вып. 7. С. 85—95.

5. Котырло Г. К., Козлюк В. Н., Лобунец Ю. Н. Об особенностях тепловых систем термоэлектрических устройств с развитой внутренней поверхностью теплообмена//Вестник АН. УССР. 1977. № 2. С. 50—61.

6. Лыков А. В. Теория теплопроводности. — М., 1952. С. 155, 191.

Статья поступила в редакцию 25 сентября 2008 г.

Calculation of a temperature field for the three-layer thermoelectric converter, permeable by gas

G. S. Hagba

Abkhazian State University, Sukhum, Abkhazia

It is carried out research of the three-layer thermoelectric converter (TEC) from SiGe alloys. Mathematical model of the TEC, which enables the account of influence of heat exchange on heat-generating thermojunctions and heat-absorbing ones of a thermoelement, is considered. Distribution of temperature in a cross-section section of the thermoelectric converter is received. Distributions of temperatures for thermoelectric material $T_3(y)$ and for switching plates $T_1(y)$, $T_2(y)$ are defined.

PACS: 02.90.+p

УДК 535.37

Определение фазы диоксида циркония на основе термостимулированной люминесценции

Т. М. Сычева, А. В. Гаврилов

Дальневосточный государственный гуманитарный университет, г. Хабаровск, Россия

Рассмотрена возможность люминесцентного анализа для определения фазового состава диоксида циркония. Установлено, что спектры фото- и рентгенолюминесценции диоксида циркония моноклинной и кубической модификации не имеют характерных особенностей. По данным термостимулированной люминесценции, возможно идентифицировать различные фазы диоксида циркония.

PACS: 78.60.Kn

Введение

Диоксид циркония и композиции на его основе находят широкое применение в качестве твердых электролитов при изготовлении огнеупоров и химически инертных материалов, а также радиаци-

онно стойких покрытий для космических кораблей и ядерных реакторов. Возможность создания функциональных материалов со столь различными свойствами базируется на применении высокотемпературных модификаций диоксида циркония — тетрагональной и кубической.

Практически высокотемпературные модификации получают из низкотемпературной модификации — моноклинной путем отжига при высоких температурах.

В литературе [1—3] приводятся противоречивые данные о значении температур, при которых происходит стабилизация высокотемпературных фаз. По всей видимости, это связано с тем, что на процессы стабилизации фаз влияет ряд факторов: время окисления, толщина образца, стабилизирующая добавка. Определение фазового состава диоксида циркония осуществляется, как правило, с помощью методов рентгенофазового и рентгенографического анализа.

Цель данной работы — выявление возможностей люминесцентного анализа для определения фазового состава диоксида циркония.

Основные результаты

Объектом исследования являлся диоксид циркония кубической и моноклинной модификаций марки "ч".

Исследуемые образцы при проведении люминесцентных измерений помещали в вакуумный криостат, позволяющий проводить измерения спектров в температурном интервале 80—400 К. Для возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) использовали водородную лампу ДДС-400, а для рентгенолюминесценции (РЛ) — рентгеновское излучение от установки УРС-55А (трубка с медным антикатодом — CuK_α (40 кВ, 10 мА)). Кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ) регистрировали после облучения образцов в течение 20 мин рентгеновским излучением при 80 К. Нагрев образцов проводился со скоростью $\beta = 0,2$ К/с.

Результаты, полученные при измерении ФЛ и РЛ, приведены на рис. 1, 2, из которых следует, что спектры ФЛ и РЛ диоксида циркония моноклинной и кубической модификаций не имеют характерных особенностей и отличаются друг от друга в основном интенсивностью.

Кривые ТСЛ диоксида циркония приведены на рис. 3, фиксированные в максимумах свечения 525 и 550 нм. Как следует из графиков, кривые ТСЛ моноклинной и кубической модификаций имеют заметные отличия. Максимум ТСЛ диоксида циркония марки "ч" приходится на 285 К, с полушириной полосы $\delta = 55$ К.

Из формы кривой ТСЛ видно, что низкотемпературная часть полосы имеет большую протяженность, чем высокотемпературная. Это является признаком линейной кинетики: вероятность повторного захвата электронов на ловушках много меньше вероятности их рекомбинации на центрах свечения [4].

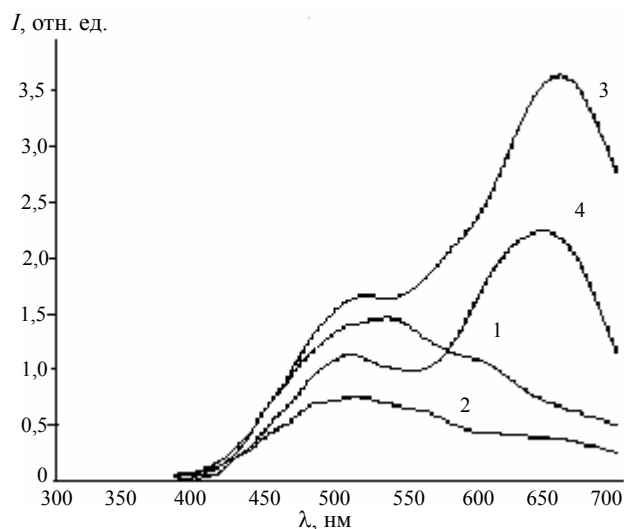


Рис. 1. Спектры свечения ФЛ (1, 2) и РЛ (3, 4) (ФЛ — $\lambda_{\text{light}} = 290$ нм, $T = 80$ К) ZrO_2 модификаций: 1, 3 — моноклинная модификация; 2, 4 — кубическая

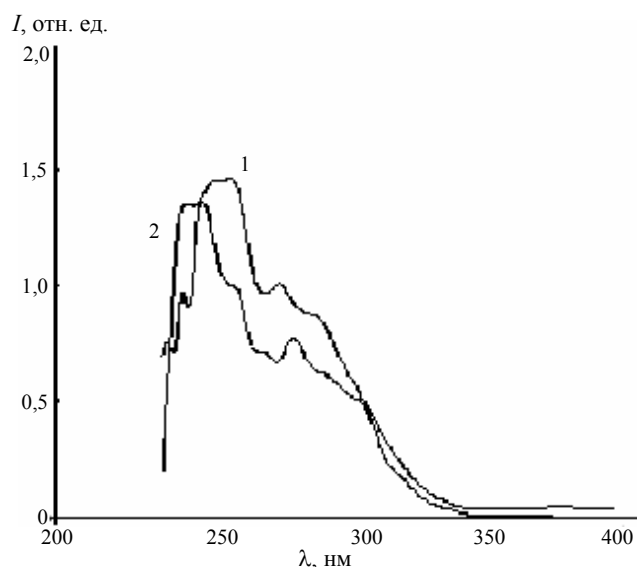


Рис. 2. Спектр возбуждения ($\lambda_{\text{light}} = 525$ нм, $T = 80$ К) ZrO_2 модификаций: 1 — моноклинная модификация; 2 — кубическая

Для кубической модификации диоксида циркония кривая ТСЛ имеет плохо выраженный максимум, лежащий в интервале 255—270 К. Можно также отметить, что интенсивность ТСЛ диоксида циркония кубической модификации на порядок меньше интенсивности ТСЛ моноклинного ZrO_2 . При этом низкотемпературная часть полосы имеет меньшую протяженность, чем высокотемпературная, что является признаком квадратичной кинетики.

Полученные экспериментальные данные позволяют рассчитать основные параметры центров захвата: энергию термической активации (глубину залегания уровней ловушек) E_i ; частотный фактор p_0 , который характеризует частоту эффективных столкновений, способных освободить локализованные заряды.

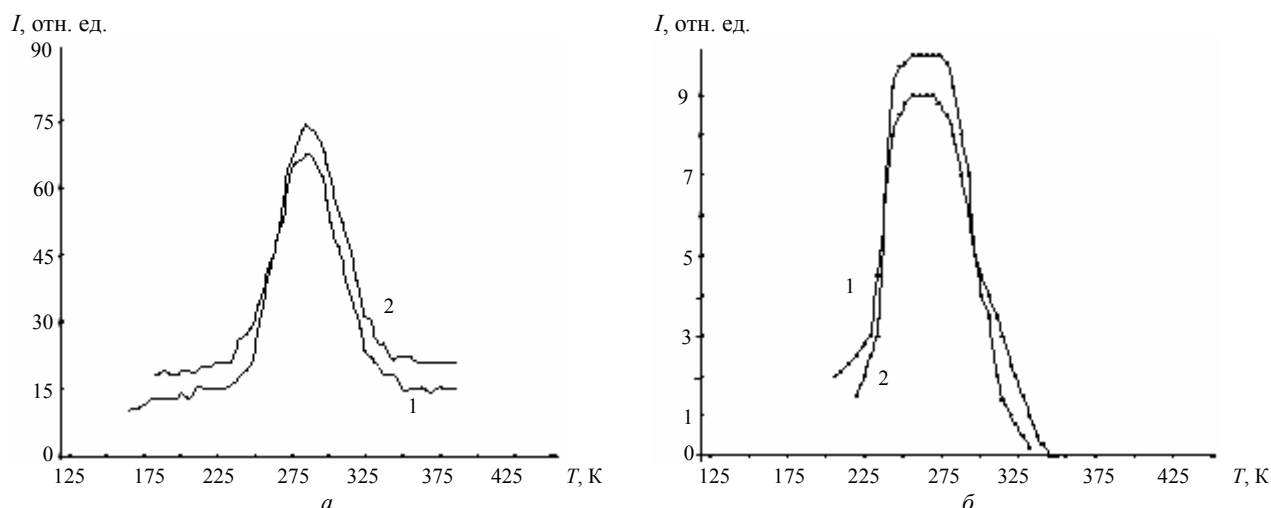


Рис. 3. Кривые ТСЛ ZrO_2 модификаций:
 а — моноклинная; б — кубическая; 1 — $\lambda = 525$ нм; 2 — $\lambda = 550$ нм

Для определения E_t исследуемых образцов были использованы следующие методы:

- оценочное соотношение Урбаха [5]

$$E_t = 25 \text{ кТ};$$

- метод, базирующийся на измерении полуширины исследованных полос ТСЛ, предложен Луцником [4]:

$$E_t = \frac{2kT^2}{\delta} \text{ — для линейной кинетики,}$$

$$E_t = \frac{4kT^2}{\delta} \text{ — для квадратичной кинетики;}$$

- метод начального разгорания, согласно которому глубина залегания ловушек определяется как

$$E_t = \frac{d \ln I}{d(kT)^{-1}}.$$

Результаты обработки кривых ТСЛ с использованием различных методов приведены в табл. 1.

Таблица 1

| T_{\max} , К | Энергия активации E_t , эВ | | |
|----------------|------------------------------|---------|-----------------------|
| | Метод | | |
| | Урбаха | Луцника | начального разгорания |
| 285 | 0,61 | 0,25 | 0,22 |
| 260 | 0,56 | 0,37 | 0,35 |

Как следует из табл. 1, метод Урбаха дает завышенные значения энергии активации по сравнению с двумя другими методами.

В то же время значения, рассчитанные по методам Луцника и начального разгорания, дают хорошие согласования для каждого пика в отдельности с учетом погрешности (метод Луцника — 7—15 %, метод начального разгорания — 2—3 %) [6—8].

Величину p_0 для выделенных пиков определяли из соотношения Гроссвайнера [5]

$$p_0 = \frac{\beta E_t \exp\left(-\frac{E_t}{kT_m}\right)}{kT_m^2},$$

где T_m — температура максимума;
 β — скорость нагрева,
 а также из соотношения

$$p_0 = \frac{3T_1\beta \exp\left(-\frac{E_t}{kT_m}\right)}{2T_m(T_m - T_1)},$$

где T_1 — температура при $1/2 I_{\max}$ с низкотемпературной стороны кривой ТСЛ.

По данным методам проведен расчет частотного фактора, результаты которого приведены в табл. 2.

Таблица 2

| T , К | Частотный фактор, s^{-1} | |
|---------|----------------------------|------------------------|
| | моноклинная модификация | кубическая модификация |
| 285 | $3,6 \cdot 10^7$ | $2,7 \cdot 10^7$ |
| 260 | $8,1 \cdot 10^{10}$ | $8,6 \cdot 10^{10}$ |

Как следует из табл. 2, оба способа дают различия частотного фактора разных модификаций диоксида циркония на три порядка.

Заключение

Спектры фото- и рентгенолюминесценции диоксида циркония моноклинной и кубической модификаций не имеют характерных особенностей и отличаются один от другого в основном интенсивностью, однако кривые термостимулированной люминесценции имеют явные отличия.

Приведенные в работе результаты показывают возможность использования метода ТСЛ для определения фазового состава диоксида циркония.

Л и т е р а т у р а

1. Олейников Н. Н., Пентин И. В., Муравьев Г. П., Кецко В. А.//ЖНХ. 2001. Т. 46. № 9. С. 1413—1420.
2. Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Жижжаев А. М., Колесникова С. М., Пашков Г. Л., Болдырев В. В.//Неорганическая химия. 2002. Т. 47. № 3. С. 450—455.
3. Mallet M. W., Albrecht W. M.//J. Electrochem. Soc. 1957. P. 347.
4. Сердюк В. В., Ваксман Ю. Ф. Люминесценция полупроводников. — Киев. — Одесса: Выща шк. Головное изд-во, 1988. — 200 с.
5. Бройнлих П. Термолюминесценция и термостимулированный ток — методы определения параметров захвата//Физика минералов: Сб. ст. — М., 1971.
6. Бордун О. М., Дробчак О. З.//ЖПС. 2007. Т. 74. № 4. С. 548—551.
7. Бордун О. М., Кухарский И. И.//Там же. 2003. Т. 70. № 2. С. 269—272.
8. Лушик И. Б.: Тр. ИФА АН ЭССР. 1955. № 3. С. 7—74.

Статья поступила в редакцию 29 мая 2008 г.

Definition of a phase zirconium dioxide on basis thermoluminescence

T. M. Sycheva, A. V. Gavrilov

Far East State Humanitarian University, Khabarovsk, Russia

The opportunity of the luminescent analysis for definition of phase structure zirconium dioxide is considered. It is established, that spectra of a photo and X-rayluminescence zirconium dioxide monoclinic and cubic updating have no prominent features. Based on common spectral and energy characteristics of thermoluminescence the identify various phases zirconium dioxide is made.

PACS: 78.60.Kn

* * *