

кож стимулювати перехід Ga_i^{3+} у Ga_{Pb}^+ [13], що сприятиме стабілізації концентрації електронів.

У кінцевому результаті атомна дефектна підсистема кристалів $PbTe:Ga$ може бути представлена схемою, зображеною на рисунку.

РЕЗЮМЕ. С позиції спонтанної диссоціації примеси галія $2Ga^{2+} \rightarrow Ga^{1+} + Ga^{3+}$ в теллуриде свинця пропонуються кристаллоквазіхімічні рівняння, описують формування атомних дефектів. Показано, що на початкових етапах легирования реалізується механізм заміщення галієм вакансій свинця Ga_{Pb}^{3+} . Глибоке легирование обуславлює формування міжвузлового галія Ga_i^{3+} в тетрапослятах подрешетки теллура з наступним формуванням нової фази Ga_2Te_3 . Стабілізація рівня Фермі і, відповідно, концентрації електронів зв'язана з формуванням Ga_{Pb}^{1+} на двох етапах легирования.

SUMMARY. The crystal-quasichemical equation, that describe the formation of atomic defects from position of spontaneous dissociation of admixture of gallium $2Ga^{2+} \rightarrow Ga^{1+} + Ga^{3+}$ at the lead tellurides are offered. It is shown, that on the initial stages of alloying the substitution mechanism by gallium of vacancies of the lead Ga_{Pb}^{3+} will be realized. The deep alloying stipulates formation of interlattice of gallium Ga_i^{3+} in tetraspaces sublattice of tellurium with a next formation of a new phase Ga_2Te_3 . The stabilization of Fermi level and, accordingly, the concentration of electrons was related with Ga_{Pb}^{1+} formation on the both stages of alloying.

Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 03.03.2004

УДК 544.18.143

В.В. Соловій, Л.О. Черненко

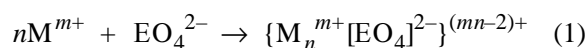
ВПЛИВ КАТІОННОГО ОТОЧЕННЯ НА РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ ЕАЧ У РОЗПЛАВАХ, ЩО МІСТЯТЬ ВОЛЬФРАМАТИ

На основі результатів порівняльного аналізу неемпіричних розрахунків енергій НВМО і активаційних бар'єрів відновлення "ізолюваного" аніона WO_4^{2-} і його катіонізованих форм встановлено, що вплив катіонного оточення на елементарний акт переносу заряду приводить до активації вольфрамат-іона у приелектродному шарі в реакціях електровідновлення.

В роботі [1] на основі результатів електрохімічних досліджень оксіаніонів вольфраму та молібдену на фоні хлоридних розплавів з катіонами різного питомого заряду був запропонований феноменологічний механізм утворення

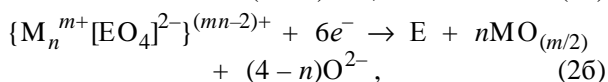
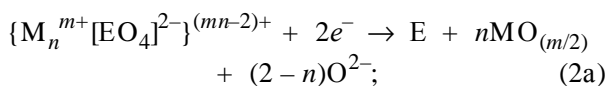
1. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе $A^{IV}B^{VI}$. -М.: Наука, 1969.
2. Фрейк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О. та ін. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$. -Івано-Франківськ: Плай, 1999.
3. Дабкин И.А., Мойжес Б.Я. // Физика и техника полупроводников. -1981. -15, № 4. -С. 625—648.
4. Лісняк С.С., Фрейк Д.М., Галушак М.О. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2000. -1, № 1. -С. 131—133.
5. Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. // Успехи физ. наук. -2002. -172, № 8. -С. 875—906.
6. Белоконов С.А., Верецагина Л.Н., Иванчик И.И. и др. // Физика и техника полупроводников. -1973. -7, № 5. -С. 928—932.
7. Волков Б.А. // Успехи физ. наук. -2003. -173, № 9. -С. 1013—1015.
8. Бушмарина Г.С., Грузинов Б.Ф., Дабкин И.А. и др. // Физика и техника полупроводников. -1977. -11, № 10. -С. 1874—1881.
9. Ерофеев Р.С., Овечкина В.Н. // Неорган. материалы. -1978. -14, № 2. -С. 243—246.
10. Бушмарина Г.С., Грузинов Б.Ф., Дедегкаев Т.Т. и др. // Там же. -1980. -16, № 12. -С. 2136—2138.
11. Рогачева Е.И., Ефимова Б.А., Лантев С.А. // Там же. -1983. -19, № 2. -С. 204—206.
12. Лакеенков В.М., Тетеркин В.В., Сизов Ф.Ф. и др. // Там же. -1984. -20, № 5. -С. 757—759.
13. Бушмарина Г.С., Грузинов Б.Ф., Дабкин И.А. и др. // Там же. -1987. -23, № 2. -С. 222—227.
14. Скипетров Е.П. // Физика и техника полупроводников. -1995. -29, № 8. -С. 1416—1423.
15. Семилетов С.А. // Кристаллография. -1976. -21, № 4. -С. 752—758.

електрохімічно активних часток (ЕАЧ) за схемою:



з наступним їх двох- і шестиелектронним відновленням:

© В.В. Соловій, Л.О. Черненко, 2005



де E=W, Mo; M=Li⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺; n — порядок реакції по катіону; m — заряд катіона.

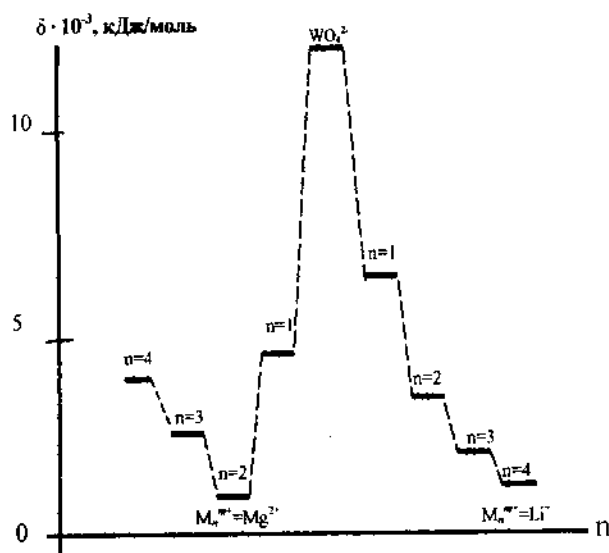
Можливість утворення в об'ємі розплаву ЕАЧ — {M_n^{m+}[WO₄²⁻]^{(mn-2)+} з широким спектром координаційних чисел (n=1—6, n=1—4 відповідно для одно- і двозарядних катіонів) була показана в роботах [2, 3] на основі аналізу результатів квантово-хімічних розрахунків взаємодій катіонів Li⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ з аніоном WO₄²⁻. Оскільки вплив катіонів може проявлятися, з нашої точки зору, не тільки в утворенні ЕАЧ вказаного виду, а й впливати на їх реакційну здатність, доцільно дати квантово-хімічну оцінку впливу катіонного оточення на зміну реакційної здатності ЕАЧ.

Неемпіричні розрахунки проводилися за програмою GAMESS методом Хартрі-Фока у валентно-розщепленому базисі з частковим урахуванням енергії кореляції (MP-2). Методика розрахунків та вибір катіонів найбільш ефективної дії обґрунтовані в роботах [2, 3].

Як показав аналіз розрахованих характеристик "ізолюваного" WO₄²⁻ і його катіонізованих форм (таблиця), катіон-аніонна взаємодія приводить до значного зниження величин енергій (E') нижніх вакантних молекулярних ор-

біталей (НВМО) катіонізованих аніонів порівняно з "ізолюваним" аніоном WO₄²⁻, більшого, як і передбачалось, у випадку взаємодії вольфрамат-йона з катіонами магнію, у порівнянні з катіонами літію, симбатно збільшенню координаційного числа n. Це свідчить про вплив катіонного складу електроліту на зростання відновлювальної здатності продуктів реакції катіон-аніонної взаємодії.

Порівняльний аналіз величин активаційних бар'єрів відновлення (δ) (рисунок), розрахова-



Діаграма пониження висоти активаційних бар'єрів WO₄²⁻ і катіонізованих аніонів {M_n^{m+}[WO₄]^{(mn-2)+} при шестиелектронному відновленні.

Енергетичні характеристики досліджуваних об'єктів (10⁻³, кДж/моль)

Система	Характеристика	n				
		0	1	2	3	4
{Li _n ⁺ [WO ₄] ⁽ⁿ⁻²⁾⁺ }	E'	1.031	0.258	0.015	-0.254	-0.505
	-E _o	340.853	341.877	342.499	342.824	342.885
	-E _{6e}	328.186	336.027	339.824	341.759	341.905
	δ	12.665	5.850	2.675	1.065	0.980
{Mg _n ²⁺ [WO ₄] ⁽²ⁿ⁻²⁾⁺ }	E'	1.031	-1.248	-0.914	-1.408	-1.910
	-E _o	340.853	343.047	343.723	343.452	342.103
	-E _{6e}	328.186	338.267	343.186	341.452	338.667
	δ	12.665	4.780	0.537	2.000	3.436

Примітка. E_o і E_{6e} — повні енергії систем відповідно у початковому стані і у сідловій точці потенціальної поверхні енергії при шестиелектронному відновленні.

них як різниця повної енергії відновленої форми "ізолюваного" аніона (чи його катіонізованих форм) у сідловій точці потенціальної поверхні (E_{6e}), наприклад, при шестиелектронному переносі заряду, і повної енергії системи у початковому стані (E_o) (див. таблицю), вказує на те, що в присутності катіонів у розплаві ймовірність безпосереднього відновлення вольфрамат-йона сумнівна. При цьому ефект зниження величини δ закономірно посилюється як зі збільшенням координаційного числа для катіонів одного сорту, так і з ростом питомого заряду катіона,

набуваючи максимального значення для взаємодії $4\text{Li}^+ \dots [\text{WO}_4]^{2-}$ і $2\text{Mg}^{2+} \dots [\text{WO}_4]^{2-}$ (див. таблицю).

Оскільки у даній роботі не враховувався вплив властивостей міжфазної межі електрод—розплав на процеси електровідновлення ЕАЧ, отримані результати дають можливість лише попередньо припустити, що найбільш оптимальними формами ЕАЧ — катіонізованих аніонів, що утворились у процесі катіон-аніонної взаємодії в об'ємі розплаву і здатні акцептувати електрони в приелектродному шарі, є: $\{\text{Li}_4^+ [\text{WO}_4]^{2-}\}^{(4n-2)+}$ і $\{\text{Mg}_2^{2+} [\text{WO}_4]^{2-}\}^{(2m-2)+}$.

Таким чином, проведений порівняльний аналіз квантово-хімічних розрахунків енергій НВМО і активаційних бар'єрів шестиелектронного відновлення "ізолюваного" вольфрамат-йона і його катіонізованих форм, дозволяють зробити висновок, що вплив катіонного оточення на елементарний акт переносу заряду приводить до активації WO_4^{2-} у приелектродному шарі в реакціях електровідновлення.

Полтавський національний технічний університет
ім. Юрія Кондратюка

Надійшла 27.02.2004

УДК 154.121/123

М.А. Зиновик, Е.В. Зиновик

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ Cu—Co—Fe—O

Построена диаграмма фазовых равновесий в системе CuFe_2O_4 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ — CoFe_2O_4 на воздухе, а также исследованы зависимость свойств от состава на температурных границах гомогенности шпинельных твердых растворов и кристаллохимические превращения при их восстановлении. Получено аналитическое выражение связи равновесного давления кислорода P_{O_2} над растворами с составом и температурой.

Твердые растворы $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_x$, $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_x$, $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$ используют при изготовлении термостабильных материалов для радиоэлектроники [1], поэтому необходимо знание их условий получения и основных свойств. С другой стороны, при комплексной переработке полиминерального сырья для более полного извлечения металлов требуются сведения об условиях разложения твердых растворов. Получение такой информации — цель настоящей работы.

Образцы готовили по керамической технологии [2]. Исходными материалами служили ок-

РЕЗЮМЕ. По результатам сравнительного анализа неэмпирических расчетов энергий НВМО и активационных барьеров восстановления "изолированного" аниона WO_4^{2-} и его катионизированных форм установлено, что влияние катионного окружения на элементарный акт переноса заряда приводит к активации вольфрамат-иона в приелектродном слое в реакциях электро-восстановления.

SUMMARY. On the basis of the results of the comparative analysis of the ab initio calculation the energy LUMO and the activation barriers of the restoring of the "isolated" anion WO_4^{2-} and of the it cations form's, is established, that the influence of the cation environment on of the infinitesimal act carry the charge reduces in the activation of the wolfram-atom in the at-electrode stratum in the responses of the electrorestoring.

1. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Мальшев В.В. // Успехи химии. -2001. -70, № 2. -С. 182—199.
2. Соловйов В.В., Черненко Л.О. // Укр. хім. журн. -2004. -70, № 12. -С. 84—87.
3. Соловйов В.В., Черненко Л.О. // Там же. -2005. -71, № 4. -С. 91—95.

© М.А. Зиновик, Е.В. Зиновик, 2005