

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

На правах рукопису

**КЛИМ ГАЛИНА ІВАНІВНА**

УДК 536.425,539.217,620.19

**МЕХАНІЗМИ НАНОСТРУКТУРУВАННЯ  
ВНУТРІШНЬОГО ВІЛЬНОГО ПРОСТОРУ  
В СКЛО-КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛАХ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Науковий консультант:  
**Шпотюк Олег Йосипович**  
доктор фізико-математичних наук,  
професор

*Ідентичність усіх примірників дисертації*

**ЗАСВІДЧУЮ:**

*Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д 35.052.13, д.ф.-м.н., проф.*



Д.М. Заячук

Львів – 2015

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ</b> .....	6
<b>ВСТУП</b> .....	7
<b>РОЗДІЛ 1. НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ВНУТРІШНЬОГО ВІЛЬНОГО ПРОСТОРУ В ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ</b> .....	20
1.1. Наноструктурування внутрішнього вільного простору в матеріалах з розгалуженою поруватою структурою.....	20
1.2. Атомні та атомно-дефіцитні видозміни в склуватих неупорядкованих твердих тіл.....	24
1.3. Модифіковані халькогенідно-халькогалогенідні склуваті матеріали з розвиненою структурою пустот.....	28
1.3.1. Склоутворення халькогенідних стекол $\text{GeS/Se}_2\text{-Ga}_2\text{S/Se}_3$ .....	29
1.3.2. Модифікація халькогенідно-халькогалогенідної скло-кераміки.....	33
1.4. Функціональні керамічні матеріали з розгалуженою поруватою структурою.....	39
1.4.1. Вологосорбційна здатність поруватої функціональної кераміки.....	47
1.4.2. Порувата кераміка $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ .....	51
1.4.3. Модифікована температурно-чутлива кераміка та товстоплівкові структури на її основі.....	53
1.5. Закономірності трансформації внутрішнього вільного простору в скло-керамічних твердих тілах.....	57
1.6. Висновки до розділу 1.....	62
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ СТРУКТУРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ВНУТРІШНЬОГО ВІЛЬНОГО ПРОСТОРУ В ФУНКЦІОНАЛЬНИХ СКЛО-КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛАХ</b> .....	65
2.1. Вивчення структурно-хімічних та топологічних особливостей скло-кераміки традиційними методами.....	65
2.2. Методологічні можливості методів позитронної анігіляційної спектроскопії для вивчення наноструктурування вільного простору.....	66
2.2.1. Теорія позитронної анігіляції.....	67

2.2.2. Методи позитронної анігіляційної спектроскопії.....	70
2.3. Експериментальна техніка часів життя анігіляційних позитронів.....	73
2.4. Математичний аналіз анігіляційних спектрів.....	75
2.5. Методологія експериментальних досліджень технікою доплерівського розширення анігіляційної лінії.....	82
2.6. Моделі та канали захоплення позитронів у твердих тілах.....	84
2.6.1. Двостанові моделі захоплення позитронів дефектами.....	86
2.6.2. Багатокомпонентні моделі захоплення позитронів дефектами та нанопустотами в керамічних матеріалах.....	100
2.7. Методологія взаємозв'язаного позитрон-позитронієвого захоплення в рамках алгоритму $x^3-x^2$ -розкладу анігіляційних спектрів.....	105
2.8. Висновки до розділу 2.....	112
<b>РОЗДІЛ 3. МЕХАНІЗМИ НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ВІЛЬНОГО ОБ'ЄМУ У ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКЛАХ Ge-Ga-Se ПІД ДІЄЮ ТЕРМІЧНОГО ВІДПАЛУ.....</b>	<b>114</b>
3.1. Особливості одержання, кристалізації та фазового складу стекол $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .....	116
3.2. Поверхневі кристалізаційні процеси в стеклах $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .....	131
3.3. Вплив процесів «холодної» кристалізації на наноструктурування гермоноселенідних стеклах.....	140
3.4. Вивчення ефектів наноструктурування стекол Ge-Ga-Se в рамках алгоритму взаємозв'язаного $x^3-x^2$ -розкладу анігіляційних спектрів.....	148
3.5. Вплив кристалізаційних процесів на оптичні властивості стекол Ge-Ga-Se..	154
3.6. Висновки до розділу 3.....	157
<b>РОЗДІЛ 4. НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ГЕРМАНОСУЛЬФІДНИХ СТЕКОЛ Ge-Ga-S ТА МОДИФІКОВАНОЇ СКЛО-КЕРАМІКИ Ge-Ga-S-CsCl.....</b>	<b>159</b>
4.1. Вивчення структурних особливостей стекол Ge-Ga-S методом рентгенівської дифрактометрії.....	160
4.2. Калориметричні дослідження базових стекол Ge-Ga-S.....	164

4.3. Еволюція вільного простору в стеклах $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ під впливом Ga.....	174
4.4. Зміни внутрішнього вільного простору в модифікованих стеклах $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ .....	179
4.5. Наноструктурування об'єктів пористості в стеклах $\text{Ge-Ga-S-CsCl}$ , вивчене в рамках взаємозв'язаного $x_3\text{-}x_2$ -розкладу анігіляційних спектрів.....	183
4.6. Процеси суцільної кристалізації в скло-кераміці $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ .....	191
4.7. Вплив наноструктурування на оптичні властивості скла та скло-кераміки $\text{Ge-Ga-S-CsCl}$ .....	198
4.8. Висновки до розділу 4.....	201
<b>РОЗДІЛ 5. НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ОБ'ЄМНОЇ КЕРАМІКИ НА</b>	
<b>ОСНОВІ <math>\text{NiMn}_2\text{O}_4\text{-CuMn}_2\text{O}_4\text{-MnCo}_2\text{O}_4</math>.....</b>	<b>204</b>
5.1. Наноструктурування кераміки $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ різної дисперсності....	205
5.2. Структурні особливості ефектів монолітизації кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ .....	217
5.3. Модифікація внутрішнього вільного простору в монолітизованій кераміці $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ .....	220
5.4. Вплив ефектів наноструктурування та монолітизації кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ на її термодеградаційні властивості.....	226
5.5 Висновки до розділу 5.....	235
<b>РОЗДІЛ 6. ЕФЕКТИ НАНОСТРУКТУРУВАННЯ В МОДИФІКОВАНІЙ</b>	
<b>ПОРУВАТІЙ КЕРАМІЦІ <math>\text{MgO-Al}_2\text{O}_3</math>.....</b>	<b>236</b>
6.1. Мікроструктурні особливості формування внутрішніх пор кераміки при оптимізації її фізико-технологічних параметрів.....	237
6.2. Вплив наноструктурування кераміки на параметри захоплення позитронів в рамках багатокомпонентної моделі.....	249
6.3. Волого-сорбційні процеси в кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ .....	259
6.4. Наноструктурування об'єктів пористості в кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ при зволоженні.....	271
6.5. Вплив наноструктурної модифікованої кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ на її експлуатаційні характеристики, їх стабільність та відтворюваність.....	277



6.6. Висновки до розділу 6.....	280
<b>РОЗДІЛ 7. ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ</b>	
<b>НАНОСТРУКТУРОВАНИХ КЕРАМІЧНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ</b>	
<b>МАТЕРІАЛІВ В ОБ'ЄМНОМУ ТА ТОВСТОПЛІВКОВОМУ</b>	
<b>ВИКОНАННІ.....</b>	
7.1. Одержання та мікроструктурні особливості товстоплівкових структур.....	285
7.1.1. Технологія одержання товстоплівкових структур.....	285
7.1.2. Фазових склад температурно- та волого-чутливих товстих плівок....	288
7.1.3. Топологія та мікроструктура товстих плівок та їх багатошарових структур.....	296
7.2. Особливості організації внутрішнього простору в товстоплівкових структурах на основі кераміки $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{1.6}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$ .....	301
7.3. Вплив структурних особливостей товстоплівкових елементів на їх експлуатаційні властивості.....	304
7.4. Вивчення стабільності товстоплівкових структур для мультисенсорних застосувань.....	307
7.5. Моделювання процесів термодеградації у товстоплівкових структурах.....	310
7.6. Наноструктуровані керамічні та товстоплівкові сенсорні середовища в інтелектуальних кібер-фізичних системах.....	316
7.6.1. Апаратне забезпечення мікропроцесорної системи з наноструктурованими сенсорами.....	317
7.6.2. Вимірювальна система для підключення об'ємних та товстоплівкових сенсорних елементів.....	324
7.6.3. Проектування бази даних для реєстрації та контролю мікрокліматичних параметрів середовища.....	327
7.7. Висновки до розділу 7.....	330
<b>ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....</b>	
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	
<b>ДОДАТОК.....</b>	
	379

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АСМ – атомно-силова мікроскопія;

*ВВ* – відносна вологість;

ДРАЛ – доплерівське розширення анігіляційної лінії;

ДСК – диференціальна сканувальна калориметрія;

РД – рентгенівська дифрактометрія;

РФ – релаксаційна функція;

СЕМ – сканувальна електронна мікроскопія;

ПАС – позитронна анігіляційна спектроскопія;

ХС – халькогенідні стекла;

ЧЖАП – спектроскопія часів життя анігіляційних позитронів;

КФС – кібер-фізичні системи.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Важливим напрямком електронної техніки є використання фізичних явищ, які проявляються на нано- та субнанорозмірному рівнях структурної організації функціональних матеріалів і пов'язуються з реалізацією квантово-розмірних ефектів та «гігантських» внутрішніх поверхонь. Перехід на ці рівні досягається *наноструктуруванням*, тобто формуванням нанооб'єктів з окремих складових частин (атомів чи молекул) шляхом їх агломерації (так звані технології *знизу-вгору*), або дисоціацією масивних речовин на окремі складові елементи (технології *зверху-вниз*). У випадку *невпорядкованих твердих тіл*, які характеризуються повною та/або частковою відсутністю певних міжатомних структурних кореляцій, а відтак надлишковим вільним об'ємом, конфігураційною ентропією чи ентальпією, дані процеси проявляються особливим чином – *наноструктурування* охоплює як область локалізації певних *атомних видозмін* (кластерів, груп атомів, окремих молекул і складних молекулярних утворень, агломератів і т.п.), так і їх відсутності, тобто *атомно-дефіцитних* або *пустотних видозмін* (*внутрішньо-об'ємних пустот* у формі атомних вакансій, вакансійних кластерів, мультивакансій, відкритих та закритих пор, внутрішніх каналів, тощо). З позицій сучасної електронної техніки, *структурна невпорядкованість* – це основа ефективного, енергоощадного і керованого технологічного процесу одержання різноманітних функціональних середовищ, а також гнучка система управління їх експлуатаційними властивостями завдяки надійній, ефективній і прогнозованій фізико-технологічній модифікації, можливості додаткових до- і після-технологічних операцій оптимізації. Типовими представниками таких матеріалів є *скло-кераміки* – тверді тіла, структурна невпорядкованість яких неможлива без процесів стабілізації *внутрішнього вільного простору*, а їх функціональність є тісно пов'язаною з *наноструктуруванням* під дією технологічних модифікацій та зовнішніх чинників.

Суттєвою є роль атомно-дефіцитних структурних видозмін у *халькогенідних стеклах* (ХС), які володіють *сітковою* будовою з насиченими ковалентними хімічними зв'язками. Сучасна *халькогенідна фотоніка* вимагає модифікації цих неспорядкованих матеріалів для забезпечення їх функціональності в широкому

спектральному діапазоні, що охоплює ділянку обох атмосферних ІЧ вікон (3-5 мкм та 8-12 мкм) та вікна космічної телекомунікації, сягаючи 15-25 мкм. Така модифікація ХС проводиться, зокрема, шляхом введення певних компонентів (галогенідів, металічних активаторів, рідкісно-земельних йонів, тощо), які руйнують їх сітковість, вносячи локальні неоднорідності на наноструктурному рівні. Це супроводжується не лише еволюцією атомної підсистеми таких склуватих матеріалів, але й відповідних внутрішньо-об'ємних пустотних видозмін. Подібні трансформації відбувається також у *скло-кераміках* внаслідок фазових перетворень, що зумовлені процесами їх напрямленої *керамізації* (тобто формування внутрішньої структури кристалітних зерен, міжзеренних границь і пор), та функціонування як температурно- і вологочутливих сенсорних середовищ. Основною рисою, яка об'єднує ХС, халькогенідно-халькогалогенідні скло-кераміки та оксидні сенсорні кераміки є неупорядкованість, зумовлена наноструктуруванням їх внутрішнього вільного простору.

Як правило, дослідження *скло-керамічних* матеріалів електронної техніки зосереджені, в основному, на їх *атомній підсистемі*, що базується на застосуванні традиційних експериментальних методів аморфографії (рентгенівської, нейтронної та електронної дифракції, в т.ч. з використанням синхротронних рентгенівських пучків, електронної та атомно-силової мікроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, ядерного магнітного резонансу, спектроскопії ІЧ поглинання та комбінаційного розсіювання світла), тоді як *пустотна підсистема* залишається невивченою. Незважаючи на успіхи атомно-структурної характеристики матеріалів, проблеми дослідження ефектів наноструктурування внутрішньо-об'ємного вільного простору в скло-керамічних функціональних середовищах є в значній мірі невирішеними через обмеженість традиційних емпіричних підходів. З цією метою необхідне залучення альтернативних методів дослідження неупорядкованих твердих тіл, чутливих як до їх атомної, так і атомно-дефіцитної будови. До таких методів належить, зокрема, *позитронна анігіляційна спектроскопія (ПАС)* – метод вивчення пустотних субнанорозмірних видозмін (так званих *нанооб'єктів пустоти*) в матеріалах незалежно від їх структурної організації, що ґрунтується на

експериментальній ідентифікації просторово-часового континууму взаємодії електрона з його античастинкою – позитроном. Застосування цього підходу у випадку *наноструктурованих скло-керамічних функціональних середовищ* вимагає адекватного розвитку та модифікації існуючих моделей і алгоритмів феноменологічного опису можливих анігіляційних каналів в невпорядкованих твердотільних матрицях. Для створення відтворюваних скло-керамічних елементів електронної техніки, а також розроблення на їх основі компонентів сучасних інтелектуальних кібер-фізичних систем, необхідний комплексний, послідовний і цілісний підхід, який би охоплював закономірності та механізми *контрольованої модифікації* внутрішнього вільного простору, що є визначальними в процесах ПАС.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертація виконана відповідно до наукової програми кафедри спеціалізованих комп'ютерних систем Національного університету “Львівська політехніка” в рамках науково-навчального комплексу “Наноматеріали і нанотехнології” та напрямків наукової діяльності Науково-виробничого підприємства “Карат” (м. Львів). Здобувачка брала участь у виконанні таких держбюджетних науково-дослідних та дослідно-технологічних робіт, а також міжнародних наукових проектів:

- проекти Державного Фонду фундаментальних досліджень в рамках грантів Президента України для молодих вчених “Нові екологічні високонадійні товстоплівкові елементи на основі шпінельної кераміки для багатофункціональних сенсорів навколишнього середовища” (№ д/р 0111U008221, 2011 р., керівник), “Самоорганізація халькогенідних стекол As-Se(S) для ІЧ телекомунікаційних систем” (№ д/р 0112U007334, 2012 р., виконавець);
- науково-дослідні теми в рамках грантів Національного університету „Львівська політехніка” для молодих вчених “Наноструктурні мультирівневі сенсорні системи для моніторингу навколишнього середовища” (№ д/р 0111U001234, 2011 р., керівник), “Наноструктурно оптимізована вологочутлива шпінельна кераміка для прогресивних сенсорних застосувань” (№ д/р 0113U005270, 2013 р., керівник);
- проекти Міністерства освіти і науки України “Нанопорувата шпінельна кераміка для багатофункціональних приладних застосувань” в рамках українсько-польського

науково-технологічного співробітництва (№ д/р 01090U005238, 2009-2011 рр., виконавець), “Наноструктурно-модифіковані халькогенідні стекла для фотоніки” в рамках українсько-китайського науково-технологічного співробітництва (№ д/р 0109U002840, 2009-2010 рр., виконавець), “Оксиманганошпінелі: товстоплівкове виконання, мікроструктура та перспективні приладні застосування” в рамках українсько-німецького науково-технологічного співробітництва (№ д/р 0110U007589, 2009-2010 рр., виконавець);

– міжнародні проекти УНТЦ (Українського Науково-Технологічного Центру) № 3745 “Післятехнологічна структурна модифікація халькогенідних склоподібних напівпровідників для багатофункціональних застосувань” (2009-2010 рр., виконавець), № 5429 “Технологічно-покращені наноструктуровані сіткові стекла для високонадійних телекомунікаційних систем” (2012-2013 рр., виконавець);

– проекти Держінформнауки України “Самоадаптовані функціональні стекла для високонадійних ІЧ застосувань” в рамках Угоди про культурне та науково-технічне співробітництво між Урядом України і Франції і Програми спільних дій в галузі науково-технологічного співробітництва між Україною та Францією „Дніпро” (№ д/р 0111U005518, 2010-2012 рр., виконавець), “Товстоплівкові структури для інтегрованих сенсорів температури та вологості: одержання, характеристика та приладне застосування” в рамках українсько-китайського науково-технічного співробітництва (№ д/р 0111U008334, 2011-2012 рр., виконавець), “Новітні наноструктурно покращені халькогалогенідні матеріали для сучасної ІЧ фотоніки» в рамках українсько-китайського науково-технічного співробітництва (№ д/р 0113U005067, 2013 р., виконавець);

– держбюджетні теми Міністерства освіти і науки України ДБ/КІБЕР “Інтеграція методів і засобів вимірювання, автоматизації, опрацювання та захисту інформації в базисі кібер-фізичних систем” (№ д/р 0115U000446, 2015 р., виконавець), ДБ/Еколог “Розроблення вимірювальних засобів та нових методів оперативного контролю інтегральних параметрів забруднення водних середовищ” (№ д/р 0114U004313, 2015 р., виконавець);

– індивідуальний грант Міжнародного Фонду Visegrad на виконання проекту “Порометричні функціональні ефекти в наноструктурованих керамічних матеріалах для новітніх високонадійних сенсорів температури/вологості” (№ 51201236) в Академії імені Яна Длугоша в Ченстохові (Польща, 2012-2013 рр.).

**Мета і задачі дослідження.** Мета роботи полягає у встановленні фізичних закономірностей та механізмів *наноструктурування* внутрішнього вільного простору у функціональних скло-керамічних матеріалах електронної техніки, зумовлених їх технологічною модифікацією та впливом зовнішніх факторів.

Як структурно-модифіковані модельні об’єкти вибрано *невпорядковані скло-керамічні матеріали* (халькогенідні *стекла* потрійного розрізу Ge-Ga-Se/S, *скло-керамічні сплави* халькогалогенідів (Ge-Ga-S)-CsCl, оксидна *кераміка* MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та (Cu,Ni,Co,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в об’ємному та мультишаровому товстоплівковому виконанні), в яких процеси наноструктурування охоплюють повну ієрархію структурної організації їх складових компонентів: від топологічної сітки ковалентно-насичених зв’язків в *стеклах* до частково порушеної сітковості з можливими кристалічними виділеннями та включеннями в *скло-кераміці*, та топології зерен-кристалітів, пор і міжзеренних границь в *об’ємній кераміці* та *товстих плівках* на її основі.

Для досягнення поставленої мети розв’язувались такі **задачі**:

- розроблення *методологічних підходів* для параметризації нанооб’єктів пористості в скло-керамічних твердих тілах на основі позитронної анігіляційної спектроскопії;
- встановлення закономірностей *наноструктурування атомних та атомно-дефіцитних (пустотних) видозмін* халькогенідних стекол 80GeSe<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> під дією термоіндукованих впливів;
- вивчення *ефектів трансформації вільного об’єму* в процесах суцільної та контрольованої кристалізації (керамізації) халькогенідних стекол 80GeSe<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> та халькогалогенідних сплавів розтину GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, модифікованих CsCl;
- встановлення характеру впливу процесів *монолітизації кераміки* системи NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на еволюцію її внутрішнього вільного простору,
- дослідження ролі поруватої структури в *сорбційних процесах* у технологічно-модифікованій кераміці MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

- вивчення структурних особливостей формування *вільного простору в товстоплівкових структурах* на основі кераміки  $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ ;
- ідентифікація *механізмів* та побудова *феноменологічних моделей* наноструктурування скло-керамічних сенсорних систем;
- імплементація модифікованих склуватих та скло-керамічних середовищ для *сенсорних елементів*, а також керамічних об'ємних та мультишарових товстоплівкових структур в складові *кібер-фізичних систем*.

**Об'єктом дослідження** є наноструктуровані пустотні видозміни в скло-керамічних матеріалах електронної техніки.

**Предметом дослідження** є механізми та закономірності модифікації внутрішнього вільного простору в скло-керамічних функціональних середовищах, зумовлені їх наноструктуруванням.

**Методи дослідження.** Для розв'язання поставлених завдань та досягнення кінцевої мети роботи проведено комплексно-систематичні дослідження із залученням *позитронної анігіляційної спектроскопії* (ПАС) як базового методу вивчення ефектів наноструктурування атомно-дефіцитних видозмін у варіанті спектроскопії часів життя анігіляційних позитронів (ЧЖАП) та доплерівського розширення анігіляційної лінії (ДРАЛ), а також методів рентгенівської дифрактометрії (РД) для ідентифікації фазового складу, сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) з електронним дисперсійним аналізом та атомно-силової мікроскопії (АСМ) для виявлення поверхневих кристалітних включень та мікроструктурних неоднорідностей, Нг порозиметрії, диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) для термодинамічної параметризації аморфного стану стекол, методів оптичної спектрофотометрії у видимому та ІЧ діапазонах спектру для експлуатаційної характеристики стекол і скло-кераміки, методів топологічного аналізу та дослідження електрофізичних властивостей (температурної чутливості опору, вологосорбційної здатності) кераміки та товстоплівкових структур, методів вивчення радіаційних та термоіндукованих впливів для оцінки стабільності функціональних середовищ електронної техніки. Опрацювання результатів вимірювань проводили з використанням сучасного програмного забезпечення.



**Достовірність результатів** забезпечена сучасним рівнем експериментальної техніки, яка використовувалася для проведення досліджень, відтворюваністю одержаних результатів, використанням апробованих теоретичних підходів.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає у тому, що вперше встановлено фізичні закономірності та механізми наноструктурування внутрішнього вільного простору у функціональних скло-керамічних матеріалах електронної техніки, зумовлені їх технологічною модифікацією та впливом зовнішніх факторів. В роботі вперше:

1. Показано, що закономірності модифікації внутрішнього вільного простору в скло-керамічних матеріалах, зумовлені їх наноструктуруванням, адекватно описуються алгоритмом *взаємозв'язаного  $x^3$ - $x^2$ -розкладу* позитронних анігіляційних спектрів, що відображає заміщення позитронієвих пасток позитронними.

2. З використанням *розділеного  $x^3$ - та  $x^2$ -розкладу* позитронних анігіляційних спектрів, встановлено, що процеси “холодної” кристалізації стекол  $80\text{GeSe}_2$ - $20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , спричинені низькотемпературним термічним відпалом при  $380\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 25-100 год, супроводжуються нуклеацією кристалітів та агломерацією внутрішніх пустот на початкових етапах відпалу з їх наступною фрагментацією при одночасному формуванні нанокристалітів  $\text{GeGa}_4\text{Se}$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  та  $\text{GeSe}_2$  на завершальній стадії. Модифікація нанооб'єктів пустоти даних стекол в умовах їх контрольованої “холодної” кристалізації (керамізації) є основою для створення функціонально оптимізованих середовищ ІЧ фотоніки.

3. Показано, що наноструктурування вільного простору в халькогалогенідних стеклах  $(80\text{GeS}_2$ - $20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$  з оптимальним вмістом  $\text{CsCl}$  ( $x = 5, 10$ ) для розширення їх функціональності у видимому діапазоні спектру, проявляється в агломерації пустот, що знижує швидкість та фракцію захоплення позитронів в анігіляційних спектрах, опрацьованих за процедурою *розділеного  $x^3$ - та  $x^2$ -розкладу*. Ідентифіковано механізми наноструктурування халькогалогенідів в умовах їх суцільної кристалізації та під дією вологи в стеклах з надмірним вмістом  $\text{CsCl}$  ( $x = 15$ ) з використанням *взаємозв'язаного  $x^3$ - $x^2$ -розкладу* позитронних анігіляційних спектрів.

4. Виявлено, що хіміко-технологічна модифікація температурно-чутливої кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  спричинює монолітизацію її структури та виділення додаткової фази  $\text{NiO}$ , що суттєво змінює захоплення позитронів внутрішніми пастками, ідентифіковане в рамках *розділеного  $x^2$ -розкладу* анігіляційних спектрів. При вмісті  $\text{NiO}$  до 8 % домінує фрагментація об'ємних пустот поблизу міжзеренних границь. Збільшення вмісту  $\text{NiO}$  до 12 % та його витіснення на поверхню, зумовлене значною кількістю енергії, термічно переданої кераміці при спіканні, супроводжується агломерацією внутрішніх пустот. Оптимальне наноструктурування внутрішнього вільного простору при монолітизації кераміки приводить до стабілізації її експлуатаційних властивостей.

5. На прикладі модифікованої волого-чутливої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержала подальший розвиток феноменологічна модель наноструктурування керамічних матеріалів з розвиненою поруватою структурою. Встановлено, що аналіз позитронних спектрів за процедурою *розділеного  $x^4$ -розкладу* дозволяє виділити анігіляційні канали, пов'язані з розпадом позитронію у воді, адсорбованої нанопорами кераміки, за “бульбашковим” механізмом (третя компонента спектру), та в об'ємах пор, незаповнених водою (четверта компонента спектру).

6. З використанням *взаємозв'язаного  $x^3$ - $x^2$ -розкладу* позитронних анігіляційних спектрів визначено закономірності наноструктурування внутрішнього вільного простору на міжзеренних границях кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , модифікованої хімічно- та фізично-сорбованою вологою. Показано, що хімічно-сорбована волога модифікує параметри захоплення позитронів на міжзеренних границях, тоді як фізично-сорбована не трансформує їх. Встановлено, що хімічна адсорбція вологи в кераміці  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  супроводжується фрагментацією її внутрішніх пустот на міжзеренних границях, а десорбція – їх агломерацією.

7. Продемонстровано, що параметри захоплення позитронів внутрішніми об'ємними пустотами в товстоплівкових структурах на основі кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ , одержані в рамках *розділеного  $x^2$ -розкладу* анігіляційних спектрів, корелюють з відповідними значеннями для вихідної кераміки. Наноструктурування даної кераміки при модифікації в товсті плівки не змінює

суттєво її пустотну будову, що дозволяє одержувати ці матеріали у формі компактних структур для аналогічних приладних застосувань.

**Практичне значення одержаних результатів** визначається, насамперед, комплексним розумінням процесів наноструктурування внутрішнього вільного простору функціональних матеріалів на основі скла, скло-кераміки та кераміки, зумовлених їх технологічною модифікацією та впливом зовнішніх факторів.

Результати, одержані методом позитронної анігіляційної спектроскопії, створюють наукове підґрунтя для розвитку альтернативних порозиметричних методів діагностики нанорозмірних пустот в функціональних скло-керамічних матеріалах. Запропонований новий методологічний підхід в рамках алгоритму взаємозв'язаного  $x^3-x^2$  розкладу спектрів часів життя анігіляційних позитронів дозволяє аналізувати процеси наноструктурування внутрішнього вільного простору в матеріалах електронної техніки, спричинені цільовим введенням нановключень.

Проведені дослідження дають змогу відібрати модифіковані халькогенідні стекла Ge-Ga-Se та халькогалогенідну скло-кераміку Ge-Ga-S з додатковим вмістом CsCl з необхідним розподілом внутрішнього простору для приладного застосування в ІЧ фотоніці, як активних елементів волоконно-оптичних радіаційно-стійких сенсорів та телекомунікаційних систем. Виявлені закономірності формування внутрішнього вільного простору в скло-керамічних сплавах  $80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{CsCl}$  створюють наукове підґрунтя для розширення їх функціональності завдяки подальшому впровадженню активаторів (рідкоземельних йонів).

Висока температурна чутливість функціональної кераміки  $(\text{Cu},\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})_3\text{O}_4$  на ділянці температур від 298 К до 368 К та вологочутливість кераміки  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  на ділянці відносних вологостей  $\sim 33-96\%$ , забезпечена оптимальним розподілом внутрішнього вільного простору, дозволяє застосовувати їх як активні елементи сенсорів. Одержання цих об'ємних матеріалів у формі мультишарових товстоплівкових структур дає змогу використовувати їх в мініатюрній сенсорній електроніці, інтелектуальних системах моніторингу та контролю мікрокліматичних параметрів середовища та компонентах інтелектуальних кібер-фізичних систем.

Одержані результати впроваджені в Науково-виробничому підприємстві “Карат” (м. Львів) при виконанні науково-дослідних, дослідно-технологічних робіт та міжнародних проектів, а також в НВП ТзОВ «Стеліт» (м. Львів). У Західному центрі Українського відділення Всесвітньої лабораторії проводились випробування багатофункціональної системи нового покоління для регіональної системи екологічного моніторингу з використанням сенсорних елементів на основі досліджуваних матеріалів. Результати також впровадженні у Національному університеті «Львівська політехніка» в держбюджетну науково-дослідну роботу ДБ/Еколог та використовуються в навчальному процесі.

**Особистий внесок здобувача.** Безпосередньо дисертанткою одержано основні результати дисертаційної роботи, здійснено вибір наукового напрямку досліджень, запропоновано мету та завдання роботи, вибрано об’єкт і предмет досліджень, здійснено пошук, аналіз та систематизацію літературних даних щодо наноструктурування вільного простору в скло-керамічних середовищах електронної техніки. Праці [198,336,340,347,371,372,381,382,295] виконані авторкою особисто. У спільних працях за матеріалами дисертації авторці належить постановка і обґрунтування задачі, вибір методик дослідження, проведення низки вимірювань, аналіз експериментальних результатів, їхнє узагальнення та інтерпретація.

У наукових працях, опублікованих у співавторстві, здобувачці належить: безпосередня підготовка зразків стекол, скло-кераміки, кераміки та товстоплівкових структур до експериментальних вимірювань [199,226,227,232,233,337,240,254,247, 248,252,255,259,260,276,277,269,278-281,292-294,296,299-301,311,312,319,335,338, 341,343,345,346,348,350,351,253,359-363,365-370,375-377,379,380]; дослідження методами Нг-порозиметрії [300,335,343,348], СЕМ [233,240,293,294,300,335,359,361], АТМ [233,240, 247, 248,259], оптичної спектроскопії [233,247,260,269,277,361]; дослідження та опрацювання програмою LT спектрів часів життя позитронів в ХС Ge-Ga-Se [226,232,233,240,248,247,255,259-361], сплавах псевдо-бінарного розтину  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  [255,259,269,276,278,280,361], модифікованих халькогалогенідних стеклах та скло-кераміці  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$  [227,269,277-279,361], оксидній кераміці системи  $\text{Cu,Ni,Co,Mn}_3\text{O}_4$  [226,365,371], кераміці  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  [299,300,337,338,

341,342,345,346,350,351] та товстоплівкових структурах  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$  [360, 369,370]; аналіз та опрацювання результатів, одержаних методами топологічних досліджень, РД, ДСК, ДРАЛ [232,233,277,292-294,299-301,312,335,338]. Авторкою визначено тенденції в кореляції *S-W* параметрів ДРАЛ в скло-кераміці [227,233,259, 269,276,277,361]; запропоновано то апробовано алгоритм взаємозв'язаного  $x^3-x^2$ -розкладу позитронних анігіляційних спектрів [226,227,269,345]; вивчено трансформації вільного об'єму в процесах контрольованої “холодної” та суцільної кристалізації стекол  $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  [226,233,240,247,248,259,260,341] та  $\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{CsCl}$  [227,269,277,279,361]; вивчено електрофізичні властивості функціональної кераміки системи  $\text{NiMn}_2\text{O}_4-\text{CuMn}_2\text{O}_4-\text{MnCo}_2\text{O}_4$  та встановлено вплив процесів її монолітизації на еволюцію внутрішнього вільного простору [292-294,296,301,343], вивчено роль поруваної структури та нанопустот в сорбційних процесах кераміки  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [311,335,338,349,351,359,368,379,384] в рамках модифікованої багатокомпонентної феноменологічної моделі позитрон-позитронієвого захоплення; досліджено експлуатаційні властивості товстоплівкових структур [312,359-363,365-369,374,375] та вивчено особливості формування вільного простору в них [360,369,370]; досліджено кінетику термодеградації в кераміці та товстоплівкових структурах [293, 294,312,377,379,380], впроваджено досліджувані сенсорні елементи в інтелектуальні кібер-фізичні системи [368,377,383,384].

Принципові положення, що виносяться на захист, висновки до роботи та тексти спільних публікацій підготовлені авторкою особисто.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати досліджень представлялися та обговорювалися на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях, семінарах та школах, серед яких особисто здобувачкою у формі усних та стендових доповідей: Third International Conference of Young Scientists „Computer Science & Engineering 2009” CSE-2009 (Lviv, Ukraine: 14-16.05.2009), 14<sup>th</sup> International Conference on Sensors, Technologies, Electronic and Applications “SENSOR-TEST-2009” (Nurnberg, Germany: 26-28.05.2009), XV<sup>th</sup> International Seminar on Physics and Chemistry of Solids ISPCS'09 (Szklarska Poreba, Poland: 7-10.06.2009), International Scientific Workshop “Oxide Materials for Electronic

Engineering – fabrication, properties and application” OMEE-2009 (Lviv, Ukraine, 22-26.06.2009), NATO International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, Course “Bio-photonics Spectroscopy, Imaging, Sensing and Manipulation” (Erice, Sicily, Italy: 2-17.07.2009), XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds “IMC-XI” (Lviv, Ukraine: 30.05-02.06.2010), XVI<sup>th</sup>, XVIII<sup>th</sup> International Seminar on Physics and Chemistry of Solids ISPCS (Lviv, Ukraine: 6-9.06.2010, 12-15.09.2012), 4<sup>th</sup> International Scientific and Technical Conference “Sensors Electronics and Microsystems Technology” SEMST-4 (Odessa, Ukraine, 28.06-02.07.2010), 10<sup>th</sup> European Conference “Junior Euromat 2010” (Lausanne, Switzerland: 26-30.07.2010), XII<sup>th</sup> International Workshop “Computation Problems of Electrical Engineering” (Kostryna, Trans-Carpathian reg., Ukraine: 5-7.09.2011), 1<sup>st</sup> International Conference “Nanomaterials: Application and Properties” (Alushta, Crimea, Ukraine: 27-30.09.2011), VIII<sup>th</sup> International Conference in MEMS Design “MEMSTECH’2012” (Lviv-Polyana, Ukraine: 18-21.04.2012), 1<sup>st</sup> Baltic School on Application of Neutron and Synchrotron Radiation in Solid State Physics and Material Science “BSANS-2012” (Riga, Latvia: 1-4.10.2012), NATO International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, Course “Nano-structures for optics and photonics” (Erice, Sicily, Italy: 4-19.07.2013), 15<sup>th</sup> International Conference-school “Advanced Materials and Technologies” (Palanga, Lithuania: 27-31.08.2013), 6<sup>th</sup> International Conference “Advanced Computer Systems and Networks: Design and Application” ACNS-2013 (Lviv, Ukraine: 16-18.10.2013), International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications “OMEE-2014” (Lviv, Ukraine: 26-30.06.2014), X<sup>th</sup> International Conference Perspective Technologies and Methods in MEMS Design “MEMSTECH’2014” (Lviv, Ukraine: 22-24.06.2014), III<sup>rd</sup> International Summer School for young scientists “Nanotechnology: from fundamental research to innovations” (Yaremche-Lviv, Ukraine: 23-30.08.2014), International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials – 2014” NANO-2014 (Lviv, Ukraine: 27-30.08.2014), Першому науковому семінарі «Кібер-фізичні системи: досягнення та виклики» (Львів, Україна: 25-26.06.2015 р.), NATO International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, Course “Nano-optics: principles enabling basic research and applications”

(Erice, Sicily, Italy: 4-19.07.2015), International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials – 2015” NANO-2015 (Lviv, Ukraine: 26-29.08.2015), International Conference on Computer Science and Information Technologies CSIT-2015 (Lviv:Ukraine: 14-17.09.2015), 9<sup>th</sup> International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR 2015 (Tartu: Estonia, 20-25.09.2015).

**Публікації.** Основні результати дисертації висвітлено в 75 наукових працях, серед яких 31 стаття у наукових фахових виданнях України та інших держав, з них 4 статті одноосібні, 19 статей – в реферованих журналах, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Web of Science та/або Scopus; 3 розділи в закордонних монографіях видавництва Springer (індексуються наукометричними базами); 41 публікація у матеріалах міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій, з них 16 входять до баз даних Web of Science та/або Scopus. Статті [292,294,295,299,336, 346,348,363,373,374,379,382,383,] увійшли до циклу наукових праць “Наноструктуровано оптимізовані керамічні сенсорні матеріали для створення інтелектуальних систем нового покоління”, удостоєного Премії Президента України для молодих вчених 2013 р.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, семи розділів, загальної висновки, списку використаної літератури із 390 найменувань та додатку. Загальний обсяг дисертації становить 384 сторінки, із них 336 сторінок основного тексту, 167 рисунків та 62 таблиці, а також список літератури на 42 сторінках.

## РОЗДІЛ 1

### НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ВНУТРІШНЬОГО ВІЛЬНОГО ПРОСТОРУ В ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ ОСОБЛИВОСТІ

Важливим напрямком електронної техніки є використання фізичних явищ, які проявляються на нано- та субнанорозмірному рівнях структурної організації функціональних матеріалів і пов'язуються з реалізацією квантово-розмірних ефектів та «гігантських» внутрішніх поверхонь. Перехід на ці рівні досягається наноструктуруванням, тобто формуванням нанооб'єктів з окремих складових частин (атомів чи молекул) шляхом їх агломерації (так звані технології знизу-вгору), або дисоціацією масивних речовин на окремі складові елементи (технології зверху-вниз на рис. 1.1) [1].

Основні тенденції в розвитку відомих світових електронних фірм свідчать про їх зацікавленість топологічно неупорядкованими твердими тілами, такими як скло, скло-кераміка, дрібно-зерниста кераміка, які все частіше використовуються в функціональній електроніці поряд з традиційними кристалічними матеріалами. Тим не менш, незважаючи на значний прогрес у практичному застосуванні, надійні кореляції між структурними особливостями, особливо на рівні атомно-дефіцитних видозмін, та фізико-хімічних властивостями цих неупорядкованих матеріалів потребує більш адекватного розуміння. Особливо гостро ця проблема виникає в період стрімкого розвитку нанотехнологій, оскільки оптимізація та модифікація неупорядкованих тіл, зокрема, шляхом внесення наночастинок чи формування нанокристалітів в них, дає істотний прогрес та можливість одержання матеріалів для сучасної електроніки [2,3].

Останнім часом стрімкого розвитку набули матеріали з розвиненою поруватістю на всіх рівнях структурної організації, які забезпечують ефективно впровадження частинок на мікро-, нано- та субнанорозмірному рівнях у вільний простір матеріалу в рамках так званої хімії комплексів «господар-гість» для розширення їх функціональних можливостей.



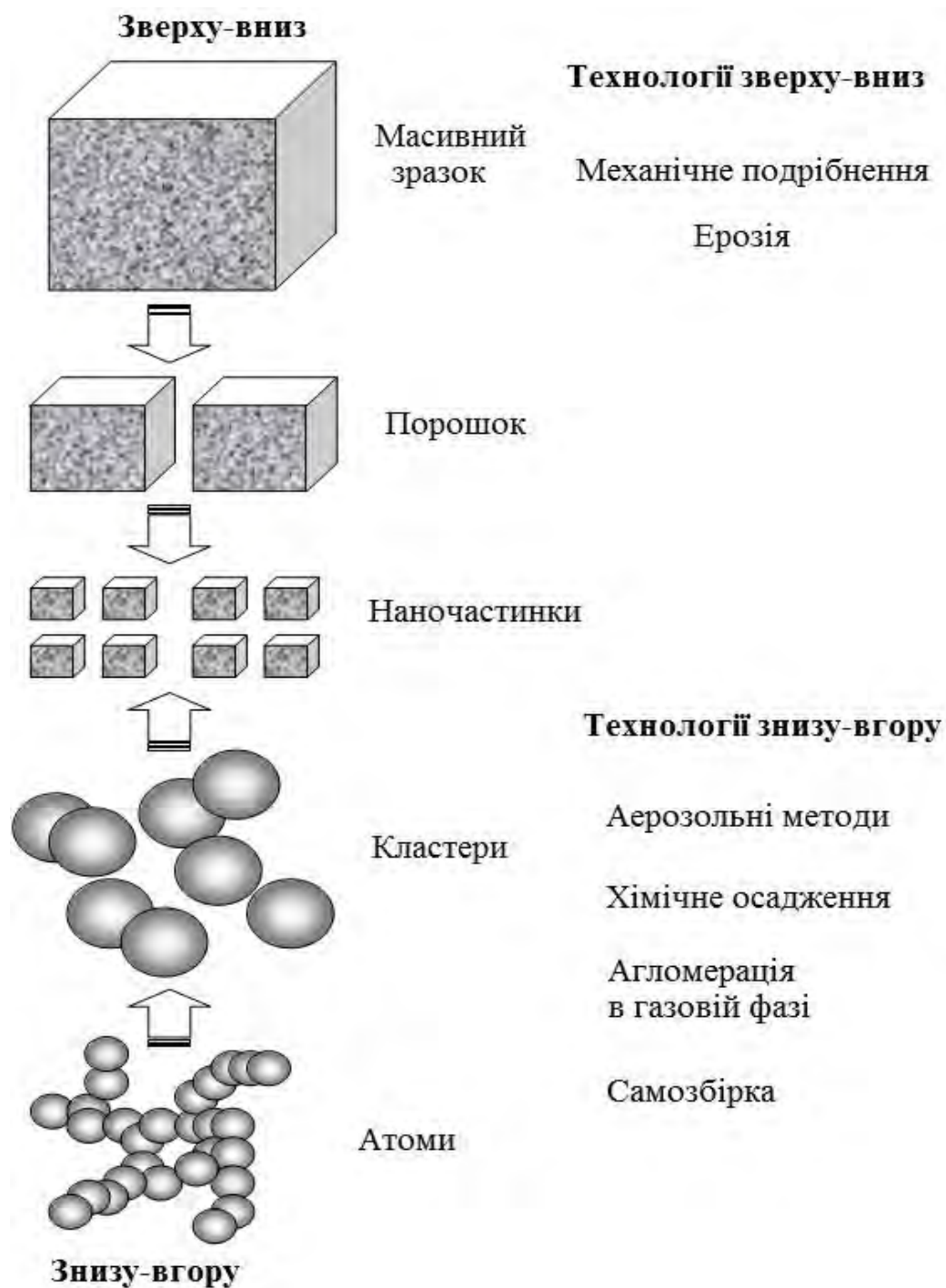


Рис. 1.1. Схематичне зображення формування наноструктур за технологією зверху – вниз та знизу – вгору [1].

### 1.1. Наноструктурування внутрішнього вільного простору в матеріалах з розгалуженою поруватою структурою

Найяскравіше важливість внутрішнього вільного простору в модифікації функціональних властивостей матеріалів можна модельно продемонструвати на

прикладі взаємодії «господар-гість» в полімерних матеріалах [4] (рис. 1.2). Такі структури демонструють взаємодію між двома модифікованими полімерними комплексами. «Гостьові» молекули, розташувались у комплексах «господаря» модифікують властивості матеріалу. Крім цього, під час кристалізації їх взаємодія трансформується шляхом перекриття певних кілець, підвищуючи загальну розчинність комплексу.

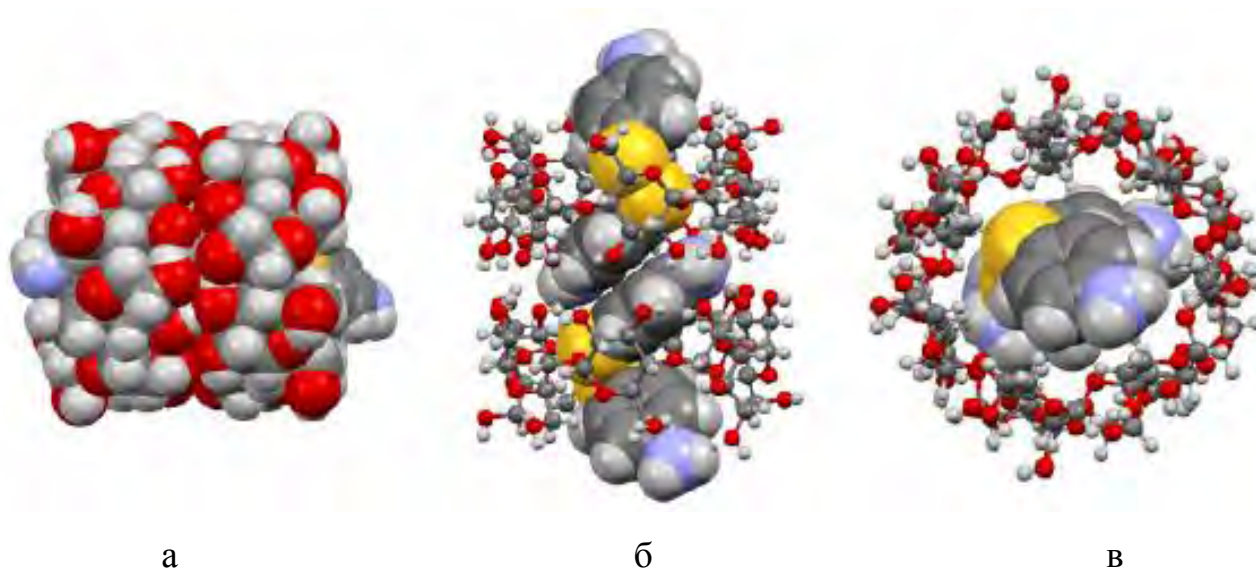


Рис. 1.2. Принцип заповнення внутрішнього вільного простору на прикладі модельного комплексу «господар-гість» в полімерному матеріалі:

- а – вигляд збоку простору наповнення моделі,
- б – вигляд збоку гібридної моделі із заповненим вільним простором,
- в – вигляд зверху гібридної моделі із заповненим вільним простором [4].

Зміни, зумовлені внесенням додаткових компонентів в структуру основного матеріалу, можуть відбуватися і в інших поруватих тілах, таких як біостеклах [5] та склах VYCOR [6], які володіють розгалуженою структурою пор, зокрема, нанопор розміром  $<2$  нм, мезопор (2-50 нм) та макропор розміром  $>50$  нм (мікроструктура зображена на рис. 1.3), які успішно застосовуються як матриці для фармацевтичних препаратів, поруватих мембран.

Іншою групою матеріалів, які володіють розвиненою структурою вільного простору, здатною до оптимізацій та модифікацій, є цеоліти – поруваті

кристалізовані алюмосилікати (рис. 1.4) з розмірами каналів  $\sim 1$  нм, які зазвичай використовуються як адсорбенти та каталізатори [7-10].

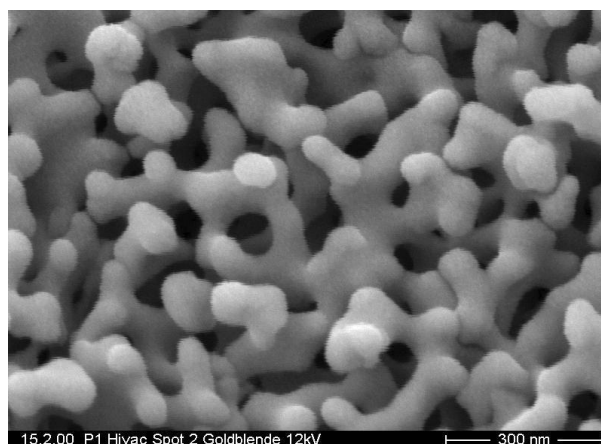


Рис. 1.3. Мікроструктура стекол з розгалуженою поруватою структурою.

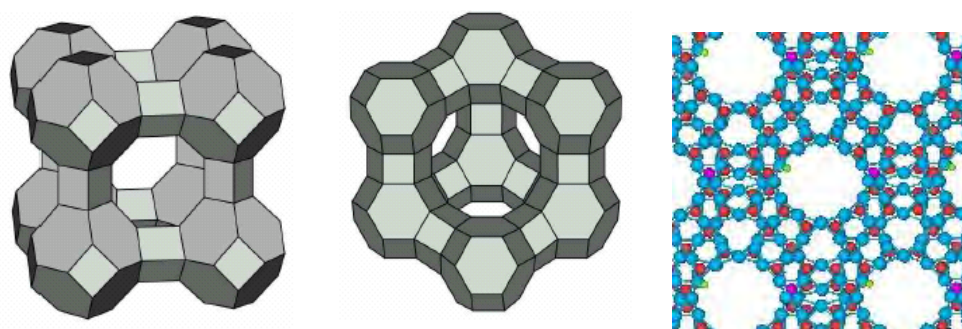


Рис. 1.4. Структурна сітка поруватих цеолітів.

Цеоліти – термічно та хімічно стабільні тверді тіла, стійкі до високих температур та тисків. Однак основною властивістю цих матеріалів є їх відкрита поруватість, яка сприяє адсорбції та десорбції інших речовин, що робить їх особливо актуальними з точки зору приладних застосувань [10].

Не менш важливими склуватими матеріалами, придатними до напрямленої модифікації структури внутрішнього вільного простору є сіткові стекла [11-13]. Ці матеріали характеризуються склуватою матрицею, в якій відсутній дальній порядок через відхилення в довжинах зв'язків та кутів та повним насиченням міжатомних зв'язків (відсутність окремих атомів, як модифікаторів за межами сітки). Особливістю сіткових стекол є і те, що всі атоми повністю впроваджені в скелет

скла, вони володіють об'ємною атомно-дефіцитною структурою (рис. 1.5) завдяки внутрішнім вільно-об'ємним пустотам, сформованим непослідовністю між основною скло-формуючою структурною одиницею та напрямком ковалентних зв'язків.

Отже, стекла, у тому числі і халькогенідні стекла (ХС), характеризуються наявністю надлишкового вільного об'єму. Іншими словами, вільний об'єм є невід'ємною рисою склуватого стану речовини, і, очевидно, саме він, в значній мірі, визначає фізико-хімічні властивості цих неупорядкованих твердих тіл.

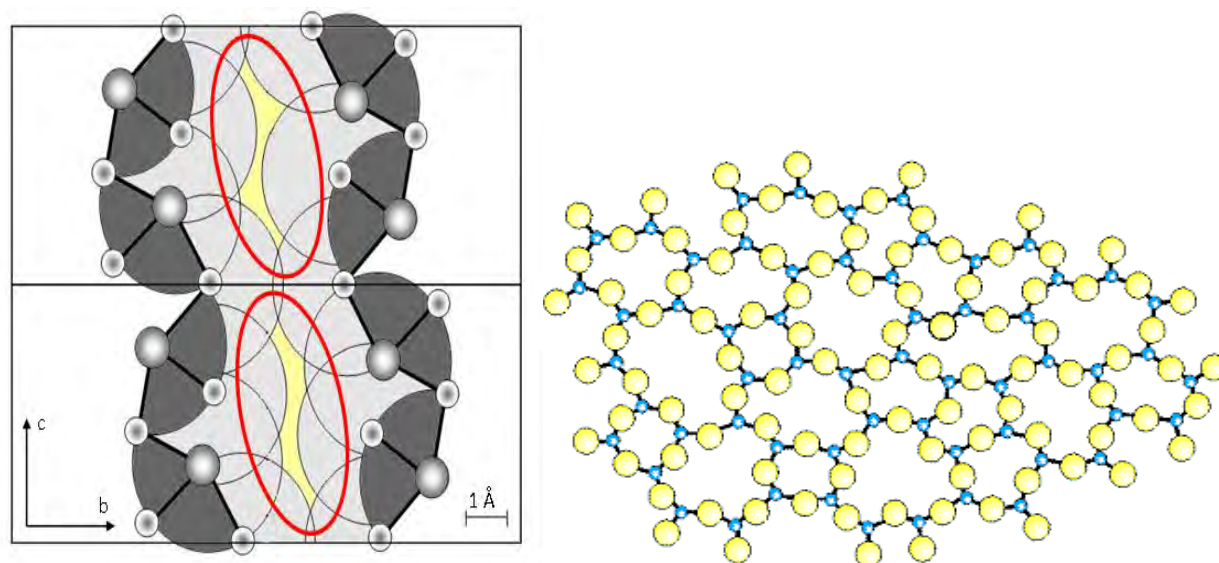


Рис. 1.5. Структура типових сіткових стекел та формування вільно-об'ємного простору в них.

## 1.2. Атомні та атомно-дефіцитні видозміни в склуватих неупорядкованих твердих тіл

Більшість матеріалів з структурною неупорядкованістю використовуються в сучасній оптоелектроніці та фотоніці. Традиційно, як функціональні середовища оптоелектронних пристроїв використовуються кристалічні матеріали. Наявність трансляційної симетрії дозволяє ефективно прогнозувати та цілеспрямовано модифікувати їх фізико-хімічні властивості. Однак, складність технологічного процесу одержання кристалів стимулює пошук нових функціональних середовищ серед неупорядкованих твердих тіл, а саме аморфних та склуватих матеріалів, які характеризуються простішою технологією синтезу, а відтак, і меншою собівартістю.

До числа таких матеріалів за унікальністю своїх експлуатаційних параметрів належать, зокрема, склуваті халькогенідні напівпровідники та аморфні напівпровідникові оксиди. Перші з них є типовими представниками ковалентно-пов'язаних сіткових стекел, їх властивості, як правило, – ізотропні. Другі володіють яскраво вираженим електрохромним ефектом, причому зміна їх оптичних властивостей (в першу чергу, коефіцієнта поглинання та заломлення світла) відбувається при зворотній інтеркаляції протонів чи іонів Li. Суттєво, що всі ці об'єкти допускають можливість ефективної структурно-композиційної модифікації. При оптимальному підборі основних компонентів склоформуєчої матриці, а також цілеспрямованого введення додаткових легуючих компонентів, вдається суттєво покращити їх експлуатаційні властивості (зокрема, оптичні).

Подібно, як і у випадку кристалічних об'єктів, структурні особливості неупорядкованих твердих тіл, які визначають їх основні експлуатаційні властивості (в т.ч. оптичні, електричні, електрофізичні, механічні, пружні та ін.), традиційно прийнято інтерпретувати на рівні впорядкування атомних видозмін – окремих атомів і їх комплексів, молекул, дисоціатів, агломератів, тощо. Оскільки цей рівень структурної організації описує найближчі міжатомні кореляції, його ще умовно називають нанорозмірним або наноструктурним.

У склуватих матеріалах, як правило, виділяють три рівні наноструктурного атомного впорядкування. В інтерпретації проф. С.Р. Елліотта [14], перший рівень пов'язаний з ближнім порядком в розташуванні атомів на відстанях 0,2-0,5 нм і визначається координаційним числом для вибраного центрального атома, середніми довжинами хімічних зв'язків, фактором неупорядкованості Дебая-Уоллера для першої і наступних координаційних сфер, основним типом склоформуєчих структурних одиниць, тощо. Другий (або проміжний) рівень наноструктурного атомного впорядкування описує так звані протяжні кореляції на рівні 0,5-2,0 нм, пов'язанні із взаємним поєднанням структурних поліедрів, їх переважаючою орієнтацією (утворенням над- або супер-структурних одиниць), просторовою розмірністю склоформуєчої матриці, тощо. Третій (найвищий) рівень структурної організації відноситься до далекого порядку в розташуванні атомних видозмін в

масштабі цілісного склуватого (аморфного) об'єкта ( $\geq 2,0$  нм). По суті, цей рівень атомного впорядкування не є характерним для стекел, хоча нерідко його умовно пов'язують з існуванням мікроскопічних неоднорідностей та великомасштабних недосконалостей (виділеннями побічних фаз, колоноподібною морфологією, мікрокристалітами, тощо).

Кількісний опис структурних особливостей аморфних матеріалів – задача надзвичайно складна, яка в багатьох випадках не має однозначного вирішення. Тут доводиться враховувати не тільки абсолютні величини параметрів міжатомного впорядкування, але й їх девіації, тобто статистичний розкид по всій структурній матриці. Як правило, це не вдається реалізувати одним вибраним експериментальним методом (наприклад, дифракцією рентгенівських променів, електронів чи нейтронів), як у випадку кристалографічно-впорядкованих твердих тіл. Нерідко доводиться поєднувати різнопланові експериментальні методи структурних досліджень, в т.ч. прямі та опосередковані методи аморфографії, що надзвичайно важко з точки зору надійної практичної реалізації.

Крім цього, на відміну від кристалів, дослідження нанорозмірного атомного впорядкування в склуватих та аморфних об'єктах є недостатнім для адекватного опису їх структури. Не менш важливу, а подекуди і основну інформацію можна одержати також і вивчаючи впорядкування характерних для них атомно-дефіцитних видозмін – внутрішньо-структурних вільно-об'ємних нанопустот. Невпорядковані матеріали завдяки притаманній їм метастабільності, володіють значною часткою вільного об'єму в порівнянні з термодинамічно рівноважними кристалами еквівалентного складу.

Подібно як і у випадку наноструктурного атомного впорядкування, можна ввести аналогічну градацію атомно-дефіцитних (пустотних) видозмін стекел. На міжатомних відстанях ближнього порядку або I рівня ( $\sim 0,2-0,5$  нм) проявляються процеси формування атомно-дефіцитних видозмін найменших розмірів об'ємом від  $\sim 5$  до  $30-40 \text{ \AA}^3$  (радіусом  $R \leq 0,2$  нм в сферичному наближенні), пов'язані з квазірешітковими флуктуаційними дірками, вмороженими в процесі охолодження розплаву, а також зі специфікою просторового розподілу електронної густини



хімічних зв'язків склоформуючої матриці. В масштабі міжатомних відстаней середнього порядку або II рівня (0,5-2,0 нм) атомно-дефіцитні видозміни утворюються у вигляді геометричних нанопустот об'ємом  $30-40 \div 100-120 \text{ \AA}^3$  (радіусом  $R = 0,2-0,3 \text{ нм}$ ) між різнотипними структурними поліедрами. В масштабі міжатомних відстаней далекого порядку або III рівня (понад 2,0 нм) в структурі стекл спостерігаються внутрішні мікропори, тріщини, бульбашкові включення і т.д. об'ємом понад  $100-120 \text{ \AA}^3$  (радіусом  $R$  понад 0,3 нм).

Ідея дослідження атомно-дефіцитного (пустотного) наноструктурного ХС започаткована М. Попеску в рамках математичного алгоритму на основі відомої процедури Монте-Карло для розрахунку розподілу внутрішніх нанопустот в деяких комп'ютерних моделях ХС [16]. С.Р. Елліотт, пояснюючи походження першого різкого дифракційного максимуму в спектрах рентгенівського розсіювання ХС, запропонував пов'язати його з процесами кластеризації внутрішніх пустот навколо особливих катіон-центрованих комплексів [15]. Згодом, К.О. Дженсен дав інтерпретацію склуватого As-Se в рамках концепції мікропустот атомних і субатомних розмірів [16]. Сьогодні вплив атомно-дефіцитного наноструктурного впорядкування на фізико-хімічні властивості ХС переконливо доведено методами молекулярної динаміки [17] та шляхом квантово-механічних розрахунків багатоатомних ковалентно-пов'язаних склуватих сіток з використанням комп'ютерного пакету програм Nuser Chem [18]. Але ця ідея була запропонована лише теоретично, тоді як в практичному аспекті детальні експериментальні дослідження пустотного наноструктурування в ХС, особливо модифікованого додатковими компонентами, не були реалізованими.

Отже, вивчення тільки атомної підсистеми склуватих об'єктів є недостатнім для адекватного розуміння їх фізичних властивостей. Важлива інформація може бути також одержана з досліджень атомно-дефіцитної структури – внутрішніх структурних нанопустот. Дійсно, невпорядковані тверді тіла завдяки своїй метастабільності володіють надлишком вільного об'єму порівняно з термодинамічно рівноважними кристалами того ж хімічного складу, тобто

існування вільного об'єму є притаманною властивістю для всіх склуватих твердих тіл, який визначає їх структурну оригінальність.

Наступним важливим кроком є вивчення закономірностей організації внутрішнього вільного простору в модифікованих халькогенідних матеріали з наперед визначеними функціональними властивостями.

### **1.3. Модифіковані халькогенідно-халькогалогенідні склуваті матеріали з розвиненою структурою пустот**

Дослідженню таких модифікованих ХС сприяв бурхливий розвиток сенсорики та халькогенідної ІЧ фотоніки [19-21]. В основному, модифікація ХС полягає у хіміко-технологічних та після-технологічних впливах, таких як термічний відпал, високоенергетичне опромінення, лазерна обробка, тощо. Однак технічні можливості таких методів суттєво обмежуються особливостями склуватого стану речовини з характерними ефектами функціональної невідтворюваності та термодинамічної нестабільності з огляду на високу хімічну реакційність компонентів та схильність ХС до спонтанної кристалізації [22-24].

Тому все частіше увага зосереджується на розвитку традиційних методів композиційної модифікації на основі можливостей легування ХС додатковими компонентами, які вносять в склувату матрицю нові та, деколи, виняткові властивості. Для прикладу, принципова функціональність ХС, пов'язана з їх високою прозорістю в ІЧ діапазоні спектру (в широкій області, включаючи обидва атмосферних телекомунікаційних вікна 3-5 і 8-12 мкм аж до діапазону космічної телекомунікації 20-25 мкм), може бути ефективно поєднана з прозорістю галогенідних сполук у видимій ділянці спектру завдяки одержанню змішаних халькогенідно-халькогалогенідних стекол [25,26].

Однак легуючі субстанції володіють, як правило, надзвичайно слабкою розчинністю в таких системах. Для забезпечення оптимальних експлуатаційних властивостей змішаних склуватих середовищ, їх атомна підсистема повинна ефективно «співпрацювати» з атомно-дефіцитною підсистемою (тобто пустотною структурою, зумовленою відсутністю атомів в певних позиціях склоформуючої



сітки). Зазвичай, це властиво для квазібінарних стехіометричних розрізів ХС типу  $\text{GeS}/\text{Se}_2\text{-Ga}_2\text{S}/\text{Se}_3$  [25-28].

### 1.3.1. Склоутворення халькогенідних стекел $\text{GeS}/\text{Se}_2\text{-Ga}_2\text{S}/\text{Se}_3$

Базову функціональність таких ХС, яка проявляється у високій ІЧ прозорості, суттєво розширяється завдяки збагаченню матриці Ga, а введення галогенідів MX ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [27-35] в склувату матрицю забезпечує її прозорості у видимому діапазоні спектру. Атоми Cl в CsCl відіграють ключову роль в матеріалі, фіксуючи одиночні електрони в атомах Se, та розширюють ширину забороненої зони. CsCl необхідний також для контролювання нуклеації та росту кристалів в скло-кераміці [29]. Завдяки своїй прозорості в ІЧ та видимому діапазонах спектру, а також покращеним механічним властивостям стекла системи  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-CsCl}$  знайшли широке приладне застосування [19,36].

Полімерна природа скла обумовлена нескінченною координацією, завдяки ковалентним зв'язкам тетраедричних одиниць  $\text{GeSe}_4$  та тригональних одиниць  $\text{GaSe}_3$ . Впроваджені в скляну сітку атоми Cl спричиняють порушення їх сітковості. Негативно заряджені кінцеві атоми Se забезпечують іонний зв'язок між великими катіонами  $\text{Cs}^+$  та аперіодичність каркасу (рис. 1.6). Зміна оточення Ga при впровадженні MCl в структуру стекел  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$  зображено на рис. 1.7.

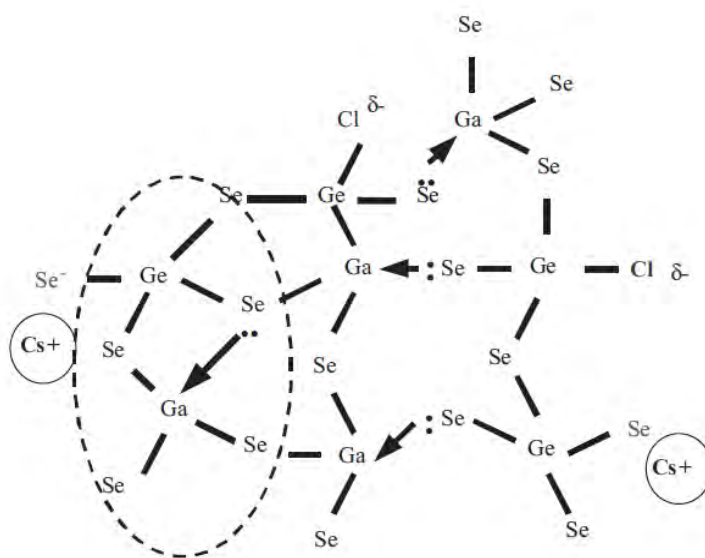


Рис. 1.6. Аперіодичний склуватий каркас, збудований з нескінченних одиниць  $\text{GeSe}_4$ ,  $\text{GaSe}_3$ ,  $\text{GeSe}_3\text{Cl}$  та  $\text{GaSe}_2\text{Cl}$  [29].

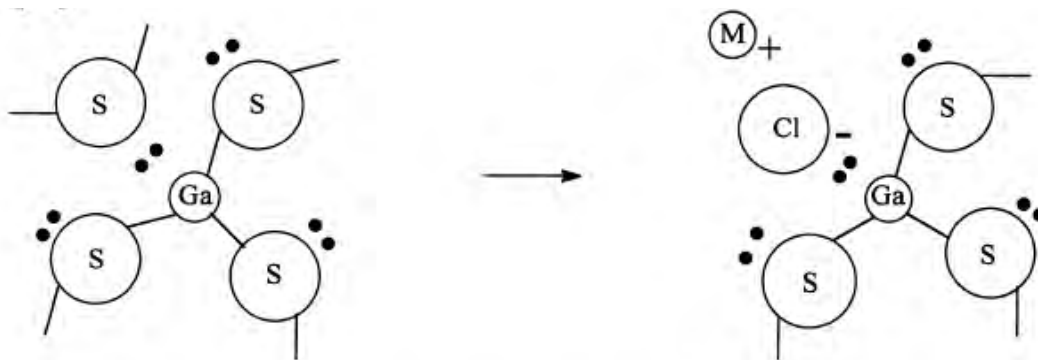


Рис. 1.7. Зміна оточення Ga при впровадженні MCl в структуру стекол  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$  ( $M = \text{Li, Na, K, Cs, Ag, Tl}$ ) [33].

Області склування для стекол халькогенідно-халькогалогенідних стекол  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-MX}$  ( $M = \text{K, Cs; X = Cl, Br, I}$ ) зображені на рис. 1.8.

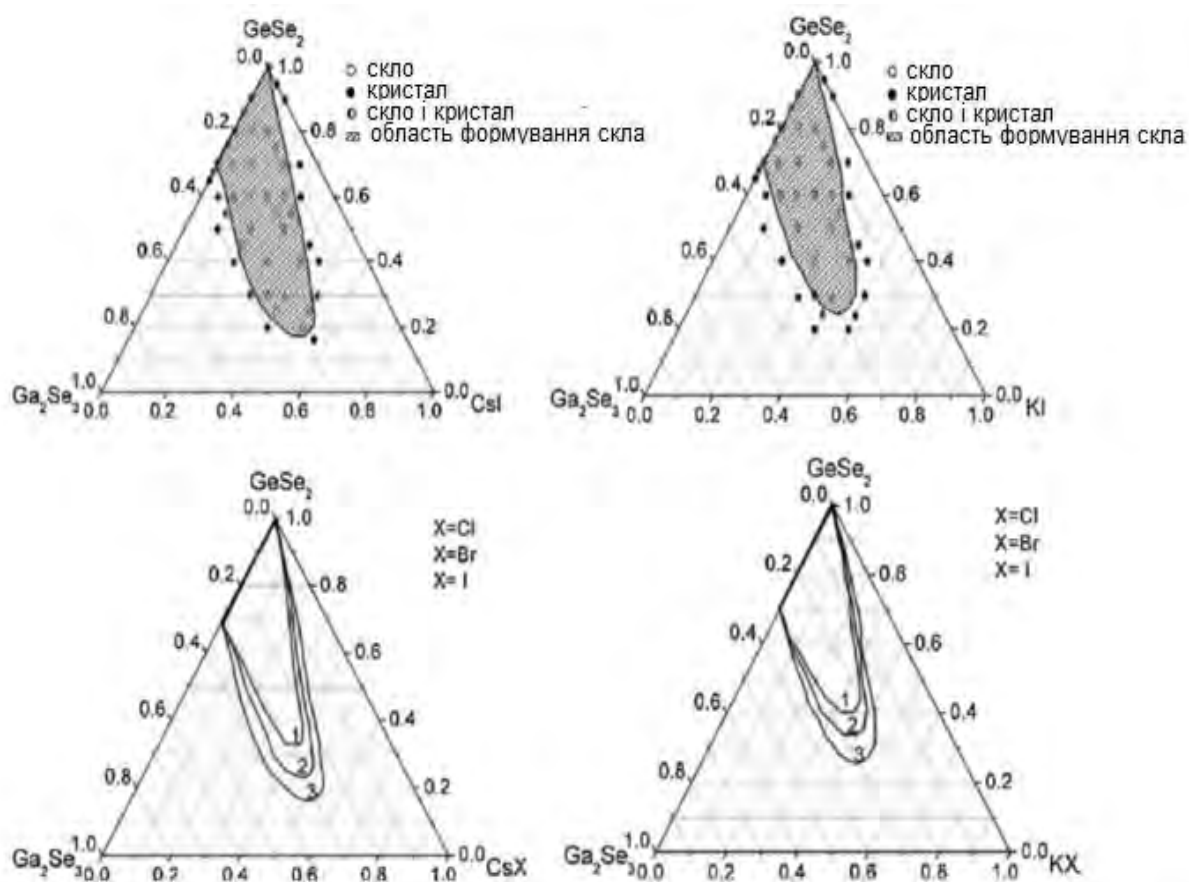


Рис. 1.8. Ділянки склування стекол  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-MX}$  ( $M = \text{K, Cs; X = Cl, Br, I}$ ) [34].

З рис. 1.6. видно, що катіони  $\text{Cs}^+$  є більш сприятливими в формуванні скла в порівнянні з  $\text{K}^+$ , а тенденції склоутворення знаходяться в межах  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ . Це приводить до більшого радіусу  $\text{Cs}^+$  в порівнянні з  $\text{K}^+$ , а також більшого розміру  $\text{I}^-$  в порівнянні з  $\text{Br}^-$  та  $\text{Cl}^-$ . Йони більшого розміру формують ковалентні хімічні зв'язки, які сприяють склоутворенню халькогенідних та халькогалогенідних стекол, а також можуть приводити до повільної структурної перебудови, збільшуючи склоутворюючу здатність [33]. Механізми формування скла та скло-кераміки типу  $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$  зображений на рис. 1.9.

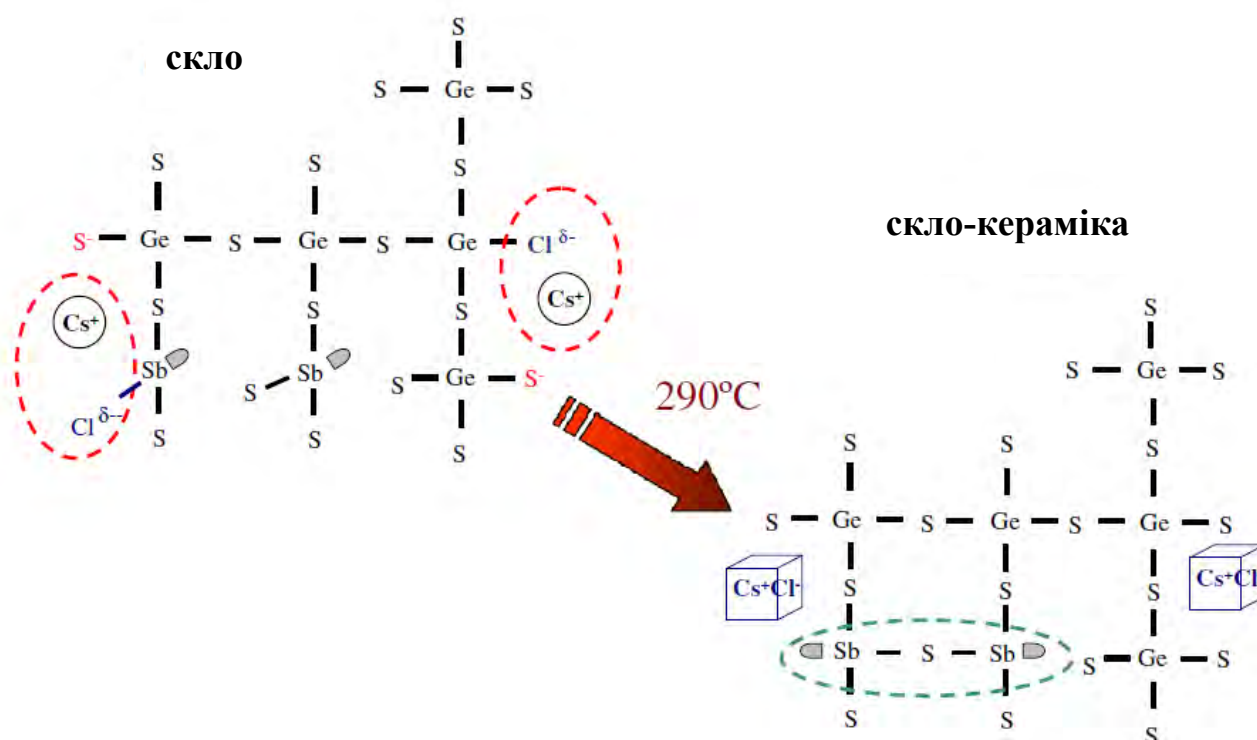


Рис. 1.9. Механізм трансформації скла  $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$  в скло-кераміку внаслідок термоіндукованого відпалу [32].

Формування скла відбувається подібно як і для випадку  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$  з тетраедрів  $\text{GeS}_4$  та псевдотетраедрів  $\text{SbS}_3\text{LP}$  (де LP – одиночна пара електронів). Впровадження  $\text{CsCl}$  в склувату сітку приводить до формування термінальних атомів  $\text{Cl}$  з малим негативним зарядом завдяки поляризації зв'язків  $\text{Ge-Cl}$  та  $\text{Sb-Cl}$ . Атоми  $\text{Cs}^+$  відіграють роль сіткових модифікаторів та зв'язують термінали  $\text{S}^-$ . Така ситуація знаходиться в рівновазі з можливістю взаємодії  $\text{Cs}^+$  з атомами  $\text{Cl}^{\delta-}$  у формі ядер  $\text{CsCl}$  [32]. Описаний механізм регулюється ніобієвими силами, але не надто

енергетичними, оскільки енергія формування комірки CsCl в іонних матеріалів є найменшою. Атоми S повертаються до початкової ролі містків. Скло-кераміка одержується при температурі відпалу 290 °C впродовж 7 год.

В роботах [27,28] також було встановлено, що збільшення вмісту галогенідів в скляній матриці Ge-Ga-Se приводить до зсуву краю фундаментального оптичного поглинання в короткохвильову (видиму) область спектру. Подібні тенденції в оптичних властивостях були встановлені і для стекол системи  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 20$ . Так, в роботах [37,38] показано, що додавання CsCl в базову матрицю  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  індукує зсув краю фундаментального оптичного поглинання у видимий діапазон спектру, а збільшення вмісту галогеніду в склуватій матриці до 20 мол. % розширює ширину забороненої зони від 2,64 eV до 2,97 eV [37]. Щодо структурних трансформацій, введення Cl в структуру склуватої матриці приводить до поступового розриву зв'язків Ge-S або Ga-S, та утворення тетраедрів  $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}$ . Відповідно, Ga залишається чотирьох-координованим, однак ступінь зв'язаності склуватої сітки знижується. Крім цього, утворення цього комплексу аніону сприяє формуванню скла [39]. Густина (або щільність) даних стекол зростає при збільшенні вмісту CsCl через велику атомну масу Cs. З структурної точки зору, вміст CsCl менше 20 % мол. в стеклах  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  призводить до формування тетраедрів  $\text{GaS}_{4-x}\text{Cl}_x$ , диспергованих у сітці стекол [40]. Іншими словами, середня кількість зв'язків Ga-S зменшується на користь зв'язкам Ga-Cl. Це зумовлено тим, що електронегативність Ga, S, та Cl становить 1,81, 2,58 та 3,16, відповідно, що проводить до різниці електронегативності 0,77 для Ga-S та 1,35 для Ga-Cl. Таким чином, середня електронегативність матеріалу з високим вмістом CsCl, доданого в склувату матрицю, приводить до короткохвильового зсуву ширини забороненої зони [41].

В роботах [40,42,45] також детально розглядаються структурні особливості атомної підсистеми трансформації склуватої матриці при додаванні модифікаторів, однак їх взаємодія та вплив на атомно-дефіцитну чи пустотну структуру залишався невивченим.

### 1.3.2. Модифікація халькогенідно-халькогалогенідної скло-кераміки

Наступним способом наноструктурної модифікації склуватих матеріалів з метою покращення їх властивостей та розширення приладних застосувань є їх контрольована трансформація у скло-кераміку.

Відомо, що скло-кераміка, або полікристалічні матеріали, одержується зі скла під дією термоіндуктивних впливів, тобто контрольованої кристалізації скла [22]. Такі матеріали складаються з однієї або кількох кристалічних фаз, вбудованих в склувату матрицю та поєднують переваги як скляної фази (здатність зберігати форму, хімічну стійкість), так і кристалічних включень (механічні властивості, термічну електропровідність, низький коефіцієнт термічного розширення).

Перша скло-кераміка була одержана ще в середині 18-го століття Реунаром (Réaumur) при нагріванні скла впродовж кількох днів, яке перетворилося в склуватий полікристалічний матеріал [46]. Однак одержати відтворювану скло-кераміку не вдалося через неконтрольованість процесу керамізації. Системніші дослідження скло-кераміки розпочалися в 1950-х роках, коли Дональдом Штукей (Donald Stookey) неочікувано одержав міцний матеріал з осаджених частинок срібла в силікатному літєвому склі. Це стало початком розвитку нових склуватих матеріалів, які поєднували унікальні фізичні властивості. Перші дослідження були спрямовані на одержання скло-кераміки з низьким коефіцієнтом термічного розширення кристалічної фази, що робило ці матеріали стійкими до термічних ударів. Пізніше такі скло-кераміки були комерціалізовані в розробці широкого класу приладів [47].

Найбільш дослідженою є оксидна скло-кераміка та скло-кераміка з фторидного скла [48,49], а халькогенідна скло-кераміка була вперше одержана порівняно недавно в Лабораторії Скла та Кераміки Університету Рен 1, Франція [50]. Вдосконалені механічні властивості цих матеріалів у поєднанні з широким спектром прозорості в ІЧ ділянці спектру являють собою особливий інтерес для сенсорних застосувань, виробництва лінз тепловізійних камер, тощо. Основний момент одержання такої халькогенідної скло-кераміки полягає в керуванні процесом кристалізації (розміром кристалітів, розподілом та часткою кристалічної фази),

оскільки неконтрольована кристалізація призводить до небажаних фізичних властивостей та робить матеріал непридатним для приладних застосувань.

При трансформації скла в скло-кераміку шляхом контрольованих термовідпалів в структурі самого матеріалу відбуваються два процеси: нуклеація (або зародження нанокристалітів) та кристалізація (або ріст кристалітів, рис. 1.10).

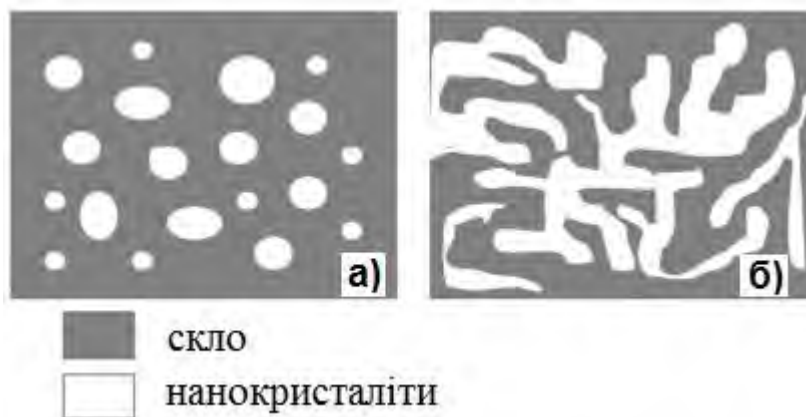


Рис. 1.10. Нуклеація (зародження) нанокристалітів в структурі скла (а) та їх розростання (б).

Нуклеація скла на початкових етапах спричиняється кластеризацією атомів в зародки, які можуть вирости до стабільних ядер. Це пов'язане із зменшенням вільної енергії ( $\Delta G$ ) системи, де кристалічна фаза є стабільнішою ніж переохолоджена рідина. Відповідно до [51], вільна енергія, необхідна для створення кластера (або ядра) радіусом  $r$  кристалічної фази може бути визначена з співвідношення:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma, \quad (1.1)$$

де  $\Delta G_v$  – зміна вільної енергії на одиницю об'єму, а  $\sigma$  – міжфазова енергія на одиницю об'єму. Перший член цього рівняння демонструє вигравш в енергії формування нового об'єму, а другий – енергію втрат через поверхневий натяг нового інтерфейсу. Два доданки рівняння (1.1) є протилежними один до одного, а нуклеати можуть утворюватися тільки за умови досягнення критичного радіуса  $r_c$ , як це продемонстровано на рис. 1.11, де  $\Delta G_t$  – зміна сумарної вільної енергії;  $\Delta G_c$

$(\Delta G_c = 16\pi\sigma^3/3\Delta G_v^2)$  – критичне значення вільної енергії, необхідної для створення стабільного зародка [52]. Значення критичного радіуса  $r_c = -2\sigma/\Delta G_v$ .

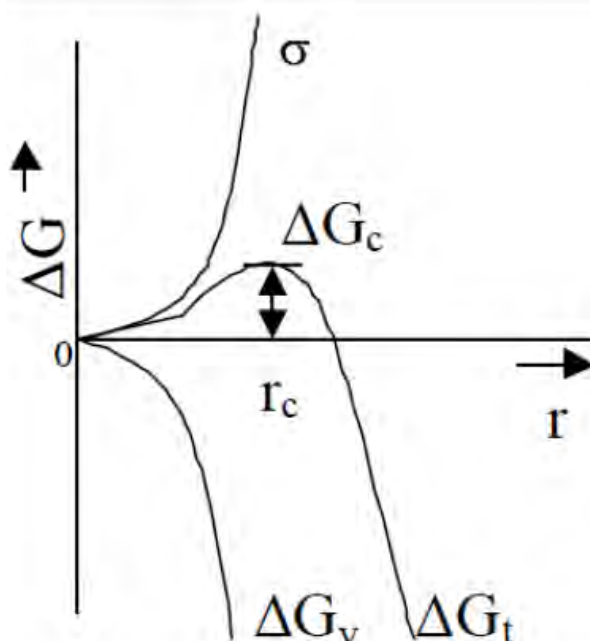


Рис. 1.11. Вільна енергія зародків нанокристалітів як функція їх радіусу [52].

Представлений механізм описує однорідний (або гомогенний) процес нуклеації. Однак поряд з цим може відбуватися і гетерогенна нуклеація та кристалізація на низькоенергетичних місцях, таких як границі фаз, домішок, що приводить до зменшення  $\Delta G_c$ . В більшості випадків гетерогенна кристалізація є некерованим, а тому небажаним процесом. Однак, в окремих випадках, цей процес активують шляхом введення в склувату матрицю під час синтезу невеликої кількості домішкових частинок (нуклеаційних агентів або зародкоутворювачів), які рівномірно розташовуються в склі, а зародки переважно утворюються на поверхні.

Нанокристаліти ростуть із зародків, утворених на стадії нуклеації, без цієї стадії ріст кристалів унеможлиблюється. Скло-кераміка для сенсорних та оптичних застосувань повинна містити велику кількість дрібних нанокристалітів для суттєвого покращення їх механічних властивостей, однак при цьому збільшуються оптичні втрати через релієвське розсіювання.

Однорідний нуклеаційний процес розростання в склі може бути умовно поділений на три температурні зони (рис. 1.12). При низьких температурах (зона 1) відбувається нуклеація (або формування зародків), при високих (зона 3) – ріст

нанокристалітів із зародків, сформованих в скляній матриці на попередніх етапах. При цьому нові зародки не утворюються. В центральному діапазоні температур (зона 2) нуклеація та ріст кристалів відбуваються одночасно.

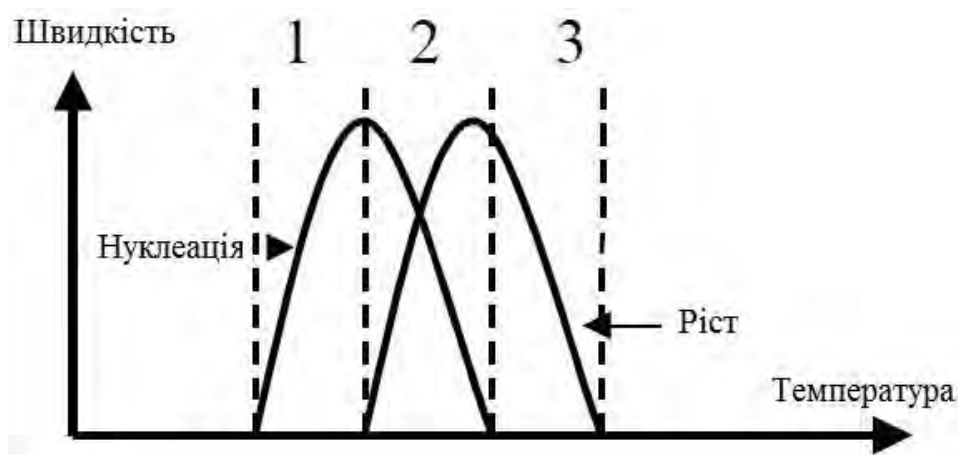


Рис. 1.12. Криві та зони нуклеації та росту нанокристалітів

(1 – зона нуклеації; 2 – зона одночасної нуклеації та росту; 3 – зона росту).

Для одержання значної кількості нанокристалітів однорідного розміру та розподілу в склуватій матриці зона 2 повинна бути якомога меншою, а область нуклеації – віддаленою від області росту. Однак, в ХС цього дуже важко досягнути, і потенційна присутність домішків в склуватій матриці буде приводити до гетерогенної кристалізації.

Таким чином, керамізація ХС при термоіндукованих впливах охоплює три основні процеси:

- одноетапний процес: вибирається оптимізована температура термовідпалу в межах зони 2 (рис. 1.12), при цьому процес нуклеації та росту нанокристалітів відбуваються одночасно;

- двоетапний процес: на першому етапі проводять відпал при температурі з зони 1 для формування основної кількості зародків кристалітів в склуватій матриці. На другому етапі вибирають температуру із зони 3 для стимулювання росту кристалітів;

- плавний процес відпалу полягає в повільному нагріванні скла, як правило, нижче  $1\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ . Скло відпалюється в діапазоні температур між його температурою склування ( $T_g$ ) та температурою кристалізації ( $T_x$ ). Однак, при такому процесі дуже



важко досягнути однорідного розподілу нанокристалітів. Тому на практиці для керамізації халькогенідних стекол використовують, в основному, одно- та двоетапні процеси.

В роботах [53,54] було показано, що при термоіндукованих впливах на стекла  $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$  вдалося одержати нанопорувату скло-кераміку для оптичних сенсорних застосувань [54,55]. Поруватість цього матеріалу досягнуто шляхом хімічного травлення квазі-нанокристалітів  $\text{CsCl}$ , доданих в скло-кераміку, а термічний відпал виконувався в один етап.

Склуваті композити  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  також демонструють контрольовану поведінку кристалізації, особливо модифіковані галогенідами [28,30,56]. У випадку стекол  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-CsI}$  процес керамізації виконувався в два етапи: спочатку стекла відпалювали при 665 К (на 30 К вище  $T_g$ ) за різних тривалостей, а потім процес кристалізації завершувався при 693 К впродовж 0,5 год [56].

Як видно з рис. 1.13, кристалізація цих стекол відбувається в три етапи. На першому етапі (I) фаза  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ -збагачених стекол диспергує в  $\text{GeSe}_2$ -збагачену фазу завдяки нуклеації та росту під час термічного відпалу. В загальному, існує два різних механізми фазового розділення в стеклах: нуклеаційне вкраплення та спінодаль [57]. Відповідно до морфології другої склуватої фази в стеклах, механізм виділення фаз може розглядатися як нуклеація та ріст кристалітів. В цьому процесі формуються зародки  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ -збагаченої фази. Внаслідок безперервного групування елементів  $[\text{GaSe}_4]$  в склуватій матриці, відбувається ріст другої фази  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , трансформуючись в частинки крапельно-подібної форми. З точки зору організації хімічних зв'язків [58], відомо, що, в основному, формуються зв'язки з вищою енергією, а велика різниця в енергії між різними зв'язками приводить до формування одноріднішого середовища. В склі  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-CsI}$  енергія зв'язку Ga-Se (59,9 кДж/моль) є близькою до енергії зв'язку Ge-Se (55,4 кДж/моль) [59], тому в даному випадку важко запобігти виділенню та накопиченню  $[\text{GaSe}_4]$ , який містить трьох-координований Se, за умови відпалу вихідних стекол.

На другому етапі (II) дрібні кристалічні зародки  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  осаджуються поза фазою  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , які потім виступають в ролі каталітичних нуклеатів для формування

кристалів  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . На цьому етапі зменшується енергію атомів Ga та Ge в кристалізаційному процесі через їх високу концентрацію.

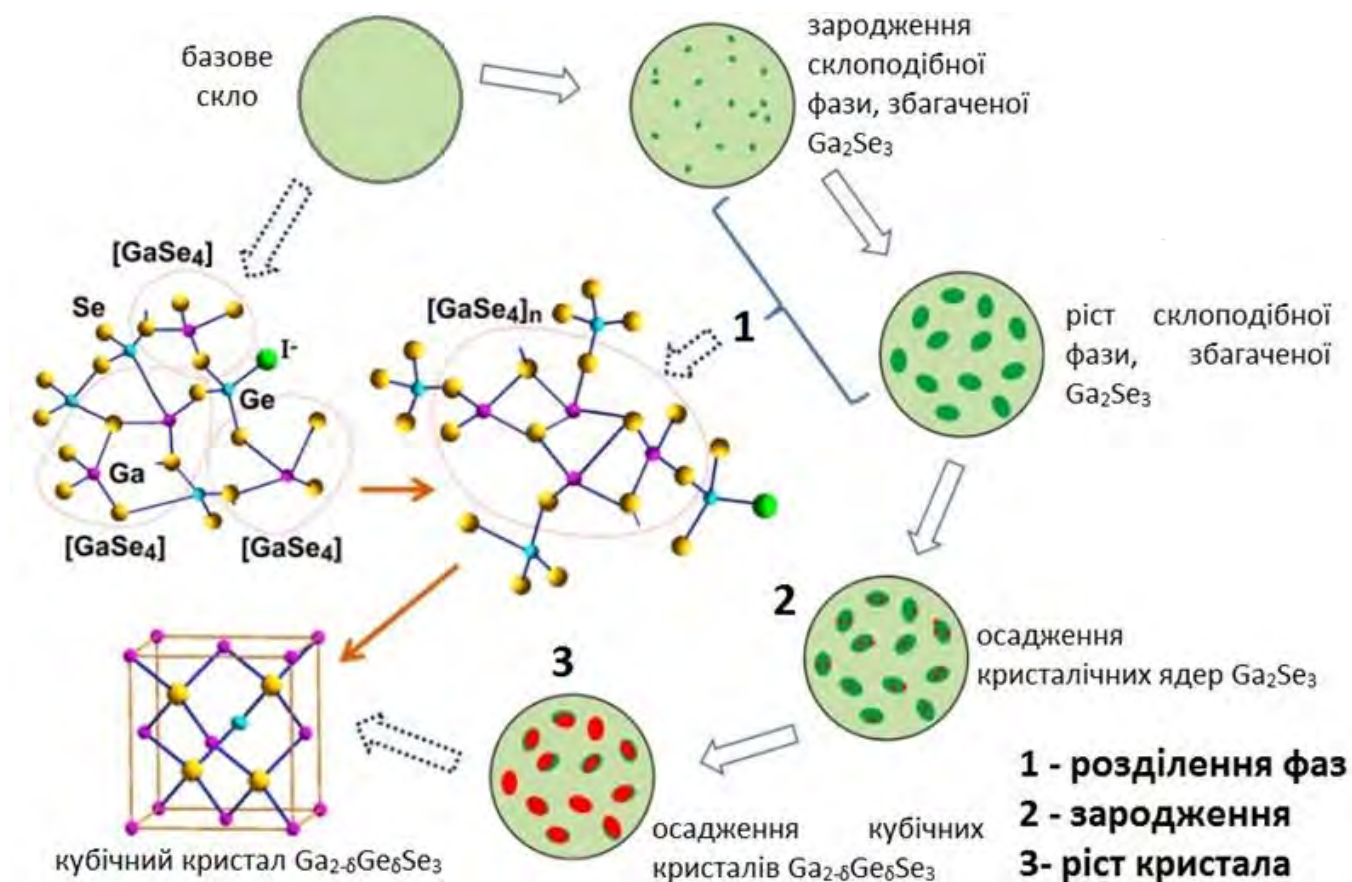


Рис. 1.13. Механізм трансформації скла  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-CsI}$  у скло-кераміку [56].

На третьому етапі в  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ -збагаченій матриці формується значна кількість нанокристалітів  $\text{Ga}_{2-\delta}\text{Ge}_\delta\text{Se}_3$ . Завдяки утворенню кристалічних зародків  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  у другій фазі та збільшенні тривалості відпалу з'являється кубічна кристалічна фаза і кристаліти  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  в середині крапельно-подібних частинок. Таким чином, завдяки заміщенню  $\text{Ga}^{3+}$  та  $\text{Ge}^{4+}$ , в кінцевому варіанті формується в скляній матриці фаза  $\text{Ga}_{2-\delta}\text{Ge}_\delta\text{Se}_3$ .

Дослідження кристалізаційної поведінки нанофази  $\text{In}_{2,67}\text{S}_4$  та механізмів склоутворення в псевдо-бінарній системі ХС  $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CsI}$  (з великим співвідношенням  $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CsI}$ ) представлено також в [60]. Така склувата сітка містить, в основному, комплекси  $[\text{GeS}_4]$ ,  $[\text{InS}_4]$  та  $[\text{S}_3\text{In-InS}_3]$ . Під час термічного відпалу йони

$S^{2-}$  з розірваних зв'язків S-S мігрують в  $[S_3In-InS_3]$  для формування зародків  $In_{2,67}S_4$ , які, в кінцевому випадку, виростають в нанокристали (рис. 1.14).



Рис. 1.14. Схематична ілюстрація процесу кристалізації  $In_{2,67}S_4$  в скляній матриці  $GeS_2-In_2S_3-CsI$ .

Виділення фаз та поява нанокристалів в структурі трансформує і внутрішній простір скло-кераміки, модифікуючи властивості матеріалу загалом.

#### 1.4. Функціональні керамічні матеріали з розгалуженою поруватою структурою

Особливо цікавими з точки зору організації внутрішнього вільного простору є поруваті керамічні матеріали [61-64], які одержуються шляхом спікання з дрібнодисперсних порошоків, а їх функціональність визначається специфікою внутрішнього наноструктурування [65-67]. При оптимізації певних технологічних параметрів та вихідних компонентів вдається одержати модифіковану кераміку з покращеними експлуатаційними властивостями.

Незалежно від поруватого керамічного твердого тіла, технологія його одержання охоплює такі основні етапи як одержання порошоків, приготування суміші та спікання. Традиційно, керамічні порошки одержують методами змішування оксидів, термічного розкладу суміші солей, методом одночасного осадження карбонатів, оксалатів або гідроксидів металів, спалення розчинів в високотемпературному потоці, а також електролітичним, бездифузійним, кріохімічним, плазмовим та іншими методами [64]. Така їх різноманітність обумовлена, з одного боку, відсутністю єдиного методу, який би повністю

відповідав вимогам виробництва, а з іншого – наявністю широкого спектру технологічних прийомів, які дозволяють найраціональніше вибрати оптимальну технологію.

Проте сьогодні розвивається значна кількість нових технологічних методик, які забезпечують одержання перспективних нанопоруватих керамічних матеріалів. В роботі [68] представлена технологія одержання поруватих матеріалів з унікальними властивостями, що забезпечуються розвиненою поруватістю та необхідними розмірами пор.

Дана технологія базується на явищі змочування. Додавання незначної кількості другої рідкої фази, яка не піддається змочуванню, до вихідного композиту може привести до різкої зміни поведінки потоку (рис. 1.15). Суспензія трансформує рідину в гель завдяки формуванню фрактальної мережі частинок, яка об'єднує капілярні мости між частинками, сформованими другою рідкою фазою.

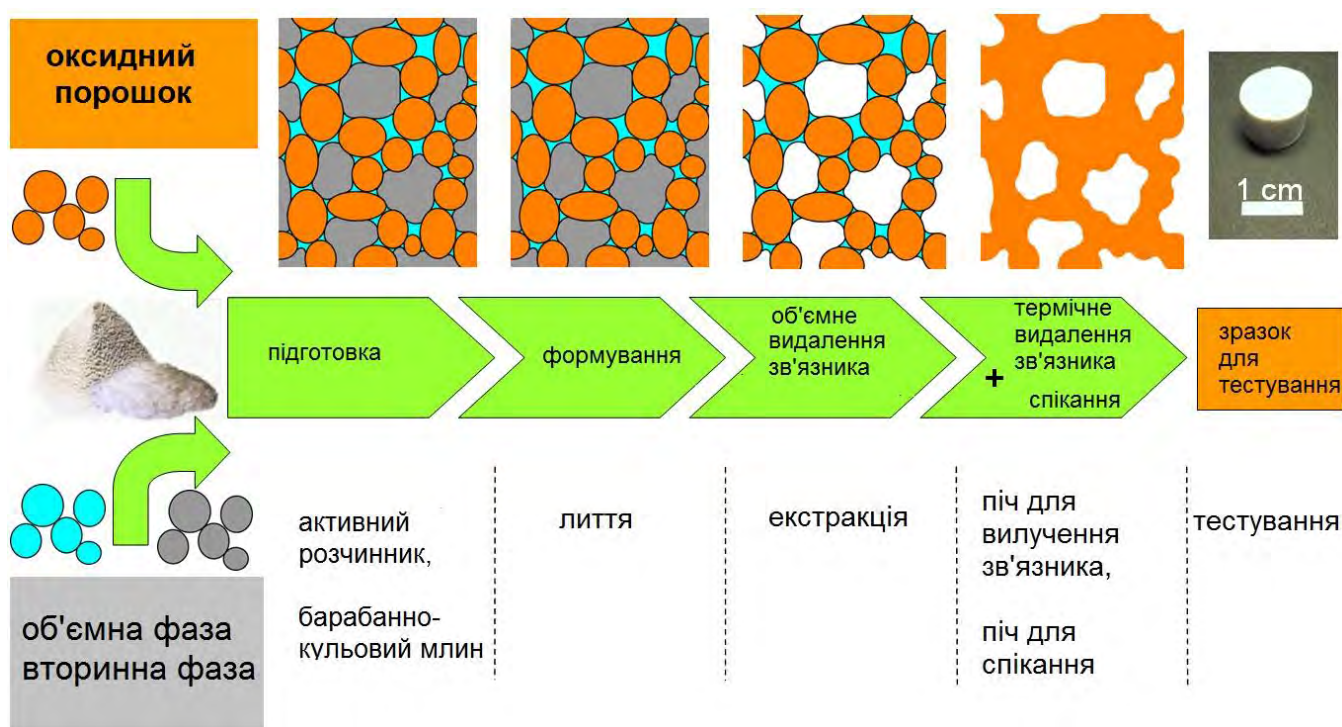


Рис. 1.15. Етапи одержання поруватої кераміки з використанням капілярних суспензій.

Основні етапи одержання поруватого матеріалу (змішування, формування, розділення порошоків, термічне розділення, синтез) демонструють ефект кожного

етапу на формування частинок структури. На початковому етапі є лише суспензія, яка містить порошкову та твердотільну фази. Додаткова фаза, введена до гомогенізованої суспензії, формує капілярні мости між частинками. В такий спосіб одержується однорідна структура з рівномірно розподіленими частинками. Після перемішування, на наступному етапі порошкова фаза видаляється висушуванням або іншими способами, а додаткова фаза виконує роль стабілізатора, яка зберігає структуру розташування частинок після видалення порошкової фази. Після цього її випарюють, а керамічний порошок спікають, одержують поруватий матеріал з наперед контрольованим розподілом пор.

Інший новітній технологічний спосіб модифікації поруватої структури матеріалів, за якого досягається до 90 % поруватості в кераміці, полягає в додаванні значних кількостей пороутворювачів, наприклад, полімерних кульок та вуглецю, які потім видаляють шляхом окислення. Певним недоліком цього методу є те, що дрібні нанопори формуються вже після видалення пороформуваачів, і часто їх взаємозв'язок з порами інших розмірів порушується, що є негативним моментом при одержанні вологочутливих матеріалів, функціональність яких забезпечується взаємним впливом пор різних розмірів. Однак даним способом можна контролювати розмір пор та одержати наноструктури [69].

В такому методі желатинування-заморожування використовується гель, який містить незначну кількість керамічного порошку та води для одержання поруватої кераміки. Кристали льоду, утворені в замороженому гелю, видаляють, а матеріал піддають спіканню, внаслідок чого одержують кераміку ультрависокої поруватістю (рис. 1.16). Оскільки вода (лід) є джерелом дрібних пор, то поруватість можна контролювати кількістю води в гелі. Окрім кількості, можна контролювати і розміри нанопор, змінюючи температуру заморожування. У такій структурі пори добре взаємодіють між собою, але, в основному, в рамках одного розміру [70,71]. Взаємодія пор різних розмірів до певної міри є обмеженою.

Одержання керамічних матеріалів таким способом є необхідним для подальшої модифікації, наприклад, введенням додаткових матеріалів у вільний простір за розглянутим раніше принципом “господар-гість”.



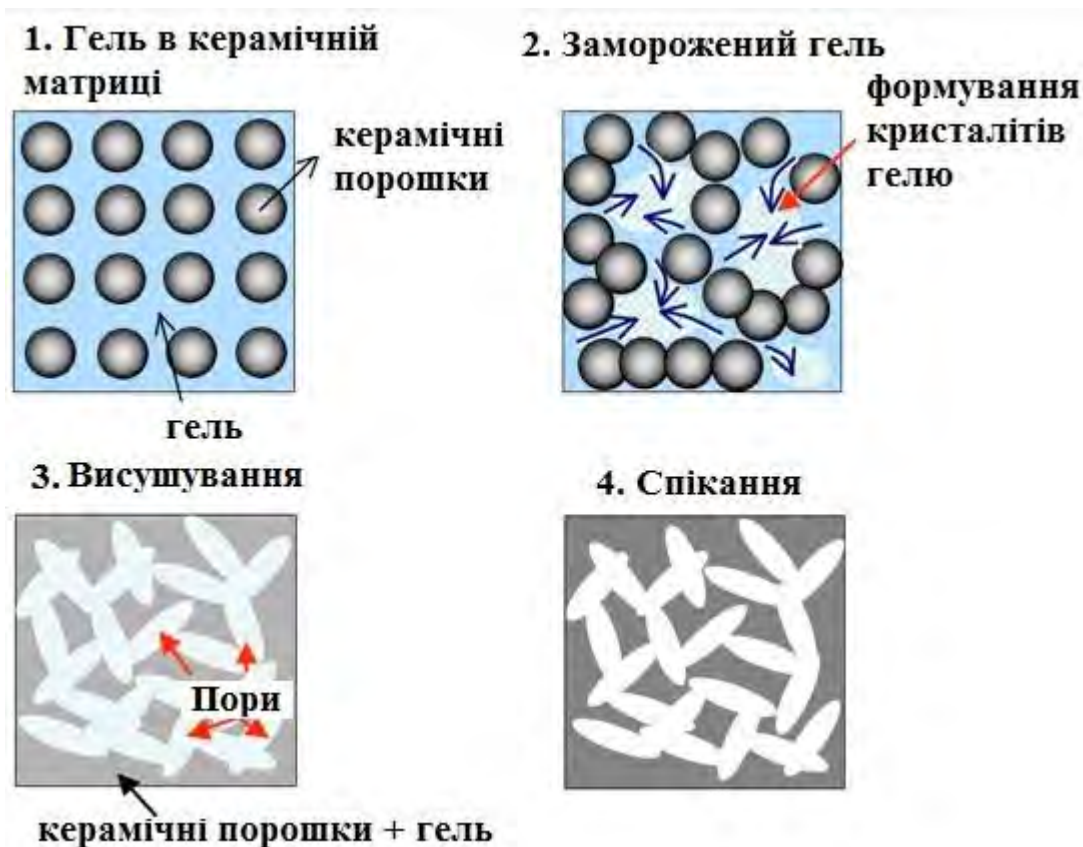


Рис. 1.16. Формування ультрапороватої кераміки методом заморожування гелю.

Незалежно від обраної технології одержання поруватої кераміки, найвідповідальнішим етапом є спікання, на якому остаточно формується її структура [72,73]. В керамічній технології розрізняють два види спікання: спікання з участю рідких фаз (розглянуте вище) та твердофазне спікання [72], яке умовно можна поділити на декілька етапів (рис. 1.17), в процесі яких і формуються основні елементи структури кераміки: зерна, міжзеренні границі та відкриті і закриті пори.

На першому етапі існують лише зерна вихідного матеріалу, які на початковій стадії спікання припікаються один до одного, при цьому збільшується площа їх дотику, а також починають формуватися відкриті пори, які, в основному, ще становлять суцільну фазу. Окремі зерна зберігають структурну індивідуальність через малі контакти між ними. На наступному етапі вже формуються три основні елементи структури: зерна, пори та міжзеренні границі – ділянки з порушеною кристалічною будовою, стоки для вакансій та місця, де найчастіше утворюються пори. Вакансії можуть анігілювати на межі зерен, а різного роду межі між

елементами структури є визначальними для кінетики ущільнення поруватого твердого тіла. Вплив міжзеренних границь особливо ефективний, коли пори примикають до кількох зерен. На цій стадії спікання загальна поруватість змінюється в основному завдяки відкритим порам. Площа контакту між зернами зростає, утворюється сітка зерен. Пори при цьому набувають сферичної, а потім циліндричної форми та розміщуються на міжзеренних границях. Так звана “порувата фаза” має вигляд відкритих каналів. Коли їх довжина значно перевищує діаметр, вони починають дробитися, утворюючи закриту поруватість.



Рис. 1.17. Етапи спікання поруватої кераміки.

На завершальній стадії формується закрита поруватість: заліковуються пори поблизу міжзеренних границь (за дифузійним механізмом, механізмами ковзання та дифузійно-в'язкого потоку) [72] та коалесценція пор (приводить до зменшення їх поверхні при незмінному об'ємі завдяки злиттю). На цьому етапі також відбуваються процеси рекристалізації зерен, які проявляється в зміні їх розміру та кількості.

У кінцевому результаті спечена кераміка буде мати складну і розгалужену структуру з розвиненою питомою площею поверхнею, зернами, необхідним розподілом пор за розмірами та їх кількістю (не менше 45 %) і формою (рис. 1.18), який в подальшому забезпечить її функціональність [73-75].

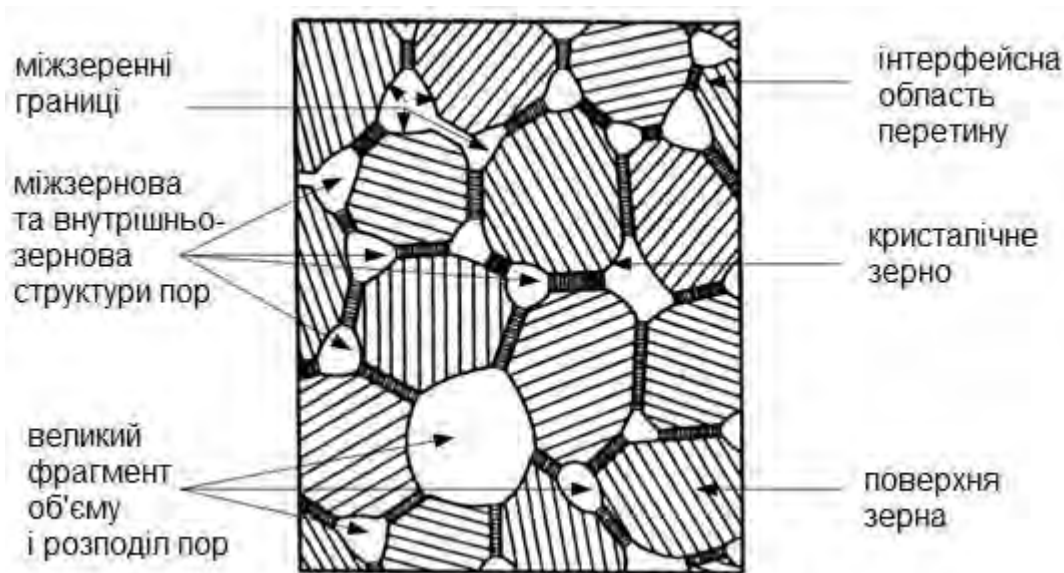


Рис. 1.18. Схематична ілюстрація компонентів керамічного твердого тіла [74].

У таких керамічних матеріалах загальна провідність забезпечується відкритими каналами пор, сформованих на міжзерних границях [75,76], тобто відкритій поруватості. Проте, поруваті матеріали характеризуються ширшим рядом параметрів, сукупність яких дає повне уявлення про їх властивості. До числа таких параметрів належить, зокрема, поруватість, її розподіл по об'єму матеріалу, вид поруватості, форма пор, розподіл пор за розмірами, тощо [73]. Структура вільного простору впливає на такі функціональні властивості поруватих тіл, як адсорбційна здатність, дифузійна проникність, тощо [77,78].

Поруватість ( $P$ ) пов'язують з наявністю в об'ємі твердого тіла вільного простору, незаповненого елементарними структурними частинками. Поруватість – це частка об'єму твердого тіла, заповнена цим вільним простором  $V_c$  [79]:

$$P = \frac{V_c}{V} = 1 - \frac{V_T}{V}, \quad (1.2)$$

де  $V$  – загальний об'єм тіла,  $V_T$  – об'єм твердої матриці.

Загалом, до поруватих належать ті субстрати, в яких частина загального об'єму заповнена порами – типовими особливостями мікроструктури матеріалів. Їх можна розглядати як локальне виділення вільного об'єму, який має форму, місце локалізації та розмір. Вони можуть виникати внаслідок незавершеності технологічного процесу одержання кераміки, наприклад, при занадто низькій



температурі спікання або занадто короткому часі спікання. Пори також можуть утворюватися внаслідок газовиділення у сформованих тілах.

Особливо важливими у поруватих твердих тілах є відкриті пори, їх підрозділяють на кутові, каналні, наскрізні (рис. 1.19), тощо. Вони локалізуються в середині елементів структури матеріалу і на міжзерених границях, в залежності від особливостей одержання. Такі пори впливають на хімічну стійкість, міцність та теплопровідність твердого тіла. Проте тільки відкриті пори беруть участь у процесах сорбції. Частина їх з'єднується лише з однією поверхнею поруватого тіла, утворює глухокутову поруватість. Такі напіввідкриті пори лише частково сорбують рідину та газу, і не впливають на функціональність поруватого матеріалу. Пори в дрібнозернистих матеріалах можуть також відрізнятися за походженням, топологією, розміром, тощо.

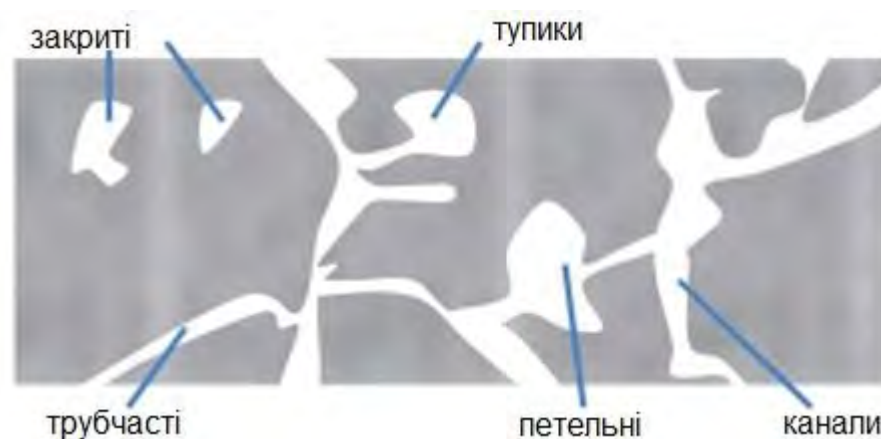


Рис. 1.19. Схематичне представлення відкритих та закритих пор різних форм.

Щодо критерію оцінки пор за розмірами, то його проводять відповідно до принципу відносності розміру пор та основних елементів структури поруватого твердого тіла. Пори, розміри яких значно перевищують розміри таких елементів структури як зерна, запропоновано називати макропорами. Мікропори співмірні з елементами структури, а субмікропори – значно менші від структурних частинок. Така класифікація застосовується при розгляді фізичних аспектів поруватого стану, при вивченні взаємодії пор з іншими недосконаlostями структури (вакансіями, дислокаціями тощо) в процесах їх утворення, росту та заліковування.

У матеріалах з розвинутою поруватою структурою пори за розміром прийнято поділяти на чотири категорії: макропори, мезопори, мікропори та субмікропори (ультрамікропори) [80,81]. У деяких джерелах розглядається лише три з них, не виділяючи окремо субмікропор [79]. Така класифікація пов'язана перш за все з механізмами сорбційних та капілярних явищ у відкритих порах різних розмірів. Кожен інтервал пор відповідає характерним адсорбційним властивостям.

У мікропорах завдяки близькості стінок потенціал взаємодії з адсорбованими молекулами значно більший, ніж в мезо- і макропорах. При фізичній адсорбції вони заповнюються за об'ємним механізмом, тоді як мезо- і макропори – за механізмом капілярної конденсації. Проте чіткої межі між цими класами немає, оскільки вона залежить як від форми пор, так і від природи молекул адсорбтиву. На рис. 1.20. зображено пори різного розміру, одержані в різних матеріалах при різних технологічних умовах одержання.

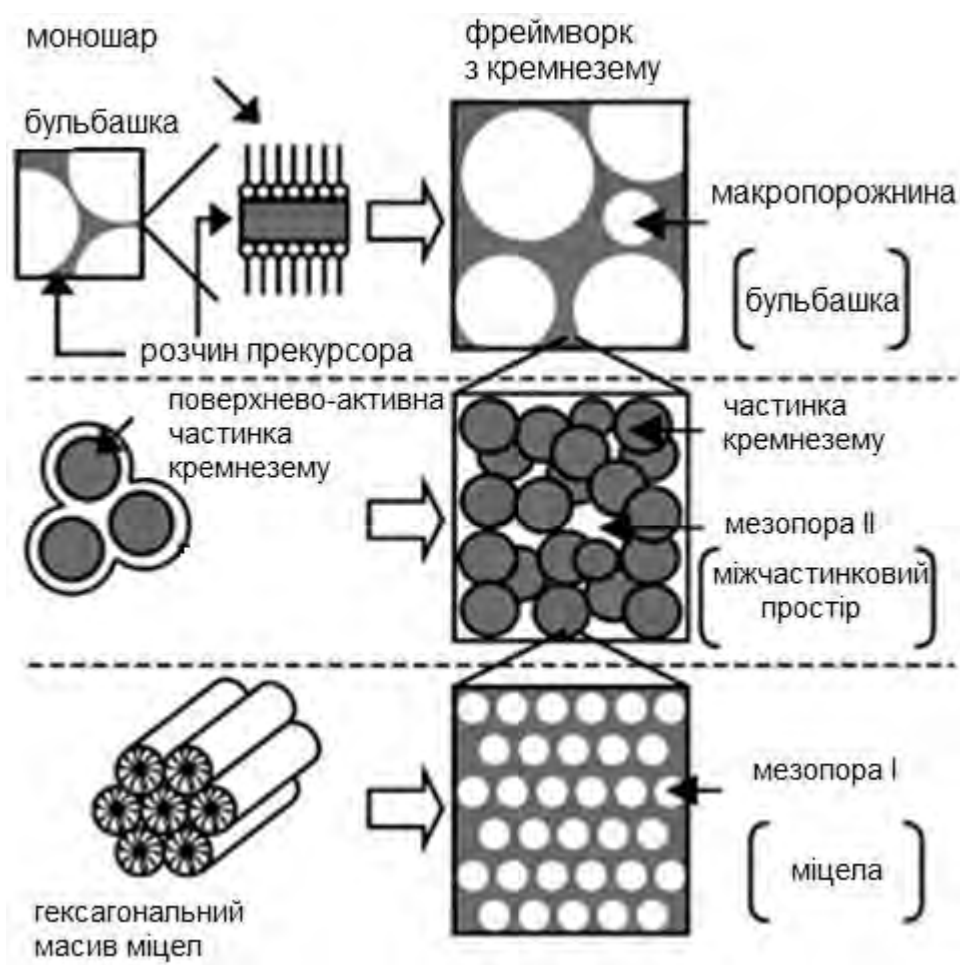


Рис. 1.20. Формування пор різних розмірів в твердих тілах.

У зв'язку з стрімким розвитком нанотехнологій та наноматеріалів, класифікацію пор розширено до нанопор без чіткої оцінки розмірного діапазону. Так, саме внутрішнє наноструктурування забезпечує ефективні процеси капілярної конденсації в ряді функціональних вологочутливих керамічних матеріалів [83-85].

#### 1.4.1. Вологосорбційна здатність поруватої функціональної кераміки

Відомо, що відкрита поруватість кераміки та величина площі поверхні кераміки відіграють важливу роль в адсорбційно-десорбційних процесах. Загальний термін “сорбція” – поглинання поруватими тілами рідин або газів, а адсорбцією називають поглинання, котре відбувається як за принципом капілярної конденсації, так і поверхневої адсорбції [86].

Через відкриті пори кераміки може дифундувати водяна пара (або і вода), яка адсорбується поверхнею (рис. 1.21). Електропровідність такого матеріалу в багатьох випадках гостро реагує на адсорбцію поверхневими шарами цієї вологи [84].

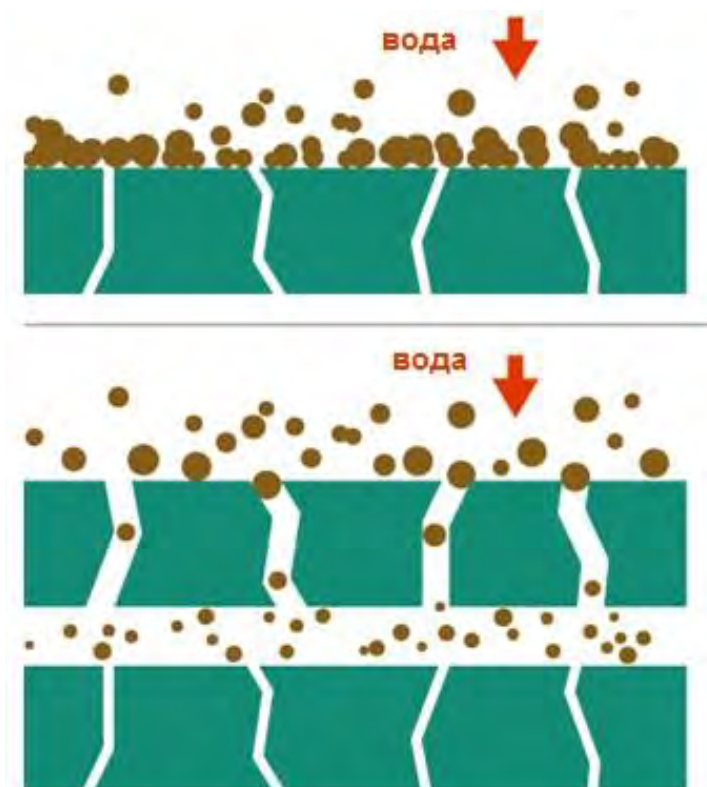


Рис. 1.21. Адсорбція молекул води та їх дифузія відкритими каналними порами у середині поруватого керамічного твердого тіла.

Розглянемо особливості цих процесів в таких поруватих керамічних субстратах. Детально механізми сорбції води в кераміці, а також механізми перенесення електричного заряду в ній досліджені в працях [74,87-90]. На рис. 1.22 та рис. 1.23 умовно проілюстровані механізми взаємодії сорбційної поверхні кераміки з молекулами води, які є визначальними з точки зору функціональності кераміки. Початково, водяна пара, адсорбована пористою поверхнею кераміки, капілярно конденсується на міжзеренних границях, спайках чи перешийках (рис. 1.22). В процесі хімічної сорбції (хемосорбції) кожна молекула води дисоціює, формуючи, в кінцевому результаті, два гідроксильні іони (шар 2 на поверхні 1; рис. 1.23).

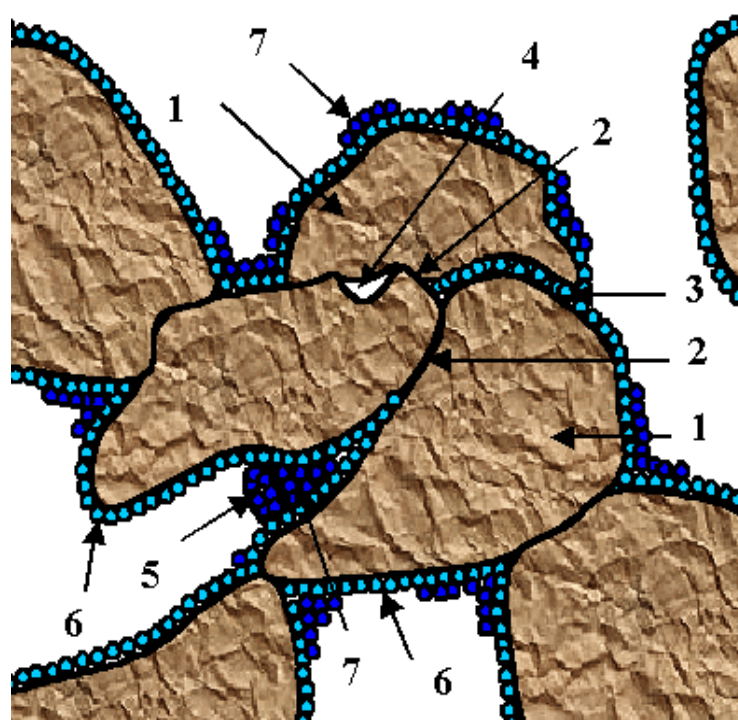


Рис. 1.22. Схематичне зображення структури керамічного твердого тіла, що ілюструє процеси поглинання вологи:

- 1 – окремі керамічні зерна,
- 2 – границі, сформовані повним міжзеренним контактом,
- 3 – відкриті капілярні пори, сформовані неповним міжзеренним контактом,
- 4 – закриті внутрішньоструктурні пори,
- 5 – вологопоглинаючі перешийки відкритих пор,
- 6 – хемосорбовані молекули води,
- 7 – фізично-сорбовані молекули води.

На цій стадії провідність кераміки визначається стрибковим механізмом між гідроксильними групами протонів. Далі відбувається фізична адсорбція молекул води з послідовним утворенням другого, третього та всіх інших наступних шарів, причому кожна з молекул другого шару утворює два водневі зв'язки з хемосорбованими гідрат-йонами (штрихові лінії на рис. 1.23).

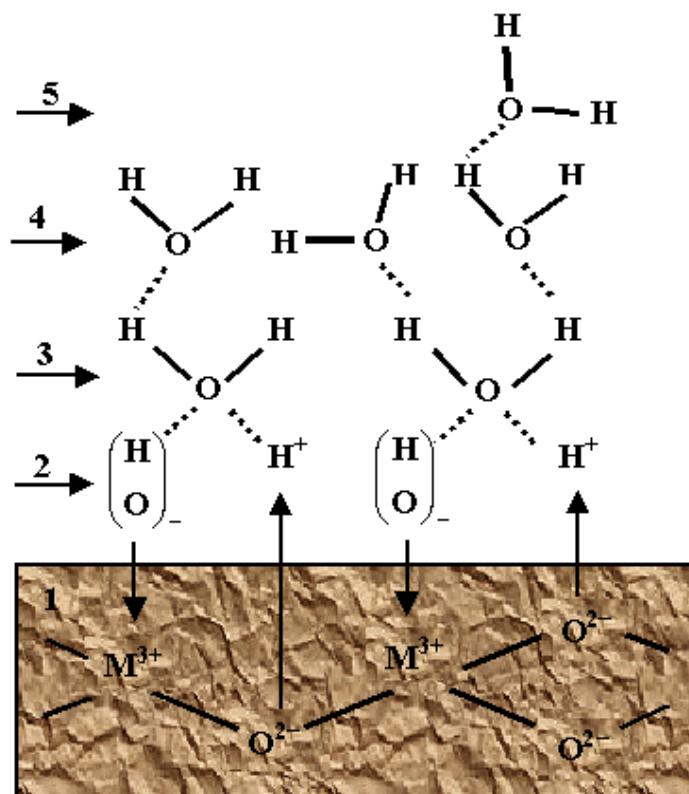


Рис. 1.23. Схематична ілюстрація процесів фізичної та хімічної сорбції води на поверхні кераміки [91,92]:

- 1 – вологосорбційна поверхня кераміки (містить позитивно заряджені йони металу  $M^{3+}$  та негативно заряджені йони оксигену  $O^{2-}$ ;
- 2 – хемосорбований шар;
- 3 – перший фізично сорбований шар;
- 4 – другий фізично сорбований шар;
- 5 – третій фізично сорбований шар.

Дисоціація фізично сорбованої води, завдяки високим електростатичним полям в хемосорбованому шарі, сприяє утворенню груп  $H_3O^+$ . Механізм провідності відбувається стрибковим переміщенням  $H_3O^+$  (віддає протон сусідній молекулі води

$\text{H}_2\text{O}$ , іонізуючи її та утворюючи наступний  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Очевидно, що саме  $\text{H}_3\text{O}^+$  є носіями електричного заряду. При такому механізмі більше значення електричного опору в кераміці спостерігається при нижчому значенні вологості.

Наявність відкритої поруватості сприяє кращій провідності кераміки завдяки збільшенні площі питомої поверхні, необхідної для адсорбції води. У [93] зазначалося, що в спеченому поруватому  $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$  при поглинанні порами вологи відбувається конденсація на поверхні зерен та міжзеренних границь. Слід відмітити, що малий розмір пор сприяє конденсації, тому у вузькій частині між сусідніми зернами конденсація здійснюється досить легко. Якщо ж контактний опір на міжзеренних границях великий, електропровідність елемента в цілому залежить від опору у вузькій частині між сусідніми зернами. Тому на питому електропровідність впливає стан конденсованої води у вузькій частині. При збільшенні вологості молекули води адсорбуються (фізична адсорбція) на поверхневих гідроксильних групах, і утворюється полімолекулярний шар. Якщо ж молекули води адсорбуються у великій кількості, то адсорбовані молекули знаходяться не тільки у вузькій частині між сусідніми зернами, але й покривають всю поверхню зерен.

Відкриті капілярні пори в кераміці сприяють конденсації в них вологи, кількість якої залежить від розміру пор та їх розподілу. Капілярна конденсація в таких порах характеризується радіусом Кельвіна  $r_k$  [74,94]:

$$r_k = \frac{2\gamma M}{\rho R T \ln\left(\frac{P_s}{P}\right)}, \quad (1.3)$$

де  $\gamma$  – поверхневий натяг,  $M$  – молекулярна маса води,  $\rho$  – густина води,  $R$  – газова постійна,  $T$  – абсолютна температура,  $P/P_s$  – відносний тиск водяної пари. При заданій температурі та відносному тиску конденсація вологи відбувається в порах, радіус яких  $\leq r_k$ .

Відповідно до рівняння (1.3), капілярна конденсація відбувається в капілярних порах малих розмірів [91] та не відбувається в порах, радіус яких перевищує  $r_k$ . В

цих порах є певна кількість фізично сорбованих шарів, що визначають електричний опір, який знижує конденсована волога.

Для відновлення початкових властивостей поруватої кераміки потрібна температура понад 400 °С, при якій шар поверхневих гідрат-йонів починає десорбуватися. На жаль, цей процес має значну незворотню складову, зумовлену утворенням високостабільних хемосорбованих (ОН)<sup>-</sup> груп, що спричинює дрейф опору. Лише вивчивши особливості цих процесів в залежності від мікроструктури, розмірів та розподілу вологосорбційних пор, можна встановити ефективні шляхи їх усунення. В цьому відношенні доцільно зауважити, що в дослідженні мікроструктури внутрішніх пор в поруватих керамічних компактах утворилася своєрідна ніша, де добре апробовані експериментальні методи діагностики та контролю знаходять лише часткове застосування. Топологічна неупорядкованість керамічної матриці часто виступає нездоланим бар'єром у вивченні її структурної своєрідності, без чого неможливо достеменно прогнозувати та керовано змінювати експлуатаційні властивості поруватої кераміки. Наявність широкого розподілу пор за розмірами в керамічному тілі підвищує його вологочутливість завдяки ефективній адсорбції та капілярній конденсації вологи. Це дозволяє використовувати поруваті керамічні матеріали як активні елементи сенсорів вологості [95-97].

З огляду на сучасні тенденції модифікації поруватих матеріалів шляхом заповнення пор додатковими компонентами за принципом «господар-гість» з метою одержання нових властивостей, порувату кераміку з адсорбованою вологою можна також вивчати в рамках такого підходу. В даному випадку в ролі «господаря» може виступати внутрішня структура кераміки, а «гостя» – адсорбована волога.

#### **1.4.2. Порувата кераміка MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Серед відомих матеріалів, як здатні ефективно адсорбувати вологу варто виділити поруваті компакти на основі бінарних оксидів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та ін. [98-103]. Інколи для покращення робочих характеристик їх легують оксидами перехідних металів, такими як V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [104]. Однак

технологія їх виготовлення вимагає попереднього оброблення сировини або ж спеченої кераміки спеціальною вологочутливою пастою для покращення адсорбційних властивостей поверхні. Крім цього, поряд із механізмом адсорбції вологи, доводиться враховувати і механізми власної провідності кераміки, що суттєво ускладнює кінцеве опрацювання результатів. Такі недоліки, в значній мірі, вдається усунути, використовуючи керамічні сполуки типу  $AB_2O_4$ , де А – Mg, Zn, Co, Ge; В – Al, Fe, Cr, Ni, Sn, одним з перспективніших матеріалів цього класу є кераміка  $MgO-Al_2O_3$  (сингонія – кубічна, просторова група –  $Fd\bar{3}m$ , параметр комірки  $a = 8-8,5 \text{ \AA}$ ,  $Z = 8$  [105, 106]). Кубічна елементарна комірка утворюється завдяки так званому “шаховому” розташуванню восьми кубів з ребрами, рівними половині параметра комірки. Детальний опис структури шпінелі та загальні співвідношення між кристалографічними параметрами для структур шпінельного типу представлені у працях [107,108].

Порувата кераміка  $MgO-Al_2O_3$  одержується та досліджується досить давно [109-111], тому, з огляду на сучасний розвиток наноматеріалознавства, вимагає модифікації та оптимізації з метою покращення функціональності та практичного застосування [112-115]. Оскільки вологочутливість такої кераміки визначається, насамперед, мікроструктурою зерен, міжзеренних границь та пор, то, підбираючи вихідні порошкові матеріали, одержані механічними, фізичними, хімічними або фізико-хімічними методами [104,116-122] та шляхом оптимізації температурно-часових режимів спікання, можна наноструктурно модифікувати таку вологочутливу кераміку.

У працях [123-126] показано, що для забезпечення вологочутливості алюмомагнієвої кераміки необхідно, щоб вона володіла розгалуженою поруватою структурою, що обмежує максимальну температуру спікання  $T_c$  до  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Не менш важливою є механічна міцність кераміки, що зумовлює мінімальну температуру спікання  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . У працях [122,127-134] показано, що модифікація кераміки необхідна, насамперед, для одержання матеріалу високою відкритою поруватістю та широким розподілом пор за розмірами для забезпечення її вологочутливості в



широкому діапазоні відносних вологостей завдяки ефективнішому протіканню процесів адсорбції та десорбції парів води.

Співвідношення між топологією поруватої структури кераміки  $MgO-Al_2O_3$  та її вологосорбційною здатністю вивчалися раніше [114,135], однак з огляду на можливості її наноструктурування та недостатньо вивчені процесами сорбції вологи на нанорівні, а також перспективам одержання об'ємного матеріалу у формі плівкових структур із покращенням функціональності для застосування в мініатюрних сенсорних системах, дослідження продовжені на модифікованих об'єктах.

#### **1.4.3. Модифікована температурно-чутлива кераміка та товстоплівкові структури на її основі**

Ще одним функціональним керамічним матеріалом, перспективним для сенсорних застосувань є кераміка у потрійних оксидних системах  $Cu - Co - Mn$ ,  $Cu - Ni - Mn$  та  $Ni - Co - Mn$  [136-138]. Така кераміка не володіє розвиненою структурою макро- та мезопор, однак модифікація цього матеріалу технологічними режимами приводить до трансформацій її внутрішньої нанопоруватості внаслідок виділення додаткових фаз на міжзеренних границях.

Відомо, що дрібнодисперсна електрокераміка широко використовується в електронній техніці для вимірювання і контролю температури, обмеження пускових струмів, контролю газових та рідинних потоків, тощо [139,140]. Вона має ряд суттєвих переваг перед монокристалічними матеріалами і інтенсивно досліджується відомими світовими електронними компаніями. В рамках системи  $Cu-Ni-Co-Mn$  було показано принципову можливість одержання ряду об'ємних терморезисторів, в т.ч. і температурних сенсорів [141].

Складні стехіометричні сполуки  $NiMn_2O_4$ ,  $CuMn_2O_4$  та  $MnCo_2O_4$  є найбільш придатними вихідними сполуками для одержання функціональної кераміки для практичного застосування. Суть цього підходу проілюстрована на рис. 1.24. Верхня діаграма представляє традиційний підхід до одержання кераміки з вихідних простих оксидів перехідних металів в рамках трьох потрійних систем. Проміжна діаграма

демонструє просторове утворення піраміди на основі цих трьох систем, в той час як нижня діаграма представляє один з можливих перерізів цієї піраміди, а саме переріз, обмежений однофазними Ni-, Cu- та Co-базованими шпінелоїдами стехіометричного складу (найважливіші склади для практичного застосування виділені трикутниками). Знаходячись в системі  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ - $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ - $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  та коректно витримуючи параметри технологічного процесу, можна одержати найбільш придатну кераміку для сенсорних застосувань [139].

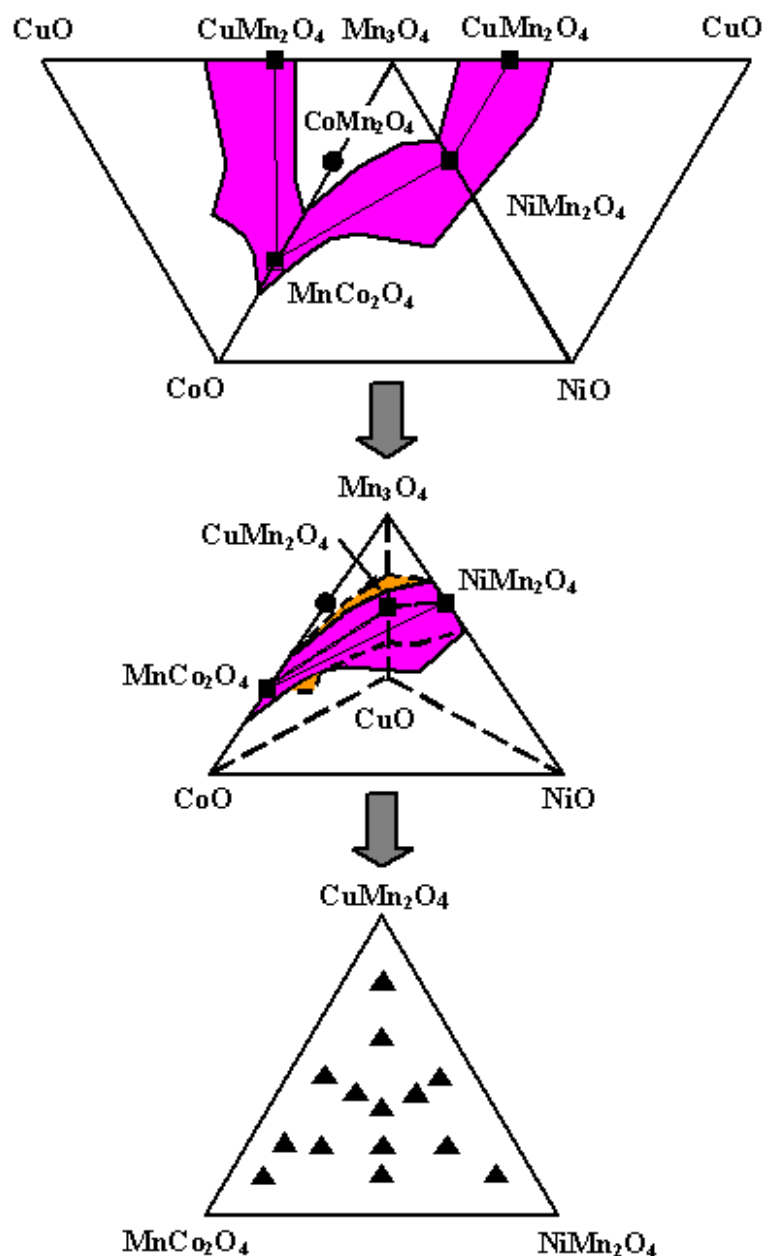


Рис. 1.24. Схематична діаграма, яка ілюструє підхід для відбору кераміки на основі змішаних манганітів перехідних металів з контрольованим терморезисторним ефектом [136].

Важливим моментом при використанні цих керамічних матеріалів є стабілізація їх параметрів в часі. В роботах [142,143] при дослідженні процесів мікроструктурних механізмів деградації в нікель-збагаченому складі  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  несподівано виявлено принципово новий ефект “пригнічення” деградації. Суть даного ефекту полягає в пригніченні деградаційних процесів в кераміці завдяки присутності додаткової оксидної фази (NiO-збагаченої), що виділяється внаслідок спікання кераміки. В значній мірі це видавалося парадоксальним, адже “ідеальні” однофазні зразки кераміки не володіли кращою стабільністю в порівнянні з багатофазними зразками, тоді як контрольовані виділення додаткової фази практично на порядок “пригнічували” розвиток термодеградаційних явищ старіння. Було встановлено, що походження ефекту пригнічення деградації пов’язане із стабілізацією катіонного розподілу в досліджуваних матеріалах на міжзеренних границях, які містять сліди іншої фази.

Проте, не зважаючи на представлений феноменологічний опис спостережуваного явища, його механізм та кількісні закономірності не були встановлені. Поряд з цим виділені на міжзеренних границях додаткові фази привели до трансформації внутрішнього вільного простору матеріалу, що неминуче спричинить модифікацію експлуатаційних параметрів кераміки. Тому вивчення процесів наноструктурування температурно-чутливої кераміки в системі  $\text{NiMn}_2\text{O}_4\text{-CuMn}_2\text{O}_4\text{-MnCo}_2\text{O}_4$  для її подальших сенсорних застосувань вимагало детального вивчення.

Наступною невирішеною проблемою в третьому тисячолітті постала необхідність трансформації об’ємних матеріалів в мініатюрні плівкові [144-146], у зв’язку з розробкою електроніки нового покоління, що використовує нанорозмірні ефекти твердотільних середовищ. Саме тому значно розширилася сфера досліджуваних матеріалів, а для досягнення бажаного результату використовуються все складніші багатокомпонентні сполуки.

Важливим завдання є вивчення закономірностей та механізмів наноструктурування в мініатюрних плівкових (зокрема, товстоплівкових) матеріалів, одержаних на основі функціональної температурно- та волого-чутливої

кераміки, в контексті збереження та покращення їх ефективного внутрішнього вільного простору.

Товстоплівкове виконання [147] змішаних манганітів в системі  $\text{NiMn}_2\text{O}_4\text{-CuMn}_2\text{O}_4\text{-MnCo}_2\text{O}_4$  має ряд суттєвих переваг перед іншими керамічними матеріалами: є можливість одержання багатошарових мультифункціональних товстоплівкових структур в комбінації з вологочутливими шарами для принципово нових приладних застосувань та використання шарів однакової структурно-хімічної природи.

Однією з важливих особливостей друкованих компонентів є їх топологія поверхні. У загальному, необхідні щільні плівки, що проявляють низьку макропоруватість для збільшення механічної стабільності пристрою, проте розвинену нанопоруватість. Низька поруватість необхідна для мінімізації дифузійних процесів між окремими шарами багатошарових з'єднань [148,149].

Попередні дослідження друкованих товстоплівкових терморезисторів на основі системи Ni-Mn-O показали недосконалу якість поверхні [147]. Було показано, що у випадку магнетронного та електронного напилення терморезисторних плівок, утворювалися щільні полікристалічні шари з надзвичайно малою пористістю при спіканні з аморфних фаз з розміром частинок  $\sim 1$  нм у щойно осадженому вигляді. Цей механізм не може бути застосованим при трафаретному друці, оскільки полікристали кераміки підібрані у відповідності до необхідних властивостей плівки. Плівка завжди буде проявляти властивості порошкових матеріалів, виготовлених для застосування у пасті, тобто розмір полікристалічних частинок буде становити  $\sim 0,5\text{-}1$  мкм. Іншою проблемою є видалення органічної зв'язки, яке породжує додаткову пористість у плівках. Навіть застосування рідинно-фазного спікання товстих плівок дещо зменшує, однак не ліквідує негативні процеси утворення пор в плівках, оскільки вище  $600^\circ\text{C}$  скло проявляє низьку в'язкість і капілярно взаємодіє з зернами.

Таким чином, вивчення поруватої структури в товстоплівкових структурах, одержаних на основі кераміки, особливо температурно-чутливої, вимагає додаткового вивчення з метою контролю та модифікації пороутворення в ній.

## 1.5. Закономірності трансформації внутрішнього вільного простору в скло-керамічних твердих тілах

Основною відмінною рисою, яка об'єднує такі функціональні неупорядковані матеріали як халькогенідні стекла системи Ge-Ga-Se, скло-керамічні слави Ge-Ga-S-CsCl, а також волого-чутливу кераміку MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та температурно-чутливу кераміку системи NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в об'ємному та товстоплівковому виконанні є наноструктурування їх внутрішнього вільного простору під дією (1) термоіндукованих зовнішніх впливів; (2) кристалізації; (3) модифікацій шляхом введення додаткових компонентів у вихідну матрицю; (4) структурним трансформаціям при оптимізації технологічних режимів [150]. Не менш важливим є вивчення нанопустот, створених самими додатковими фазами, так званими «гостями» вихідних матриць.

В рамках розглянутих зовнішніх впливів можливий широкий спектр трансформацій або еволюції внутрішнього вільного простору скла та кераміки на нанорівні на прикладі двох-трьох пустот (рис. 1.25 – рис. 1.27).

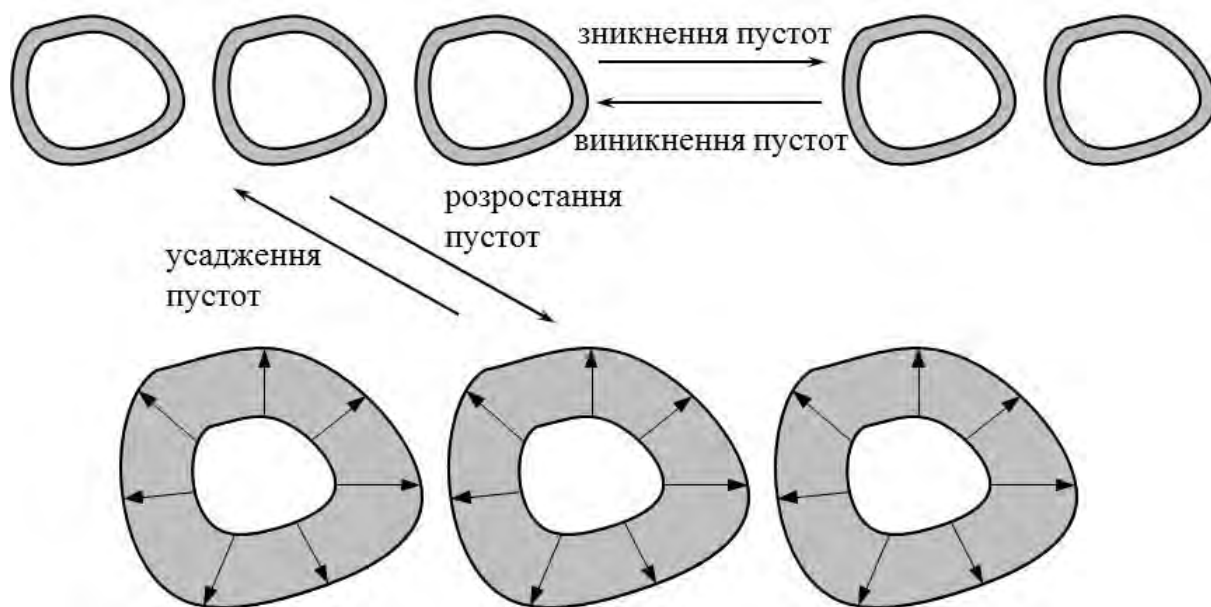


Рис. 1.25. Схематичне зображення процесів зникнення/виникнення та розростання/усадження пустот у внутрішній структурі скло-керамічних твердих тіл.

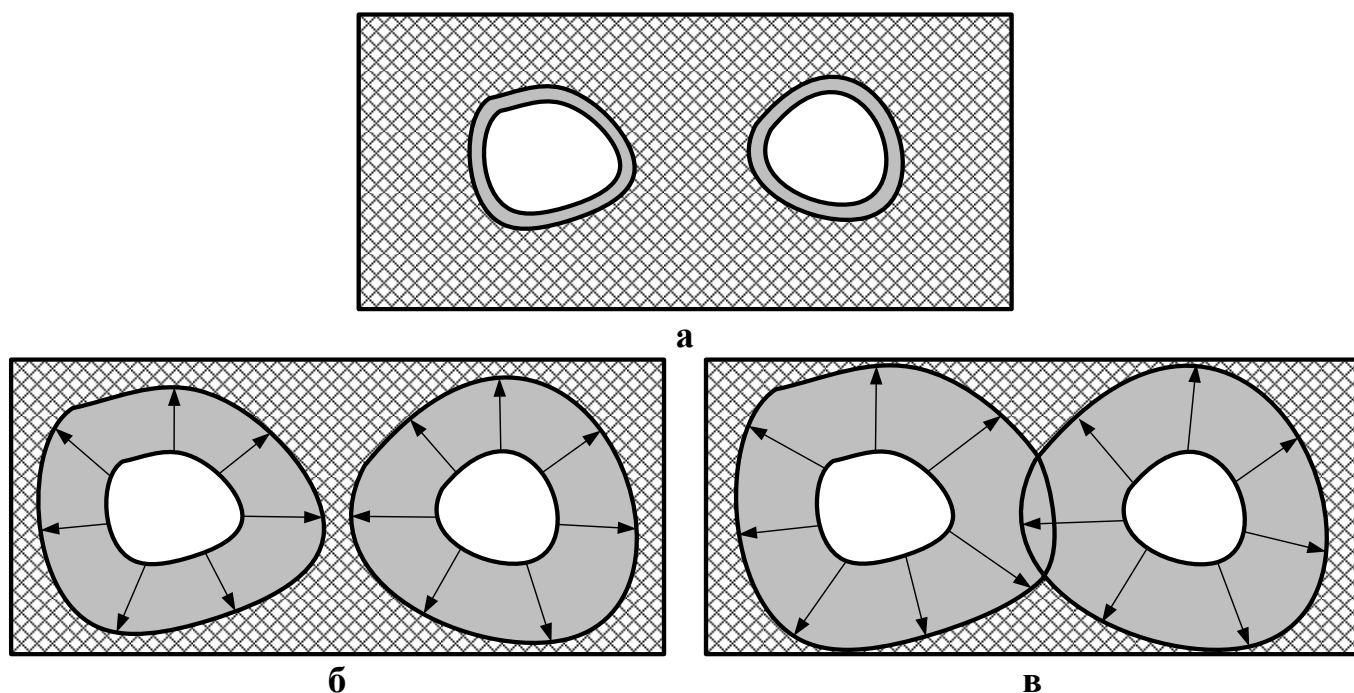


Рис. 1.26. Схематичне зображення розширення пустот з їх подальшим об'єднанням:

(а) – вихідні пустоти; (б) – розростання об'єму пустоти;

(в) – перекриття розширених пустот.

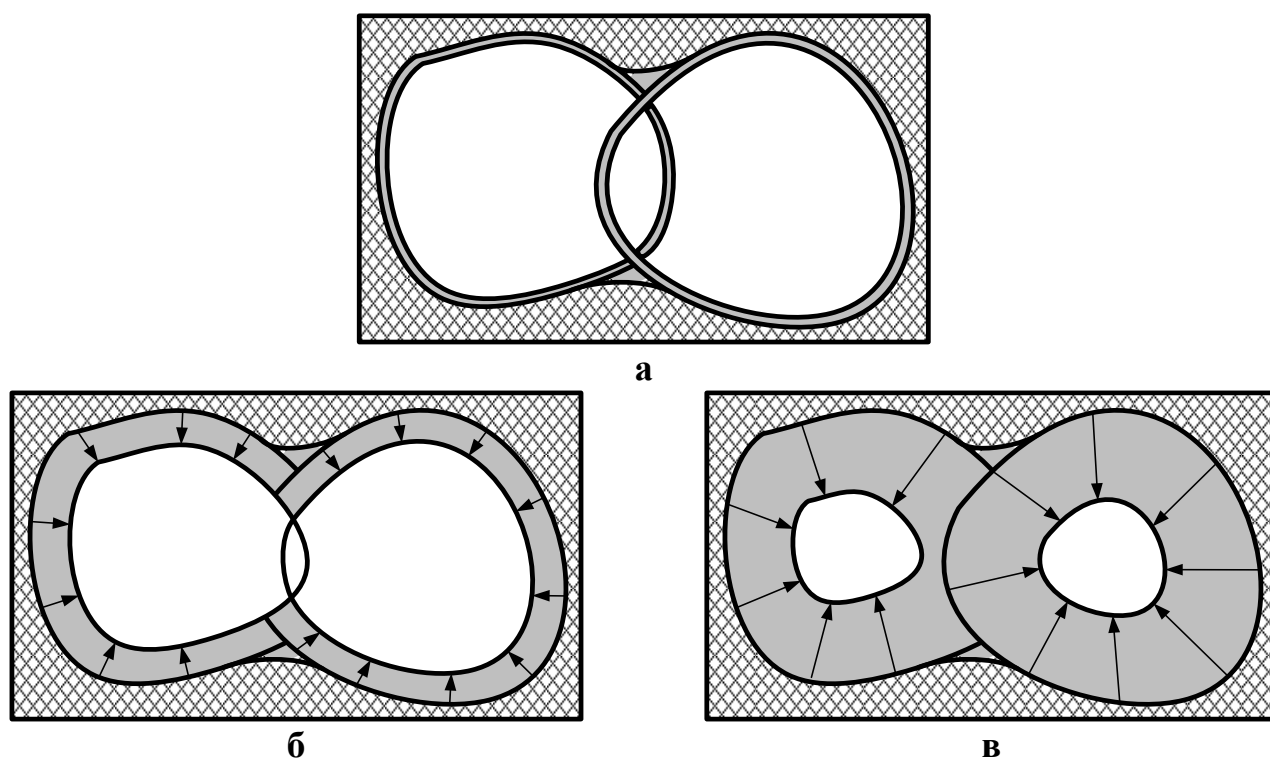


Рис. 1.27. Схематичне зображення стиснення пустот з їх подальшим дробленням: (а) – вихідні пустоти; (б) – зменшення об'єму пустот;

(в) – зменшення об'єму пустот з їх подальшим дробленням.

Для оцінки структурних (атомних та атомно-дефіцитних або пустотних) особливостей скло-керамічних матеріалів, та можливих процесів, які відбуваються в них на різних рівнях, застосовуються різноманітні методи структурних досліджень (рис. 1.28).

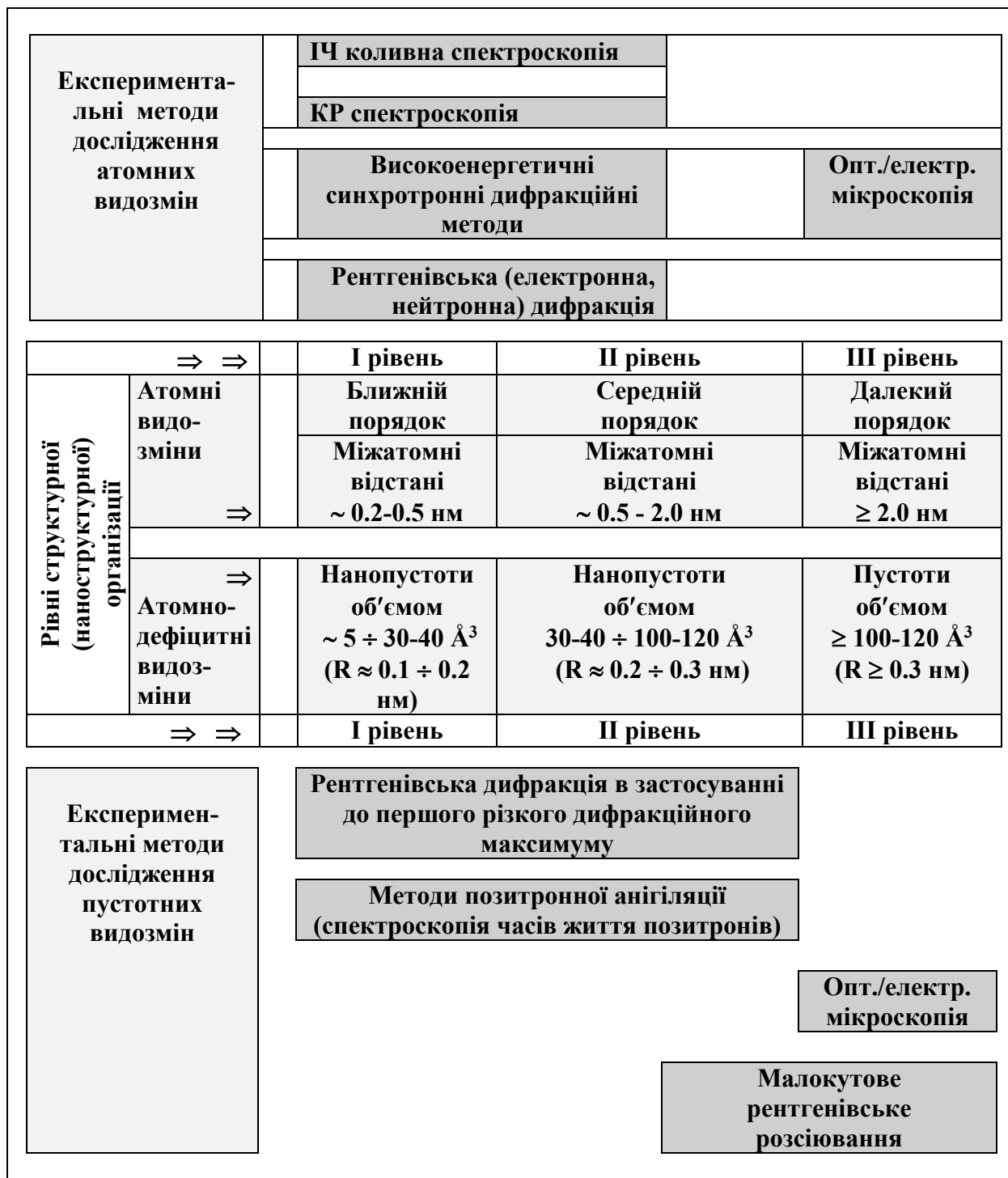


Рис. 1.28. Рівні наноструктурного впорядкування

та відповідні експериментальні методи дослідження атомних та атомно-дефіцитних видозмін скло-керамічних твердих тілах.

Найпоширенішими методами визначення розподілу пор за розміром в матеріалах з розгалуженою поруватою структурою, таких як кераміка, є порозиметричні методи. Однак для одержання повної інформації про особливості структури керамічного матеріалу, в тому числі специфіку її зерен та міжзеренних границь, необхідні детальні дослідження, які неможливо реалізувати з використанням лише традиційних методів. Крім цього, порозиметричні методи обмежені у використанні, вони дають інформацію по нанопори розмірами більше 2 нм [151,152]. Тому вивчати процеси наноструктурування вільного простору в функціональній кераміці на нанорівні менше цього значення традиційними техніками неможливе.

Щодо склуватих матеріалів, то тут виникають додаткові методологічні труднощі через відсутність відповідних аналітичних підходів для аналізу результатів. Крім цього, доводиться констатувати однокісність розвинутих структурних підходів, які враховують лише суттєвість прямих міжатомних кореляцій. В кращому випадку, інформація про атомно-дефіцитні чи пустотні видозміни та їх взаємні кореляції сприймається відірвано від особливостей атомного впорядкування склуватих матриць.

Для адекватного опису властивостей та процесів в функціональних склуватих та керамічних матеріалах необхідне більш глибоке розуміння їх структурних особливостей. Недостатня інформативність традиційних методів дослідження вимагає використання альтернативних, до числа яких, зокрема, належить позитронна анігіляційна спектроскопія – один з найчутливіших методів для діагностики внутрішніх нанорозмірних пустот в твердих тілах незалежно від специфіки їхньої кристалографічної структури [153,154]. З допомогою цього методу вдається одержати інформацію про нанопустоти розмірами менше 2 нм (рис. 1.29).

З метою цілеспрямованої модифікації склуватих та керамічних матеріалів необхідно досконало вивчити їх пустотну структуру для подальшої оптимізації, наприклад, забезпечення необхідної кількості внутрішніх пустот (нанопор) для їх заповнення нанодисперсними частинками інших матеріалів, або ж одержання



об'ємного матеріалу у формі плівкового із збереженими наноструктурними властивостями для мініатюрних приладних застосувань.

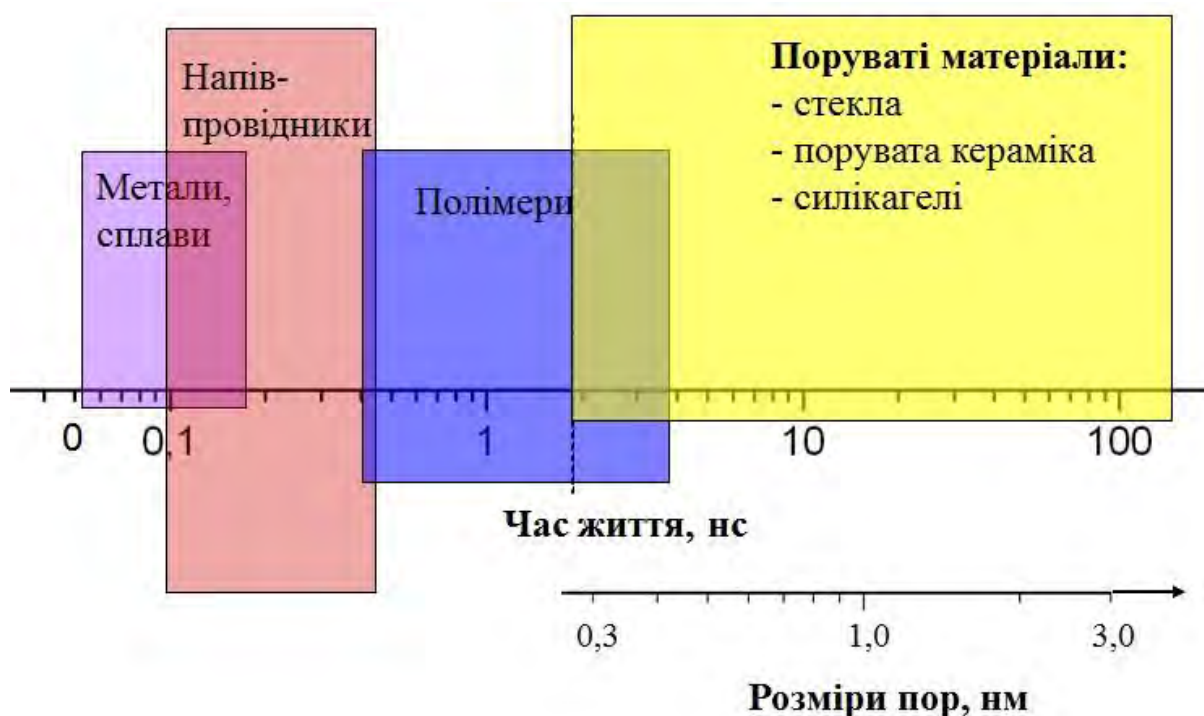


Рис. 1.29. Области застосування альтернативного методу позитронної анігіляційної спектроскопії для вивчення внутрішнього вільного простору твердих тіл.

Застосування цього методу у випадку скло-керамічних матеріалів також вимагає розвитку та модифікації моделей опису анігіляційних процесів. Для розвитку феноменологічної моделі позитронної анігіляції було зроблено декілька спроб, однак врахувати всі канали анігіляції позитронів так і не вдалося через часткове обмеження експериментальної методики та ускладнення в інтерпретації одержаних результатів.

Таким чином, вирішення актуальної проблеми – досконале вивчення закономірностей та механізмів *наноструктурування* внутрішнього вільного простору у функціональних скло-керамічних матеріалах електронної техніки, зумовлених їх технологічною модифікацією та впливом зовнішніх факторів може бути успішно реалізовано лише при умові використання комплексу

високоєфективних традиційних та експериментальних методів структурних досліджень.

## 1.6. Висновки до розділу 1

1. Відзначено, що на сучасного етапі розвитку нанотехнологій та наноматеріалів, існує ціла низка середовищ з розвиненою пустотною структурою на всіх рівнях структурної організації. Такі поруваті матеріали (наприклад, полімери, цеоліти, порувате скла) є сприятливими для модифікації їх функціональних властивостей шляхом заповнення вільного простору додатковими матеріалами (компонентами) або наночастинками, які здатні взаємодіяти не лише між собою, але й з вихідним композитом в рамках підходу «господар-гість». Однак вивчення поруватої структури скло-керамічних твердих тіл на нанорівні, а також дослідження взаємодії нанопоруватих матеріалів в межах одного об'єкта часто залишається поза увагою науковців через обмеженість застосування традиційних методів діагностики, а також труднощі в інтерпретації результатів, одержаними альтернативними підходами.

2. Представлено особливості організації атомно- та атомно-дефіцитного простору в – сіткових халькогенідних стеклах, де вже проведені значні роботи щодо вивчення особливостей наноструктурування їх вільного простору. Однак сучасна халькогенідна ІЧ фотоніка та оптична сенсорна електроніка вимагає модифікації цих матеріалів технологічними та після-технологічними впливами для забезпечення максимальної функціональності в широкому спектральному діапазоні. Показано, що такі перетворення проводяться, в основному, шляхом модифікації стекел додаванням компонентів (зокрема, галогенідів, рідкоземельних йонів, тощо), які призводять до порушення їх сітковості, але розширення функціональності. Все це приводить не лише до трансформації атомної підсистеми склуватих середовищ, але й до значних перетворень в атомно-дефіцитній підсистемі матеріалу, яка не лише взаємодіє одна з одною, але й впливає на властивості модифікованого матеріалу.

3. Показано, що модифіковані халькогенідні стекла Ge-Ga-Se/S-CsCl поряд з позитивним розширенням функціональності, втрачають механічну стійкість. Тому

такі матеріали необхідно піддавати зовнішнім термічним впливам або контрольованим процесам кристалізації (перетворювати скло в скло-кераміку). Розглянуто технологічні підходи до процесів керамізації в халькогенідно-халькогалогенідних стеклах, які еволюціонують до складної системи з трансформованим внутрішнім вільним простором.

4. Представлено різні способи технологічної модифікації керамічних середовищ з метою одержання матеріалу з контрольованою поруватою структурою на заданому рівні. Показано, що кераміка є найбільш прийнятним матеріалом для функціонального застосування в сенсорній електроніці з точки зору одержання та модифікації. Волого-чутлива кераміка  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  з розвиненою структурою зерен, міжзеренних границь та розгалуженою структурою пор вимагає модифікації з метою покращення властивостей та можливості одержання на її основі товстоплівкових структур для мініатюрних приладних застосувань. Показано, що відкритими порами кераміки дифундує адсорбована поверхнею волога. Взаємодія сорбуючої поверхні кераміки з молекулами водяної пари, що відображаються в процесах хімічної та фізичної сорбції, а також капілярної конденсації, відбувається за механізмом стрибкового перенесення носіїв електричного заряду протонами. Останні процеси відбуваються у нанопорах, вони вимагають ґрунтовних вивчень не лише з позиції наноструктурування, але й взаємодії двох середовищ за принципом «господар-гість».

5. Розглянуто структурні особливості температурно-чутливої кераміки в системі оксидів перехідних металів  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  та  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  – відомого матеріалу для сенсорних застосувань. Порувата структура цього матеріалу розвинена лише на мікрорівні, однак модифікація властивостей привела до фазових перетворень, що модифікують міжзеренні границі та нанопустоти. Важливою задачею для подальших приладних застосувань цієї кераміки (в комбінації з волого-чутливою керамікою  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ) є її одержання у формі мультифункціональних товстоплівкових структур із оптимальним розподілом внутрішнього вільного простору.

6. Основною рисою, яка об'єднує такі функціональні середовища, як халькогенідно-халькогалогенідні стекла та волого- і температурно-чутливу кераміку в різних виконання, є неупорядкованість їх структури та невивченість закономірностей та механізмів наноструктурування внутрішнього вільного простору на нанорівні, а також взаємозв'язку та співвідношення між атомними (або фазовими) та пустотними підсистемами, яка і визначатиме їх функціональність. Незважаючи на наявність значної кількості сучасних експериментальних методів структурних досліджень, проблеми вивчення процесів наноструктурування вільного об'єму залишилися невирішеними через обмеженість традиційних підходів. З цією метою необхідним є залучення альтернативних методів дослідження пустот, однак і в даному випадку вони часто відкидаються через труднощі в інтерпретації одержаних результатів, оскільки вимагають розвитку відповідних моделей. До таких методик належить техніка позитронної анігіляційної спектроскопії – метод для вивчення пустотних неоднорідностей в твердих тілах незалежно від способу їх структурної організації. Однак застосування цього підходу вимагає адекватного розвитку та модифікації існуючих моделей і алгоритмів позитрон-позитронієвої анігіляції, яка і описує процеси наноструктурування внутрішнього простору в модифікованих матрицях.

Тому для вирішення цієї проблеми необхідно встановити закономірності та механізми контрольованого наноструктурування внутрішнього вільного простору в скло-керамічних твердих тілах для побудови стабільних та надійних сенсорних елементів та компонентів. Для одержання цілісної картини та глибокого розуміння необхідний комплексний підхід, який би охоплював як традиційні так і альтернативні методи позитронної анігіляційної спектроскопії, які останнім часом почали активно розвиватися і як порозиметричні.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДОЛОГІЯ СТРУКТУРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ВНУТРІШНЬОГО ВІЛЬНОГО ПРОСТОРУ В ФУНКЦІОНАЛЬНИХ СКЛО-КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛАХ

Як зазначалося в розділі 1, для одержання цілісної картини про особливості внутрішньо-об'ємного наноструктурування в твердих тілах, таких як скло-кераміка, необхідне використання комплексного підходу з використанням як традиційних, так і альтернативних експериментальних методик. Традиційні засоби структурно-хімічної та топологічної характеристики, детально описані в роботах [156-159] та використовуються з метою одержання інформації про фазовий склад, особливості мікроструктури, поруватості, топології поверхні, тощо.

#### **2.1. Вивчення структурно-хімічних та топологічних особливостей скло-кераміки традиційними методами**

В даній роботі фазовий склад скла та кераміки в об'ємному та товстоплівковому виконанні досліджені з використанням традиційної порошкової рентгенівської дифрактометрії (РД) з використанням автоматичного дифрактометра HZG-4a (випромінювання  $\text{Cu } K\alpha$ ). Одержані результати аналізували методом апроксимації рентгенівських рефлексів функцією псевдо-Войт. За експериментальними даними та структурними моделями з уточненням нульового значення  $\theta$  дифрактометра проводився розрахунок теоретичних інтенсивностей, уточнення параметрів комірки та кристалічної структури фаз методом Рітвельда (Rietveld) з програми FULLPROF.2k [160] пакету програм WinPLOTR [161]. Кількісний аналіз фазового складу проводився з використанням уточнення Рітвельда, відповідно до методу, запропонованого Хіллом (Hill) та Говардом (Howard) [161]. Похибка визначення фазового складу методом РДМ відповідно до даних, одержаних програмою WinPLOTR, становила соті долі процента.

Розподіл пор за розмірами в температурно- та волого-чутливій кераміці досліджувався методом Нг-порозиметрії, використовуючи Нг-поромір POROSIMETR 4000 (CARLO ERBA STRUMENTAZIONE).

Попередньо зважені та поміщені в дилатометр зразки заповнювались Hg з допомогою пороміра PASCAL 140, який працює на ділянці малих тисків (до 400 кПа) та заповнює лише макро- та мезопори розміром не менше 50 нм. Після цього наповнений Hg дилатометр зі зразком зважувався та поміщувався в Hg-поромір POROSIMETR 4000, який працює на великій ділянці тисків, починаючи від атмосферного та закінчуючи тиском 4000 бар. Розподіл пор за розміром на ділянці від 2 нм до 900 нм для досліджуваних зразків кераміки одержувався з допомогою програми MILES 200.

Дослідження мікроструктури кераміки та товстоплівкових структур з метою візуального спостереження форми та розмірів зерен, пор, проводилися методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) на зломі досліджуваних зразків з використанням мікроскопів, зокрема, LEO 982 оснащеного системою Oxford ISIS) при різних збільшеннях.

Морфологія поверхні закристалізованих стекол досліджувалася мікроскопом REMMA-102-02 (SELMI, Україна). Поверхня стекол сканувалася електронним пучком енергією 15 кВ та 20 кВ діаметром 5 мкм. Для попередження зарядження стекол під час дослідженням методи СЕМ, їх поверхня покривалася тонкою плівкою графіту, прозорою для електронного пучка. Крім цього, морфологія поверхні стекол вивчалася з використанням атомно-силового мікроскопа (АСМ) Solver P47-PRO, одержане зображення аналізувалося програмою NT-MDT.

Топологія поверхні товстих плівок на основі кераміки вивчалася з використання 3D-профілографа Rodenstock RM600 (Німеччина).

## **2.2. Методологічні можливості методів позитронної анігіляційної спектроскопії для вивчення наноструктурування вільного простору**

Основними методами для дослідження особливостей наноструктурування внутрішнього вільного простору в скло-керамічних матеріалах, а також вивчення ефектів впливу модифікаторів на трансформацію об'єктів нанопустоти керамічних чи склуватих матриць, використано альтернативні методи позитронної анігіляційної спектроскопії (ПАС) у варіанті часів життя анігіляційних позитронів (ЧЖАП) [153],

та доплерівського розширення анігіляційної лінії (ДРАЛ) [162]. Відомо, що дані методи є одними з найбільш ефективних для визначення розмірів нанооб'єктів (вакансій, вакансійних кластерів), вільних пустот, пор. Розглянемо явище анігіляції позитронів та особливості застосування методів позитронної анігіляції до скла то скло-кераміки.

### 2.2.1. Теорія позитронної анігіляції

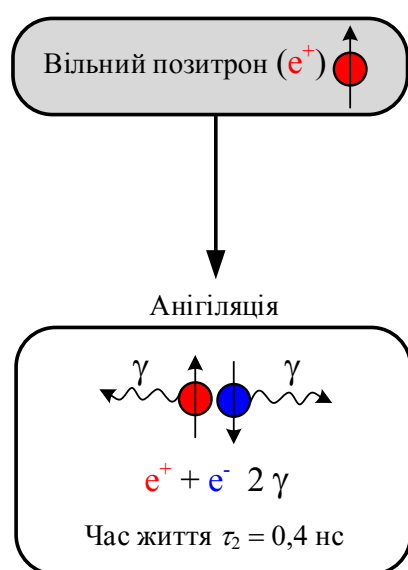


Рис. 2.1. Схематичне представлення позитрон-позитронної анігіляції.

Позитрон при зіткненні з електроном анігілює, цей процес супроводжується випусканням одного, двох або більше  $\gamma$ -квантів [163]. Однофотонна анігіляція електрон-позитронної пари можлива лише при наявності третього тіла (ядра, електронів). При анігіляції вільних позитрона та електрона з'являється як мінімум два  $\gamma$ -кванти (рис. 2.1). При  $2\gamma$ -анігіляції обидва  $\gamma$ -кванти розлітаються в протилежних напрямках з однаковою енергією 0,511 MeV, тоді як при  $3\gamma$ -анігіляції, вони мають неперервний розподіл за

енергіями від 0 MeV до 0,511 MeV.

В багатьох речовинах процес анігіляції позитронів протікає через зв'язаний стан позитронів з електронами, атомами, молекулами та різними дефектами [153,163-166]. У працях [153,164] зазначалося, що можливість виникнення зв'язаного стану позитрон-електрона була постульована Моноховичем ще в 1934 р., а найпростішу зв'язану двочастинкову систему електронно-позитронної пари в 1945 р. Руарк [163,164] запропонував назвати позитроній  $Ps$  (хімічний символ –  $Ps$  – з'явився в роботі Мак Гервея та де Бенедетти).

Оскільки позитроній  $Ps$  є повним структурним аналогом атома гідрогену, то рівняння Шредінгера, а також такі характеристики  $Ps$  як енергія зв'язку, радіус та ін.

добре описуються в межах простої теорії Бора – із заміною приведеної маси  $M_H \approx m$  на  $M_{Ps} \approx \frac{m}{2}$  [137, 140]. Відповідно, енергія зв'язку атома  $Ps$  в основному стані ( $n=1$ ) вдвічі менша ( $E_{Ps} = 6,8$  еВ), а борівський радіус орбіти ( $a_{Ps} = 1,06$  Å) вдвічі більший, ніж в атома гідрогену [153,154,163-167].

В залежності від взаємної орієнтації спінів позитрона та електрона, розрізняють два основні стани атома  $Ps$ : синглетний стан (пара-позитроній  $p-Ps$ ) з антипаралельними спінами та триплетний стан (орто-позитроній  $o-Ps$ ) з паралельними спінами. Для  $o-Ps$  можливі три підстани з магнітними квантовими числами  $m$ : +1, 0, -1; для  $p-Ps$   $m=0$ . Тому при утворенні  $Ps$  в 75 % випадків виникає  $o-Ps$  та в 25 % –  $p-Ps$  [153,169-172]. Різниця енергій між цими спіновими станами становить  $8,4 \cdot 10^{-4}$  еВ [165]. Синглетний  $p-Ps$  розпадається на два  $\gamma$ -кванти з характерними часами життя в вакуумі 124 пс [163,165,170], а триплетний  $o-Ps$  – на три  $\gamma$ -кванти з часами життя 140-142 нс [153,171-173]. Схематичне представлення анігіляції позитронію  $Ps$  зображено на рис. 2.2.

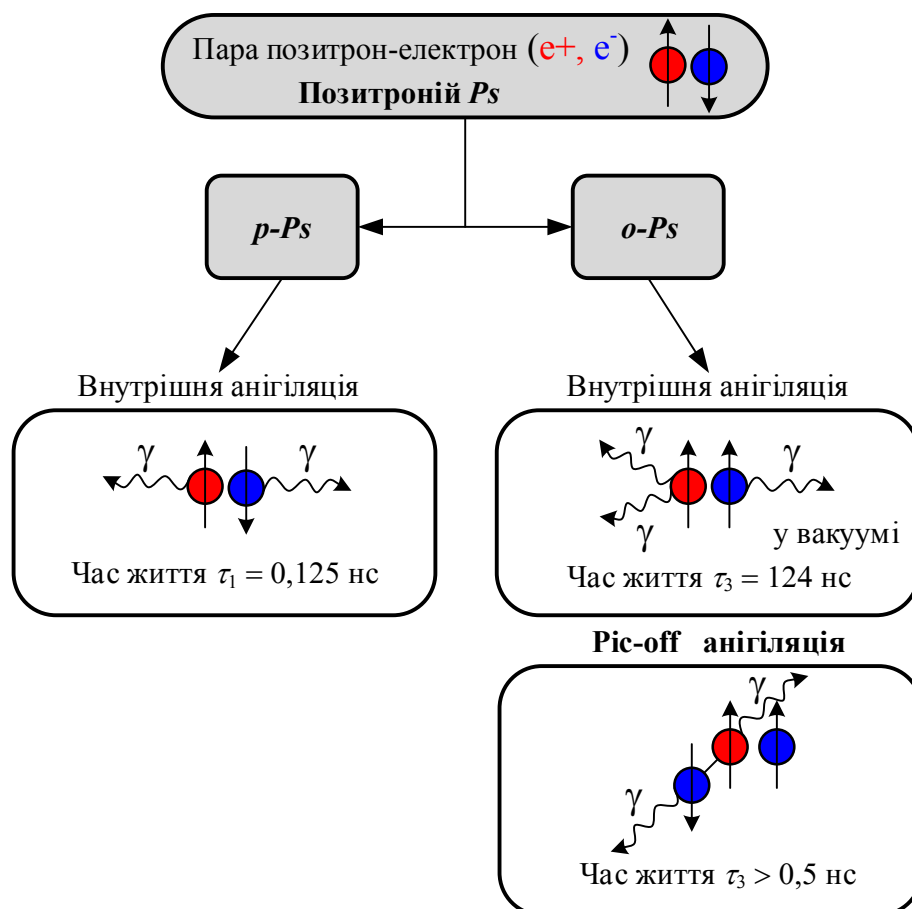


Рис. 2.2. Схематичне представлення 2- та 3-квантової анігіляції позитронію  $Ps$ .



Щільність хвильової функції електронів на ділянці розміщення позитрона в багатоелектронних системах співмірна із значенням для  $Ps$ , а інколи й перевищує його. Чверть електронів володіє антипаралельними до  $Ps$  спінами. Анігіляція  $o$ - $Ps$  з такими електронами зменшує його час життя до 0,5–10 нс. Такий процес одержав назву “pick-off” анігіляції  $o$ - $Ps$  [153,168-174] або анігіляції на так званих “чужих” електронах в момент співударянь [163].

В 1960 р. Брандтом була запропонована модель “pick-off” анігіляції у вільному об’ємі полімерів. Як зазначалося в [169], дана модель була модифікована в 1971 р. Тао, а в 1982 р. – Ельдрупом, звідки й отримала назву моделі Тао-Ельдрупа (Тао-Eldrup). Вона успішно використовується для визначення за часом життя  $o$ - $Ps$  розміру вільного об’єму та розмірів пор (радіусом менше 1-2 нм) в стеклах, кераміці та полімерах [167,172]. Для утворення  $Ps$  в твердих тілах повинні виконуватися дві умови: геометричний діаметр пороти (пори), де захоплюється  $Ps$ , не повинен перевищувати 1,941 Å та повинна бути низька електронна щільність для запобігання анігіляції позитрон-електронної пари [174-178]. Схематичне представлення “pick-off” анігіляції  $Ps$  у внутрішній структурі твердих тіл зображено на рис. 2.3.

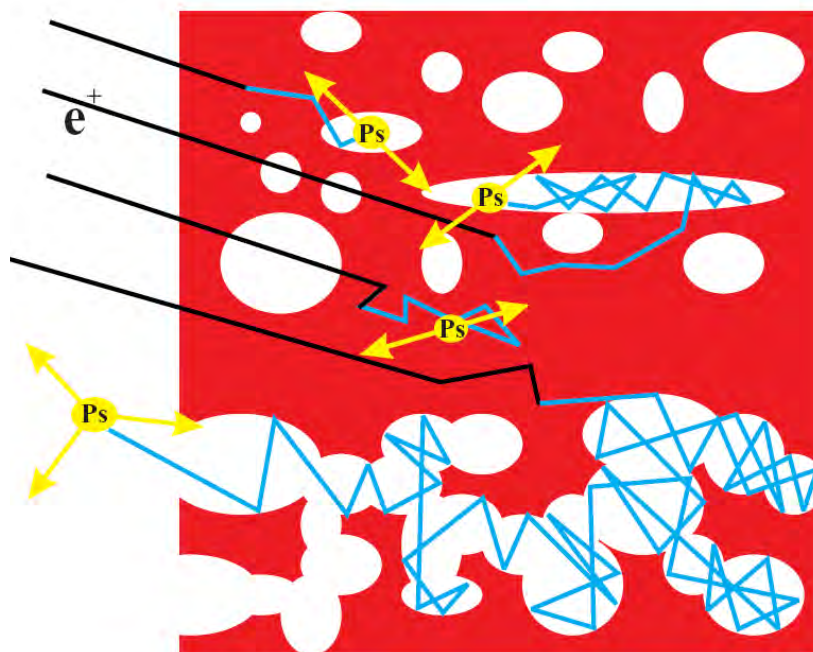


Рис. 2.3. Схематичне представлення “pick-off” анігіляції  $Ps$  в структурі скло-керамічного матеріалу.

Сьогодні найпоширенішими експериментальними методами спостереження анігіляції позитронів в речовинах є вимірювання часів життя позитронів, спостереження кутової кореляції анігіляційних  $\gamma$ -квантів, визначення швидкості  $3\gamma$ -анігіляції позитронів, а також вимірювання енергетичного спектра анігіляційного випромінювання, співвідношення вимірювання часів життя позитронів та кутової кореляції анігіляційних  $\gamma$ -квантів (комбінований метод), тощо [153,164]. Для дослідження дефектів, топології внутрішніх нанопустот та процесів внутрішнього наноструктурування в твердих тілах [179-180], зокрема, в склі та кераміці, використовується методи анігіляції часів життя позитронів, які полягають у вимірюванні часових параметрів спектрів.

### 2.2.2. Методи позитронної анігіляційної спектроскопії

В традиційній техніці ПАС використовуються пучки моноенергетичних швидких позитронів, які утворюються при реакції  $\beta^+$ -розпаду радіоактивних ізотопів  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{64}\text{Cu}$  та ін. [153,154,166]. Однак, як джерело позитронів найчастіше використовується ізотоп  $^{22}\text{Na}$ , де майже 90 % радіоактивних ізотопів розпадаються при емісії на позитрон та нейтрино з переходом до збудженого стану  $^{22}\text{Ne}$  [154]. Цей процес закінчується випромінюванням одного  $\gamma$ -кванта з енергією 1,27 МеВ. Ймовірність інших процесів захоплення позитрону, а також перехід до стану  $^{22}\text{Ne}$ , є досить низькими.

Оскільки повна тривалість реакції  $\beta^+$ -розпаду становить  $\sim 3,7$  пс, то можна вважати, що  $\gamma$ -кванти з енергією 1,27 МеВ випромінюються одночасно з позитронами, тобто можуть бути використані як стартові сигнали в наступних вимірюваннях. Пронизуючи об'єм зразка, позитрони швидко термалізуються, втрачають енергію до рівня теплової енергії. Нарешті, вони захоплюються пастками (рис. 2.4), причому в результаті цього процесу випромінюється два  $\gamma$ -кванти з енергією 0,511 МеВ [181,182].

В такий спосіб формується елементарна подія анігіляції позитронів, яка проявляється у формі трансформації маси та енергії електронно-позитронної пари. Сумарна тривалість цієї події або, іншими словами, час життя позитрона

експериментально визначається як різниця між сигналами  $\gamma$ -квантів з енергіями 1,27 MeV та 0,511 MeV в межах однієї і тієї ж реакції  $\beta^+$ -розпаду [182].

Позитрони, в основному, захоплюються вакансіями, вакансійними кластерами, преципітатами, дефектами, які формуються на межах зерен та дрібними нанопустотами (рис. 2.5). В пустотах більшого розміру відбувається розпад атомів *o-Pos*, здебільшого, через так званий процес “pick-off” [153,183,184].

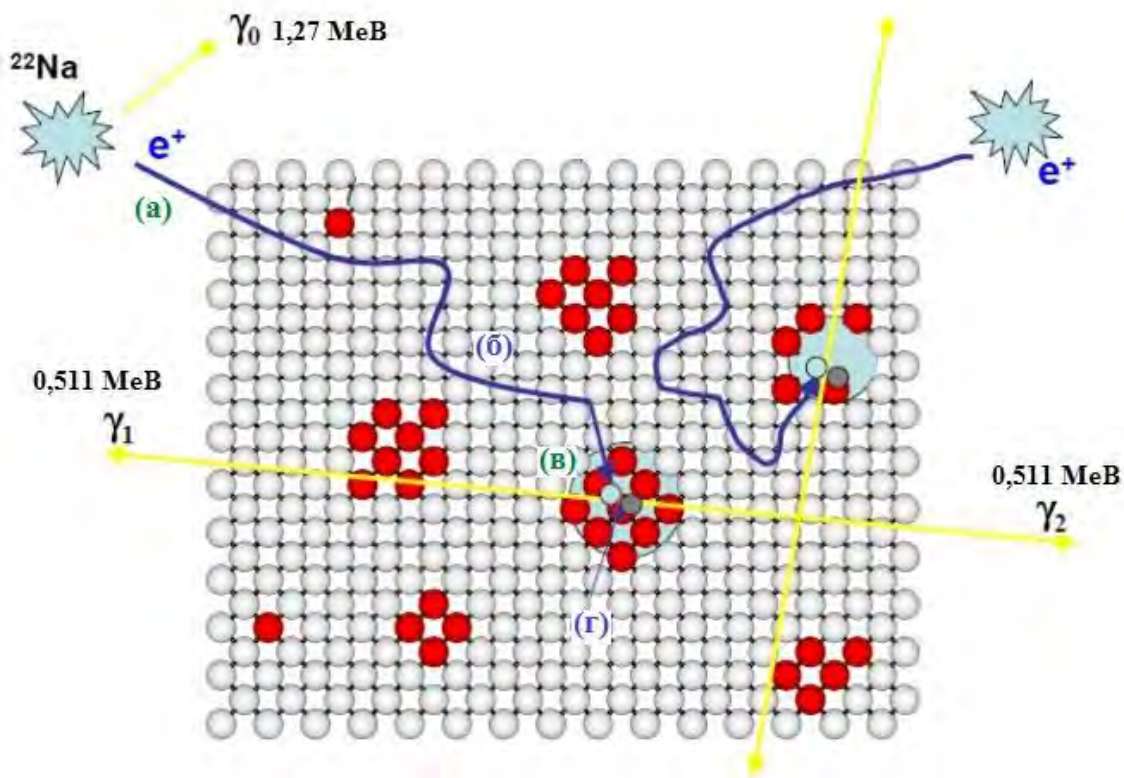


Рис. 2.4. Процеси впровадження, термалізації, дифузії, захоплення та анігіляції позитрона в структурі матеріалу.

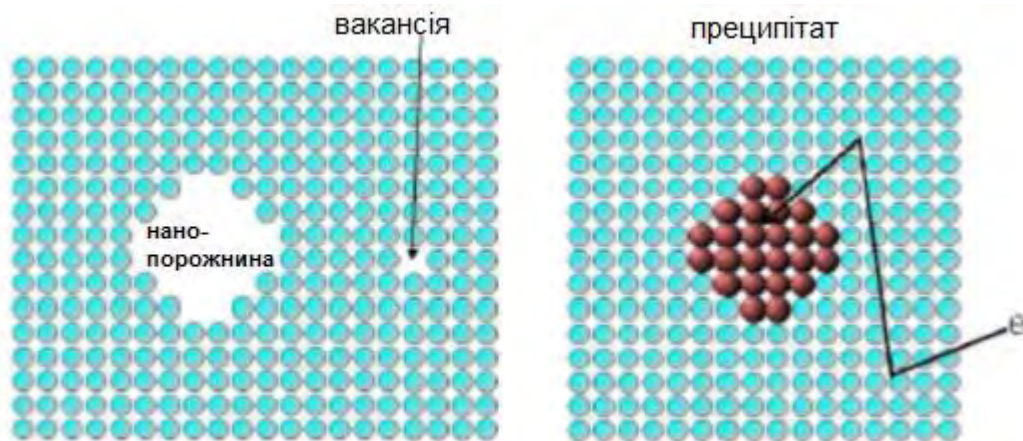


Рис. 2.5. Схематична ілюстрація структурних неоднорідностей, яким захоплюються позитрони.

Щодо експериментальних можливостей анігіляції часів життя позитронів, яка дозволяє визначити як електронну структуру кристалів, так і різні неоднорідності в твердих тілах та поруватих системах (до 100 нм), а також вільні об'єми до 1 нм<sup>3</sup>, вона охоплює три основні методи (рис. 2.6): спектроскопію часів життя позитронів (ЧЖАП), кутову кореляцію анігіляційного випромінювання (ККАВ) та доплерівське розширення анігіляційної лінії (ДРАЛ) з енергією 0,511 МеВ [153,185-187]. Методи ЧЖАП та ДРАЛ дають інформацію про розподіл імпульсів електронів, про хімічний стан середовища, яке оточує наноб'єкти, в місці анігіляції.

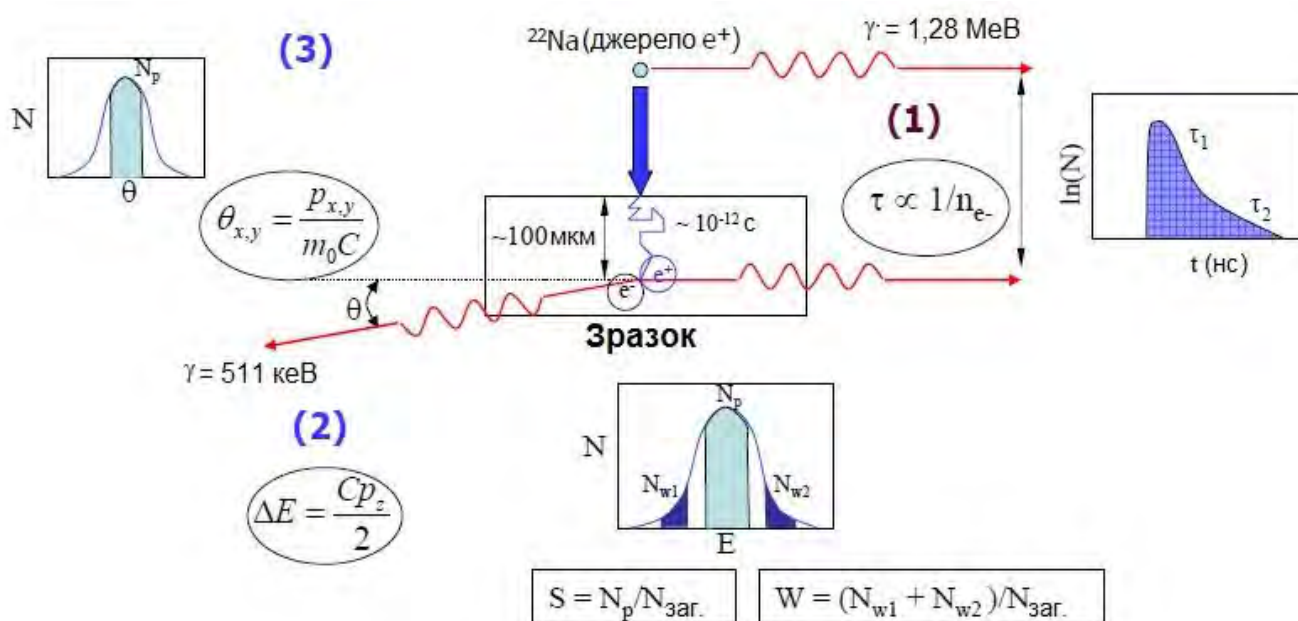


Рис. 2.6. Техніки позитронної анігіляції: спектроскопія часів життя позитронів ЧЖАП (1), доплерівське розширення анігіляційної лінії ДРАЛ (2) та кутова кореляція анігіляційного випромінювання (ККАВ).

Крім цього, існує дві групи методів ПАС. В першій групі використовуються повільні позитрони, які дозволяють досліджувати приповерхневі шари на незначних глибинах. В другій групі використовуються швидкі позитрони (рис. 2.7), які проникають в досліджувані об'єкти на глибину  $\geq 50 \text{ мкм}$  та дають інформацію про тип, концентрацію та розподіл дефектів і нанопустот у всьому об'ємі твердого тіла [164,165]. Саме метод швидких електронів був застосований в даній роботі для



аналізу особливостей наноструктурування в твердих тілах на прикладі стекло, скло-кераміки, кераміки та товстоплівкових структур на її основі.

Як зазначалося вище, найпоширенішими методами анігіляційної спектроскопії для вивчення дефектів та внутрішнього вільнооб'ємного простору в матеріалах є ЧЖАП та ДРАЛ. Розглянемо особливості застосування цих експериментальних методик для дослідження скло-керамічних твердих тіл.

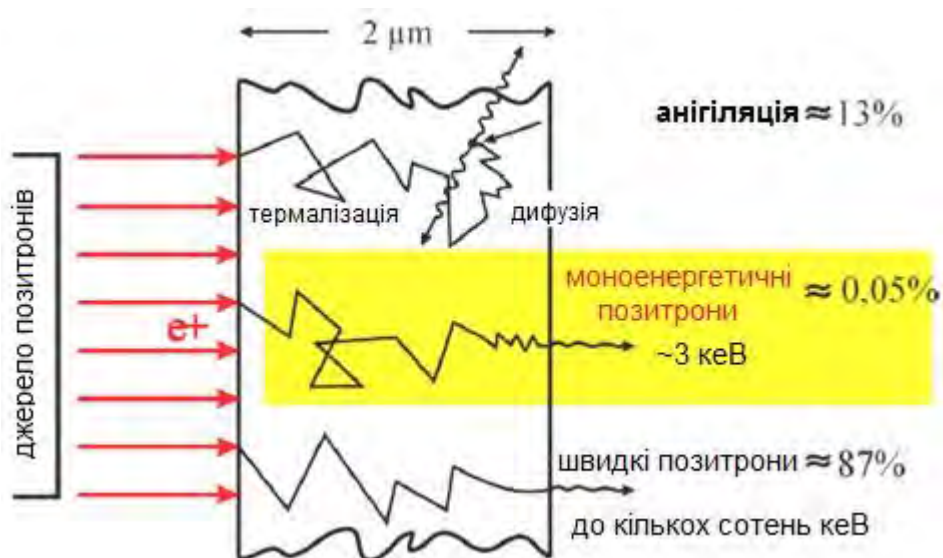


Рис. 2.7. Анігіляція швидких позитронів в твердотільних середовищах [153].

### 2.3. Експериментальна техніка часів життя анігіляційних позитронів

Дослідження зразків ХС  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , халькогенідно-халькогалогенідної скло-кераміки  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ , температурно-чутливої кераміки на основі  $\text{NiMn}_2\text{O}_4\text{-CuMn}_2\text{O}_4\text{-MnCo}_2\text{O}_4$ , волого-чутливої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , а також товстоплівкових структур  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$  методом ЧЖАП проводилося з використанням спектрометра ORTEC [154,188] (повна ширина на половині максимуму становила 0,27 нс, роздільність 230 пс) при температурі 22 °С та відносній вологості 35 %. Два ідентичні досліджувані зразки розміщувалися з обох сторін від джерела позитронів (ізоп  $^{22}\text{Na}$ , активність  $\sim 50$  кБк), одержаного з водного розчину  $^{22}\text{NaCl}$ , загорнуте у спеціальну фольгу Kapton<sup>®</sup> товщиною 12 мкм. У більшості випадків кожен спектр вимірювався з шириною каналу 6,15 пс (загальна кількість каналів – 8000) та кількістю злічень  $\sim 10^6$  для одержання нормальної статистики вимірювань.

Схема експериментальної установки для одержання спектрів ЧЖАП зображено на рис. 2.8. Сигнал початкового  $\gamma$ -кванта з енергією 1,27 МеВ, який реєструється  $\gamma$ -сцинтилятором конвертується в аналоговий електричний імпульс в зв'язаному з цим сцинтилятором фотопомножувачі. Сигнал, що випускається з аноду цього фотопомножувача і потрапляє через постійний дискримінатор, служить початковим сигналом для конвертора часових імпульсів.

Другий сцинтилятор реєструє один з двох  $\gamma$ -квантів з енергією 0,511 МеВ. Відповідний сигнал з аноду фотопомножувача порівнюється в конверторі часових імпульсів з сигналом від диноду цього фотопомножувача, попередньо опрацьованого підсилювачем сигналу, підсилювачем та одноканальним аналізатором. При зміні електричних параметрів лінії затримки, вибирається початкове нульове для часу положення виміряного спектру.

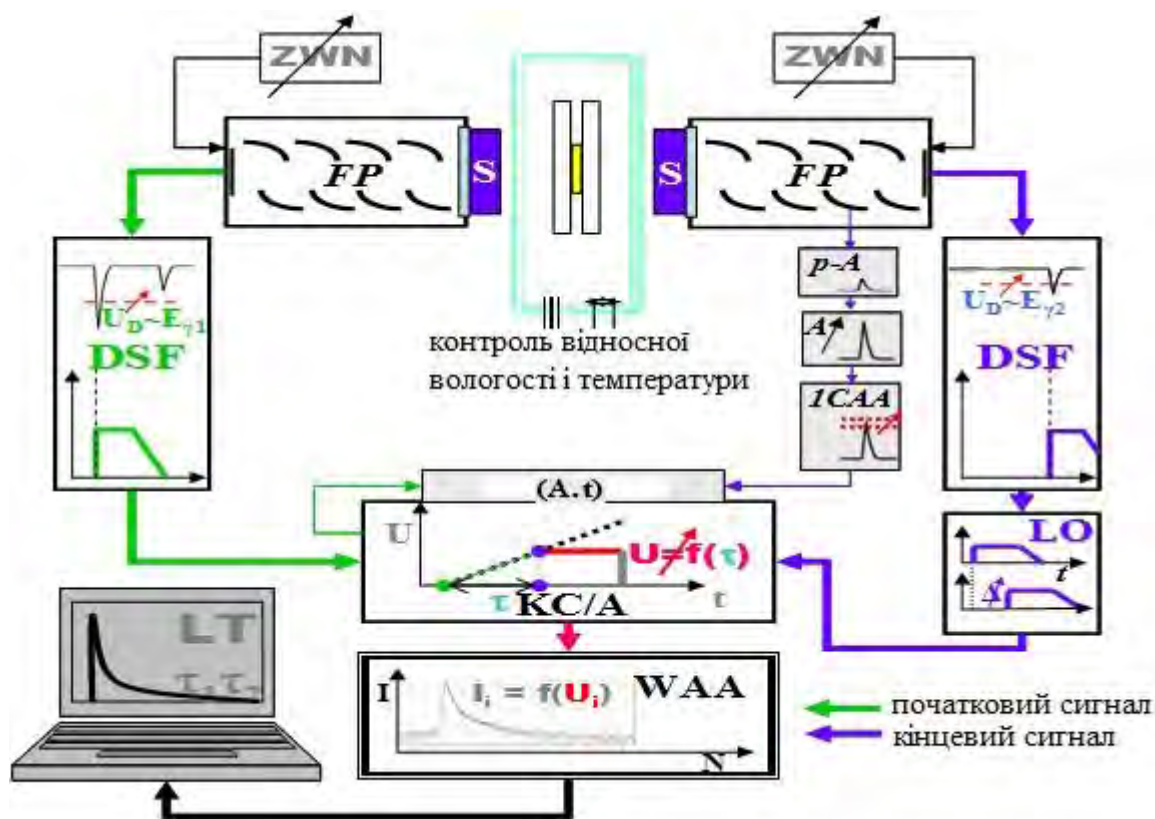


Рис. 2.8. Схема установки для одержання спектрів ЧЖАП з допомогою спектрометра ORTEC.

Одержана з конвертора амплітуда вихідного сигналу пропорційна до різниці між виникненням початкового та кінцевого  $\gamma$ -квантів або часу життя позитрона.

Аналого-цифровий сигнал записується в пам'яті багатоканального аналізатора, дані подаються на персональний комп'ютер. Таким чином для досліджуваних зразків одержується повний спектр часів життя позитронів (залежність кількості каналів або кількості злічень від часів життя позитронів).

Проведення високо-статистичних досліджень здійснювалося на модернізованій апаратурі з використанням додаткового цифро-аналогового конвертора КС/А та багатоканального (8000 каналів) аналізатора амплітуди WAA (рис. 2.8). Це дало можливість здійснювати одночасну реєстрацію двох анігіляційних спектрів: (1) до 50 нс з роздільною здатністю 6,15 пс та (2) до 500 нс з роздільною здатністю 61,5 пс. Такі дослідження дають можливість одержати більш точну інформацію при розкладі спектру на три (x3) та чотири (x4) компонент, особливо для матеріалу з розвиненою нанопоруватістю (для волого-чутливої кераміки  $MgO-Al_2O_3$ ).

#### 2.4. Математичний аналіз анігіляційних спектрів

Комп'ютерне опрацювання спектрів ЧЖАП проводилося з використовувався пакет програм LT (розробник Єжи Канси/J.Kans) [189,190], який відзначається цілим рядом суттєвих методологічних переваг в порівнянні з такими програмами як POSITRONFIT [191,192], PATFIT [193] CONFIT [194] та MELT [195].

Опрацювання спектрів часів життя позитронів програмою LT проводилося за теоретичною моделлю з врахуванням форми теоретичного спектру [196]. В даній роботі математичний розклад спектрів ЧЖАП проводився на дві (x2), три (x3) та чотири (x4) компоненти в залежності від досліджуваного матеріалу та специфіки експериментальних досліджень. Типовий експериментальний спектр часів життя позитронів зображений на рис. 2.9. Така крива при розкладі на три компоненти представляється сумою спадних експоненціальних функцій з різними значеннями показників степеня, обернено пропорційних до величин часів життя позитронів [197]:

$$N(t) = Ae^{-\alpha t} + Be^{-\beta t} + Ce^{-\gamma t} + D, \quad (2.1)$$

де  $N(t)$  – залежність кількості злічень  $N$  від часу  $t$ ,

$Ae^{-\alpha t}$  – крива, пов'язана з розпадом  $p$ - $Ps$ ,

$Be^{-\beta t}$  – крива, пов'язана з розпадом вільних позитронів з електронами,

$Ce^{-\gamma t}$  – крива, пов'язана з розпадом  $o$ - $Ps$ ,

$D$  – фон, зареєстрований апаратурою,

$A$ ,  $B$  та  $C$  – початкові моменти часу для відрізків трьох кривих, які містять три форми розпаду позитронів,

$\alpha$ ,  $\beta$  та  $\gamma$  – нахили кривих, які відображають швидкість анігіляції в кожній формі розкладу.

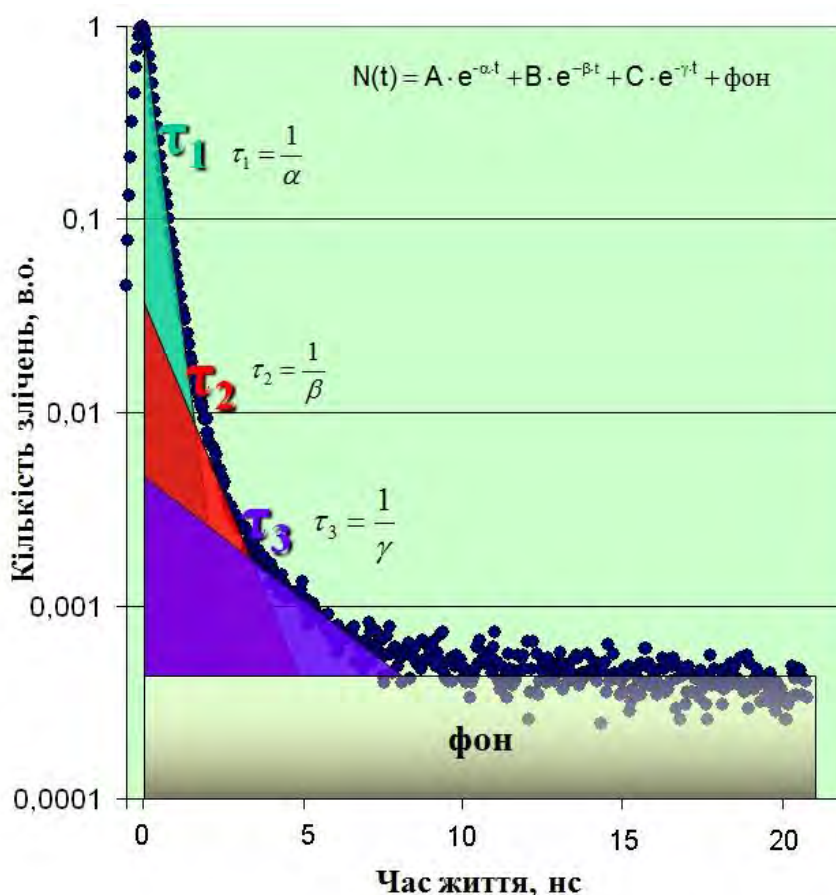


Рис. 2.9. Типовий x3-розклад спектру ЧЖАП.

Для досліджуваних пар зразків використовувались декілька вимірів спектру ЧЖАП, які відрізнялися загальною кількістю простих анігіляційних подій. Кожен спектр багатократно опрацьовувався при незначних змінах кількості завершальних каналів, фону анігіляції та часу зміни спектру. Опрацювання типового спектру ЧЖАП програмою LT зображено на рис. 2.10-2.13.



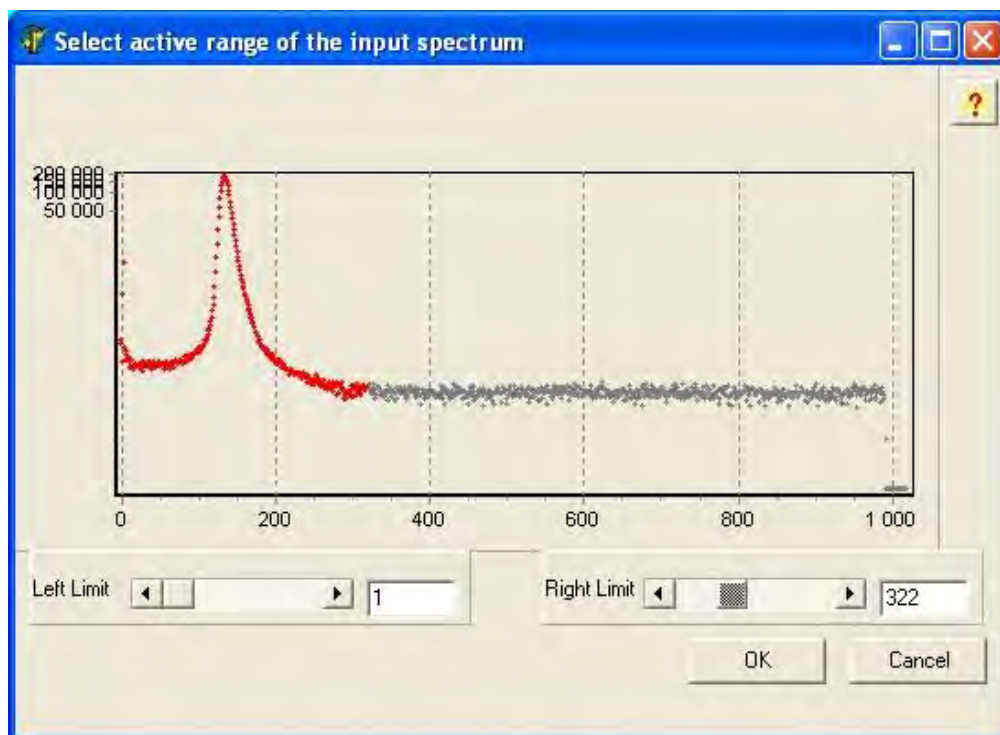


Рис. 2.10. Вікно опрацювання спектру ЧЖАП програмою LT.

INTENSITY	fixed	LIFETIME	fixed	Comp.
%	?	ns	?	Discr/Cont
84	<input type="checkbox"/>	0.17	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="radio"/> <input type="radio"/>
14	<input type="checkbox"/>	0.37	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="radio"/> <input type="radio"/>
1	<input type="checkbox"/>	2.30	<input type="checkbox"/>	<input type="radio"/> <input type="radio"/>

Рис. 2.11. Вікно вибору та налаштування компонент припасування спектру ЧЖАП програмою LT.

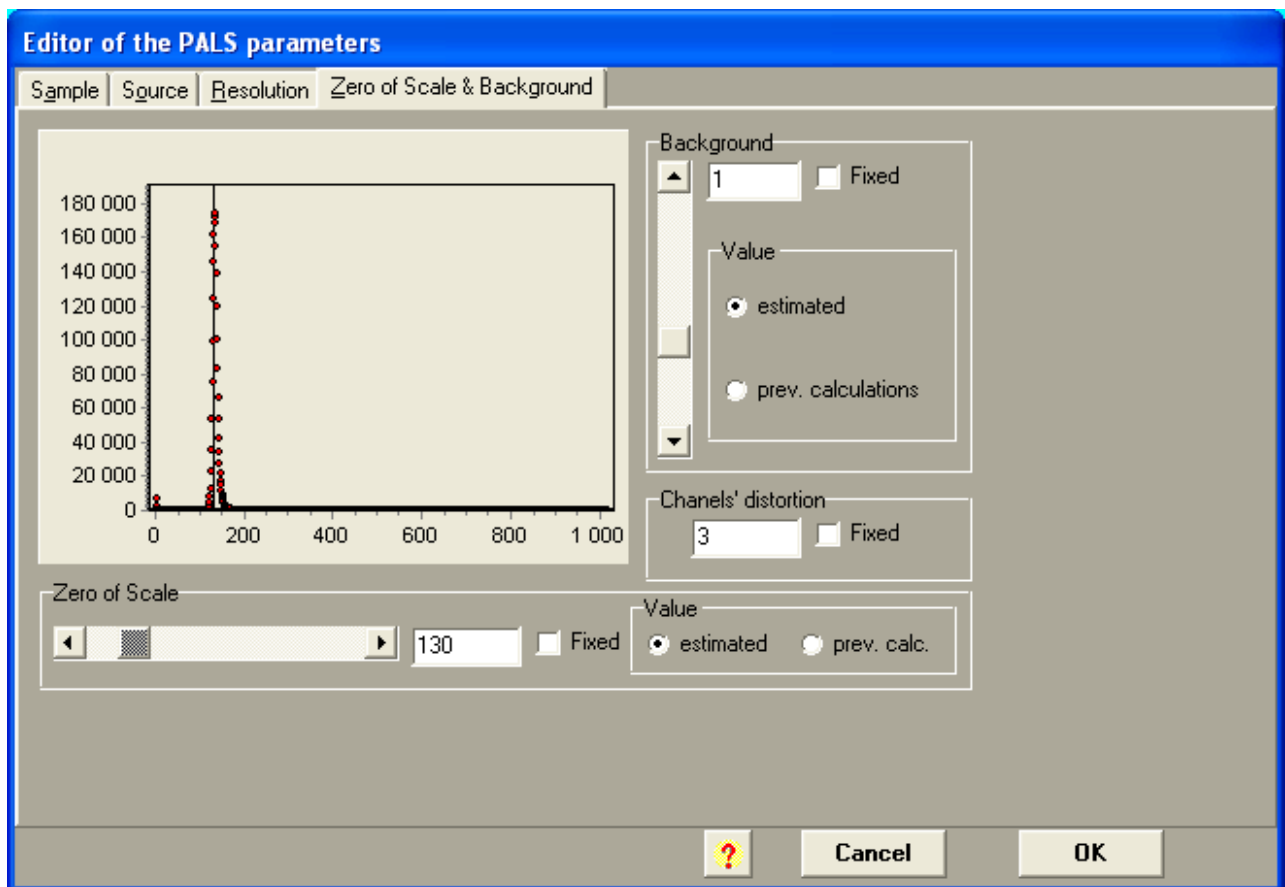


Рис. 2.12. Вікно редагування параметрів припасування спектру ЧЖАП.

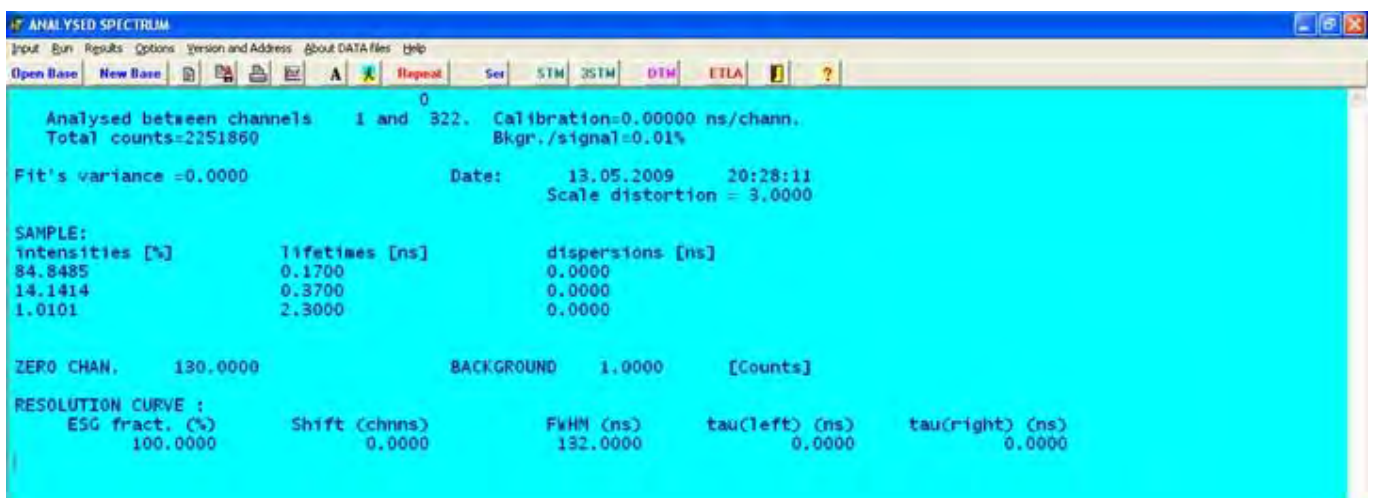


Рис. 2.13. Результати припасування (значення часів життя та інтенсивностей) при розкладі на три компоненти спектру ЧЖАП комп'ютерною програмою LT.

Вікно редагування параметрів припасування спектру ЧЖАП.

Після багатократного опрацювання кращі результати відбиралися на основі припасування, визначеного як найменше середньоквадратичне відхилення між експериментальними точками та теоретичною кривою:

$$FIT = \frac{\sum_{k=1}^N \left( \frac{T_k - E_k}{\sqrt{E_k}} \right)^2}{N - m} \approx \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left( \frac{T_k - E_k}{\sqrt{E_k}} \right)^2, \quad (2.2)$$

де  $N$  – кількість каналів (або кількість експериментальних точок),

$E_k$  – експериментально виміряна кількість злічень в  $k$ -му каналі,

$T_k$  – теоретична кількість злічень в  $k$ -му каналі,

$\sqrt{E_k}$  – середнє квадратичне відхилення кількості злічень в  $k$ -му каналі,

$m$  – кількість параметрів припасування.

Таким чином, в кінцевому результаті було сформовано декілька груп з різною кількістю експериментальних точок  $N$  в середині обраної процедури математичного припасування. Тільки результати із значеннями  $FIT$  близькими до 1 (оптимальне відхилення знаходилось в межах від 0,95 до 1,1–1,2) вважались абсолютно відповідними. На наступному етапі ці значення та визначені характеристики ЧЖАП контролювалися в залежності від анігіляційного фону та часу зміни спектру.

Відбір кращих результатів проводився у кілька етапів. На першому етапі з численних результатів відбирались тільки ті, для яких  $FIT$  не перевищував 1. На другому етапі формувались групи з близькими значеннями  $FIT$  в напрямку його збільшення, а також відкидались ті результати, для яких часи життя в межах кожної групи з близькими значеннями  $FIT$  значно відрізнялися. З метою попередньої оцінки одержаних результатів, в кожній з груп обчислювалися середні часи життя позитронів. На четвертому етапі в кожній із сформованих в попередньому етапі груп проводилися усереднення значення  $FIT$ , а також часів життя та інтенсивностей кожної компоненти. На наступному п'ятому етапі відбирались кращі результати з мінімальним значенням  $FIT$ . Одержані у такий спосіб дані використовувалися для подальшого аналізу.

Опрацьовуючи спектри ЧЖАП програмою LT, вдається одержати значення параметрів припасування, тобто часів життя та інтенсивностей з точністю до  $\pm 0,001$  та  $\pm 0,01$ . Однак, враховуючи те, що точність вимірювання спектрометра

ORTEC становить  $\pm 0,01$  нс, одержані в процесі математичного припасування інтенсивності відповідних компонент в деяких випадках заокруглювалися до 0,01.

Використовуючи основні параметри математичного припасування (часи життя позитронів, а також інтенсивності), одержані безпосередньо програмою LT, обчислювалися параметри захоплення позитронів дефектами чи нанопустотами, відповідно до апробованої дво-станової моделі [198], зокрема, середній час життя позитронів  $\tau_{av.}$ , який відображає дефектне середовище, що переважає в матеріалі [153,154]:

$$\tau_{av.} = \frac{\tau_1 I_1 + \tau_2 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (2.3)$$

час життя  $\tau_b$ , пов'язаний з анігіляцією позитронів у вільній від дефектів області матеріалу:

$$\tau_b = \frac{I_1 + I_2}{\frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2}}, \quad (2.3)$$

швидкість захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$ :

$$\kappa_d = \frac{I_2}{I_1} \left( \frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_2} \right) \quad (2.4)$$

та частка захоплених позитронів  $\eta$ :

$$\eta = \frac{\kappa_d}{\lambda_b + \kappa_d} = \frac{\kappa_d \tau_b}{1 + \kappa_d \tau_b} = \tau_1 \kappa_d \quad (2.5)$$

Крім цього, у досліджуваних матеріалах різницю  $\tau_2 - \tau_b$  трактували як середній розмір дефектів, де захоплюються позитрони [157,158], а відношення  $\tau_2/\tau_b$  – як параметр, що відображає природу об'ємних дефектів [154].

Алгоритм відбору кращих результатів параметрів припасування спектрів ЧЖАП та обчислення параметрів захоплення позитронів в рамках двостанової моделі зображено на рис. 2.14.

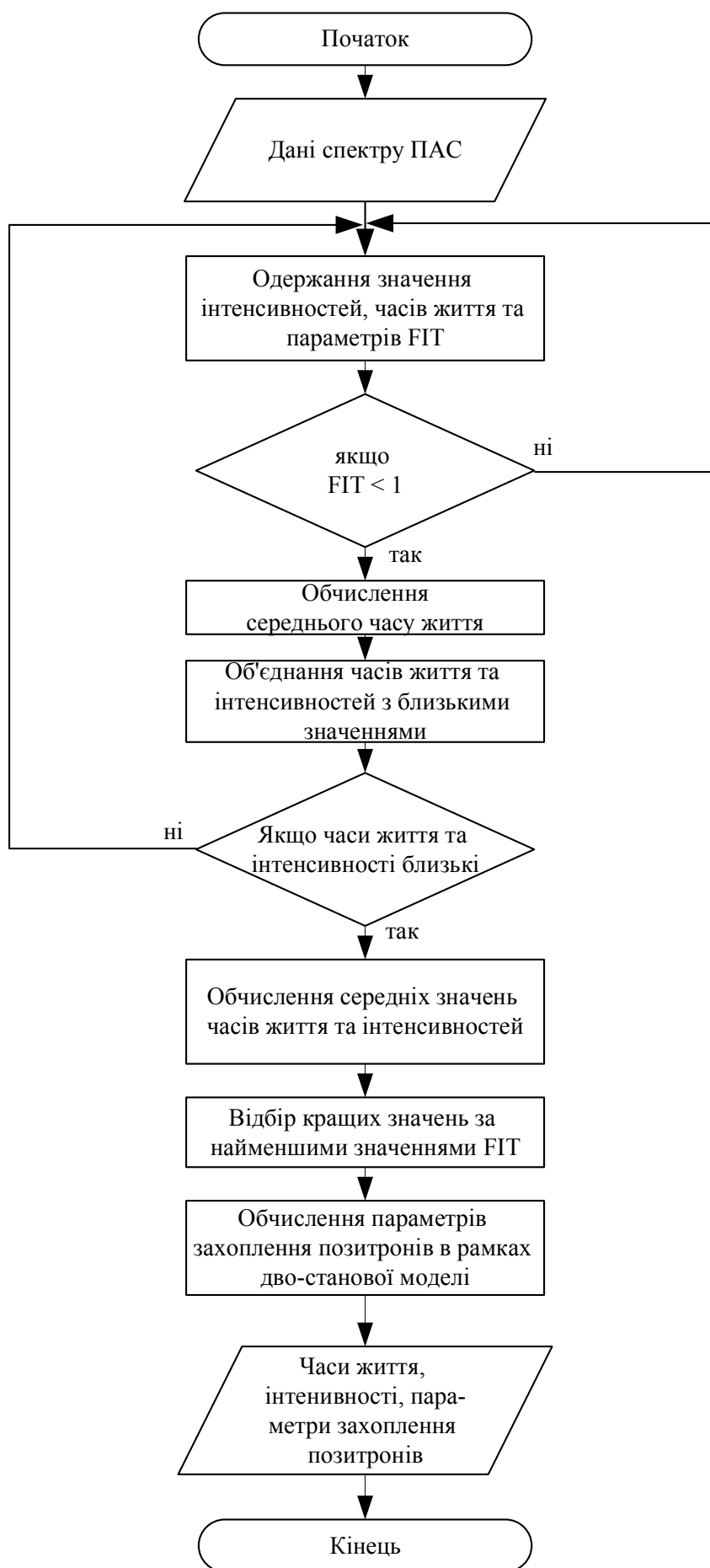


Рис. 2.14. Алгоритм аналізу даних ЧЖАП, одержаних програмою LT [199].

## 2.5. Методологія експериментальних досліджень технікою доплерівського розширення анігіляційної лінії

Експериментальні дослідження методом ДРАЛ для зразків ХС та скло-кераміки проводилися при аналогічній організації геометрії розміщення як і в методі ЧЖАП з використанням високочистого детектора HP Ge детектора з енергетичним розрізненням 1,54 кеВ при 511 кеВ (рис. 2.15).

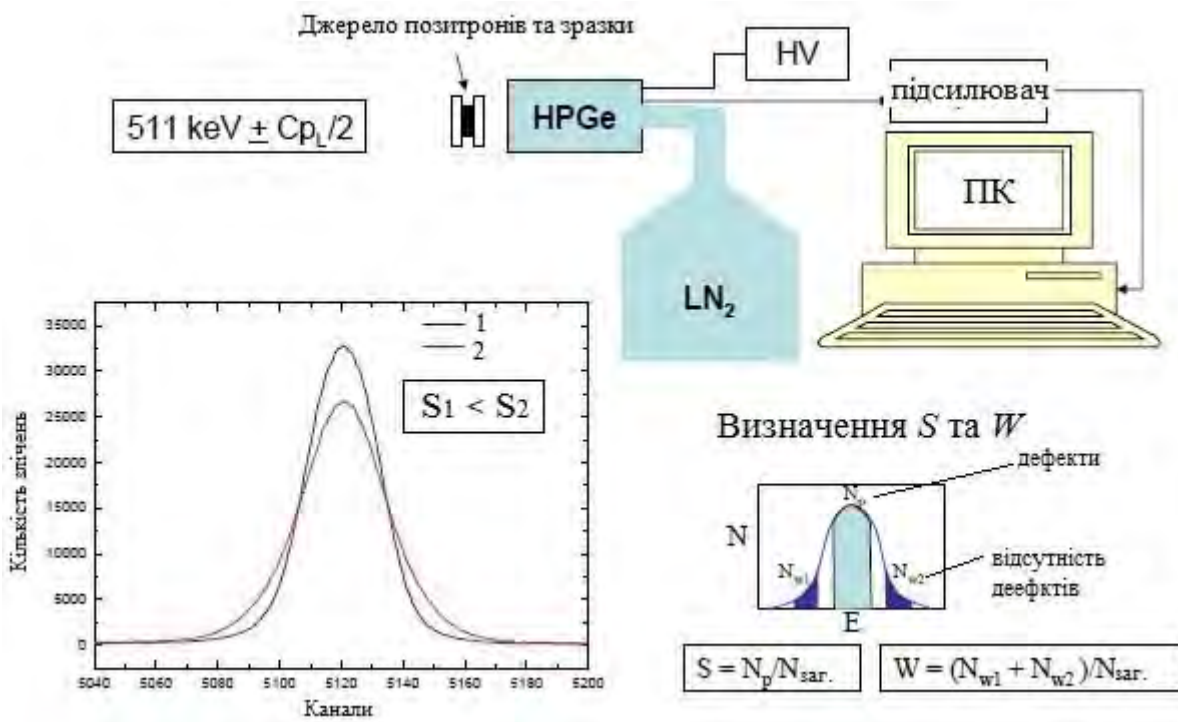


Рис. 2.15. Схема установки для одержання спектрів ДРАЛ.

Калібрування багатоканального аналізатора здійснюється з набором стандартних радіоактивних джерел (рис. 2.16), що містять високо-роздільні  $\gamma$ -фотопіки: ізоотп  $^{214}\text{Pb}$  з  $\gamma$ -фотопіком при 241,92 кеВ (FWHM = 1,54 кеВ), 295,21 кеВ (FWHM = 1,53 кеВ), 351,92 (FWHM = 1.52 кеВ) та  $^{214}\text{Bi}$  ізоотпів, що мають  $\gamma$ -фотопік від аналізованої позитрон-електронної анігіляційної лінії (511 кеВ) при 609,31 кеВ (FWHM = 1,54 кеВ).

Форма анігіляційної лінії з енергією 511 кеВ, одержаної для досліджуваних зразків стекл, аналізувалася за змінами параметрів  $S$  та  $W$  [200]. Параметр  $S$  визначається як відношення відліків в центральній частині спектру до загальної площі лінії анігіляції та характеризує анігіляції позитронів з низько-імпульсними

валентними електронами у зразку (рис. 2.17). Цей параметр  $S$  чутливий до вільно-об'ємних дефектів.

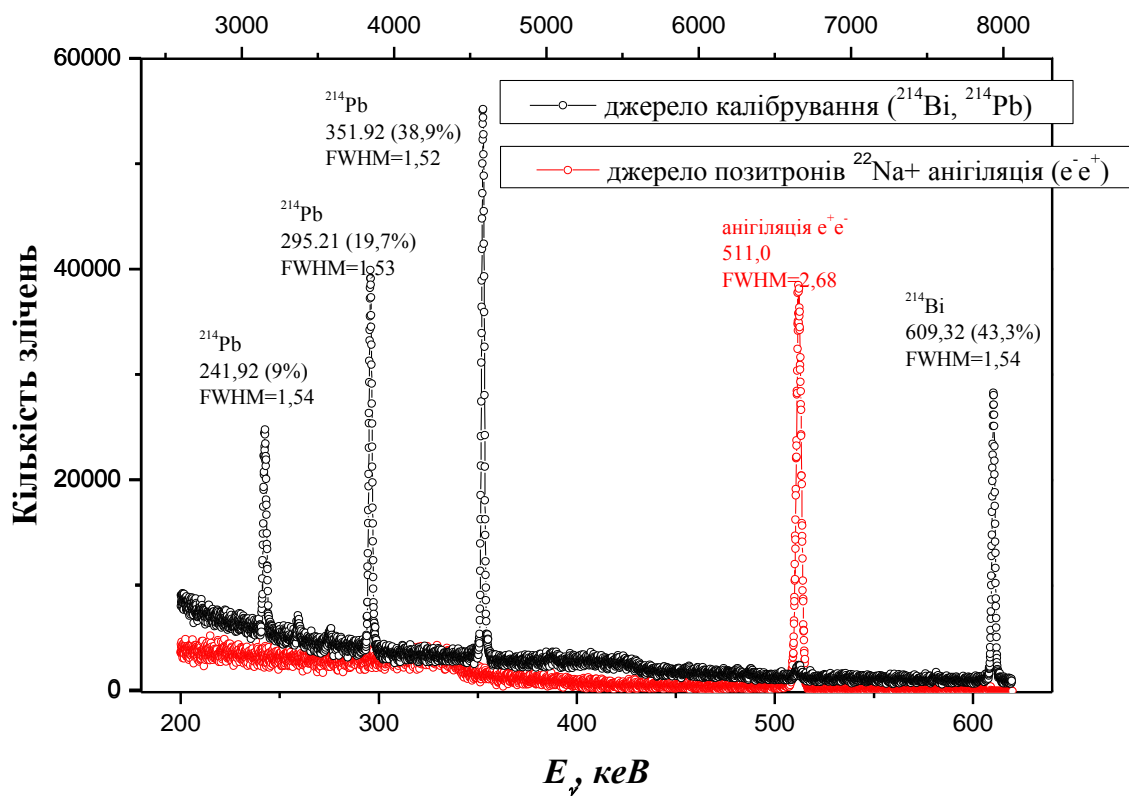


Рис. 2.16. Енергетичні спектри калібрування ізотопами  $^{214}\text{Pb}$  та  $^{214}\text{Bi}$  в порівнянні з типовим спектром ДРАЛ.

Параметр  $W$  визначається як відношення відліків на краях кривої до загальної площі анігіляційної лінії позитронів з високо-імпульсними електронами та є більш чутливим до хімічного оточення місця анігіляції [201]. Для спектрів ДРАЛ енергетичний діапазон  $S$ - $W$  параметризації був вибраний в діапазоні від 502,29 кеВ до 519,71 кеВ ( $\Delta E = 17,42$  кеВ), що відповідає 260 каналам із загальним енергетичним розрішенням 0,067 кеВ/канал. Для кожного зразка проводилися два незалежні вимірювання з кількістю злічень  $\sim 2 \cdot 10^6$ . Відносна похибка вимірювання параметрів  $S$  та  $W$  становила 0,3 % та 1,5 %, відповідно [200,201]. Оскільки параметр  $S$  вибраний близьким до літературних значень ( $\sim 0,5$ ) вимірювань ДРАЛ [201], то похибка вимірювання в цьому випадку не перевищуватиме  $\pm 0,0015$ .

Слід відзначити, що  $S$  та  $W$  параметри обчислювалися з використанням програми SP (ver.1) [202]. Дві точки для кожного складу досліджуваних стекел та скло-кераміки згрупувалися та позначалися на  $S$ - $W$  залежностях.

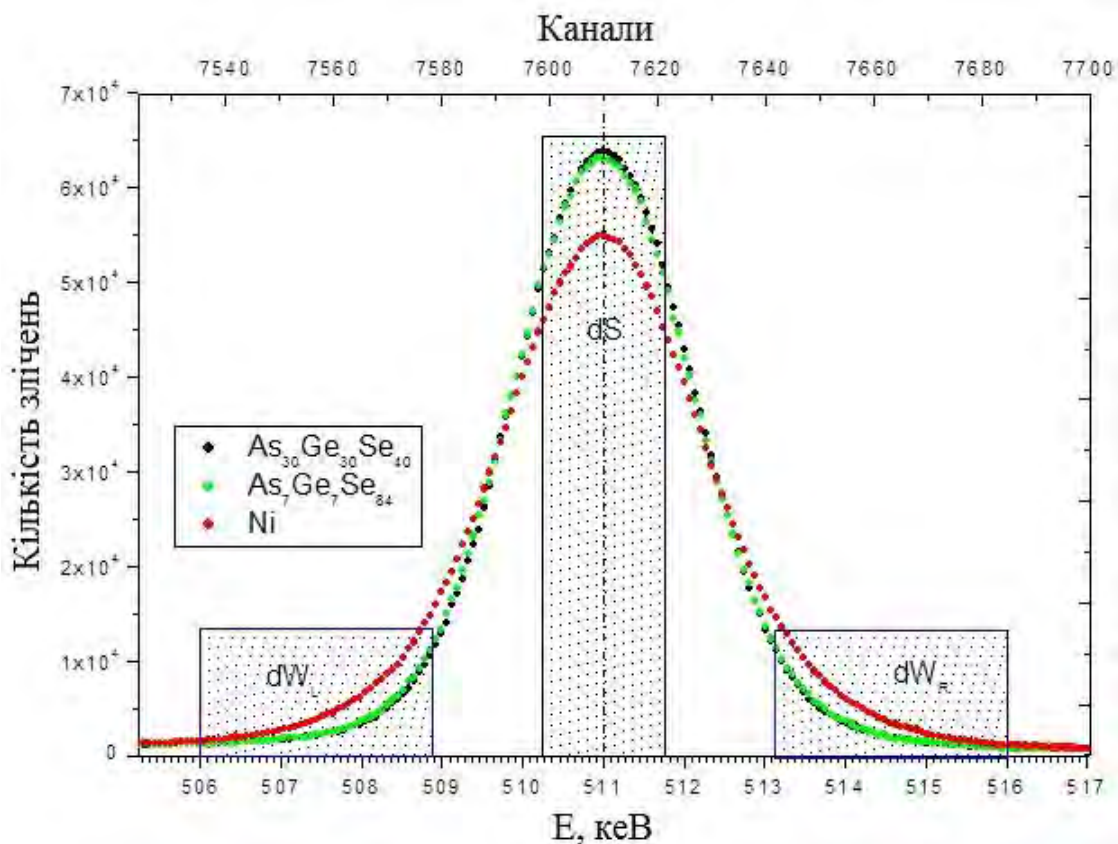


Рис. 2.17. Типова форма спектру анігіляційної лінії 511 кеВ для зразків ХС та Ні.

## 2.6. Моделі та канали захоплення позитронів у твердих тілах

Як зазначалося вище, метод ПАС (у варіанті ЧЖАП) вважається одним з найчутливіших методів для дослідження внутрішніх порожнин у твердих тілах; об'ємних дефектів та деяких їх видозмін (кластерів, агломератів, нанопорожнин, тощо) у монокристалічних напівпровідниках та діелектриках. Проте, по відношенню до склуватих та керамічних порошкових та дрібнодисперсних матеріалів з функціональними властивостями, цей метод рідко використовувався через ускладнення в інтерпретації одержаних результатів та відсутності моделі, яка б описувала анігіляційні процеси в них.

Основні методологічні принципи щодо використання багатокомпонентних процедур припасування та розвитку моделей захоплення позитронів у твердих тілах



запропоновані в [153,203]. Адекватний методологічний опис може бути реалізованим з використанням моделі захоплення позитронів, яка дає кількісні кореляції між реальними фізичними параметрами (такими як місця захоплення позитронів, дефекти) та експериментально визначеними зі спектру ЧЖАП. Як зазначалося вище, для опису захоплення позитронів дефектами у твердих тілах (в т.ч. в стеклах та кераміці) використовуються такі параметри:  $\kappa_d$  – швидкість захоплення позитронів дефектами;  $\delta_d$  – швидкість детрепінгу позитронів з дефектів до вільного від дефектів середовища;  $\tau_d$  – час життя в дефекті, обернено пропорційний до швидкості позитронної анігіляції  $\lambda_d = 1/\tau_d$ ;  $\tau_b$  – час життя, пов'язаний з анігіляцією позитронів у вільній від дефектів області матеріалу;  $\lambda_b = 1/\tau_b$  – швидкість позитронної анігіляції у вільній від дефектів області.

У загальному, оскільки дефектно-пов'язані анігіляційні канали є додатковими до безпосередньої анігіляції позитронів з делокалізованих станів в бездефектну область, така модель може інтерпретуватися як багатостанова модель захоплення позитронів. Для опису загальної кількості позитронів, які розпалися, за час  $t$ , або весь спектр анігіляційних позитронів, використаний простий набір диференціальних рівнянь. Основними передумовами для застосування такої процедури є: (1) позитрони не повинні захоплюватися перед термалізацією; (2) дефекти, які можуть захопити позитрони, повинні бути рівномірно розподілені у структурі твердого тіла; (3) різні пастки, які захоплюють позитрони, не взаємодіють між собою.

Для ефективного розв'язання системи рівнянь із швидкістю для обраної багатфункціональної моделі захоплення позитронів, необхідно використати основні елементи диференціального обчислення [204]. Для цього взято систему диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = a_{11}x + a_{12}y \\ \frac{dy}{dt} = a_{21}x + a_{22}y \end{cases} \quad (2.6)$$

Розв'язком такої системи рівнянь є:

$$\begin{cases} x = c_1 \alpha_1 e^{z_1 t} + c_2 \beta_1 e^{z_2 t} \\ y = c_1 \alpha_2 e^{z_1 t} + c_2 \beta_2 e^{z_2 t} \end{cases} \quad (2.7)$$

де  $c_1, c_2$  – довільні константи,  $z_1, z_2$  – розв'язки рівняння.

$\bar{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2)$  та  $\bar{\beta} = (\beta_1, \beta_2)$  – власні матричні вектори, які відповідають розв'язкам  $z_1$  та  $z_2$ , їх координати одержуються з систем рівнянь:

$$\begin{cases} (a_{11} - z_1)\alpha_1 + a_{12}\alpha_2 = 0 \\ a_{21}\alpha_1 + (a_{22} - z_1)\alpha_2 = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} (a_{11} - z_2)\beta_1 + a_{12}\beta_2 = 0 \\ a_{21}\beta_1 + (a_{22} - z_2)\beta_2 = 0 \end{cases} \quad (2.8)$$

Запропонований формалізм використаний для опису анігіляційних процесів в рамках двостанової моделі захоплення позитронів дефектами.

### 2.6.1. Двостанові моделі захоплення позитронів дефектами

Однією з моделей захоплення позитронів дефектами є модель, при якій виключено термічно індуковану втрату позитронів з дефектного стану (рис. 2.18). Вона описує анігіляцію позитронів на одному типі дефектів – простих вільно-об'ємних вакансіях.

Система диференціальних рівнянь для випадку позитронної анігіляції на одних типах дефектів:

$$\begin{cases} \frac{dn_b}{dt} = -\lambda_b n_b - \kappa_d n_b = -(\lambda_b + \kappa_d) n_b \\ \frac{dn_d}{dt} = \kappa_d n_b - \lambda_d n_d \end{cases} \quad (2.9)$$

Розв'язки цієї  $n_b(t)$  та  $n_d(t)$  системи повинні задовольняти початковим умовам:

$$\begin{cases} n_b(0) = n_0 \\ n_d(0) = 0 \end{cases} \quad (2.10)$$

В рамках представленої моделі загальна кількість позитронів, які захопилися дефектами за час  $t$  у випадку розкладу спектру на дві компоненти з інтенсивностями  $I_1$  та  $I_2$  ( $I_1 + I_2 = I$ ) та часами життя  $\tau_1$  та  $\tau_2$ , запишеться сумою:

$$n(t) = n_b(t) + n_d(t) = n_0 \left( I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) \quad (2.11)$$

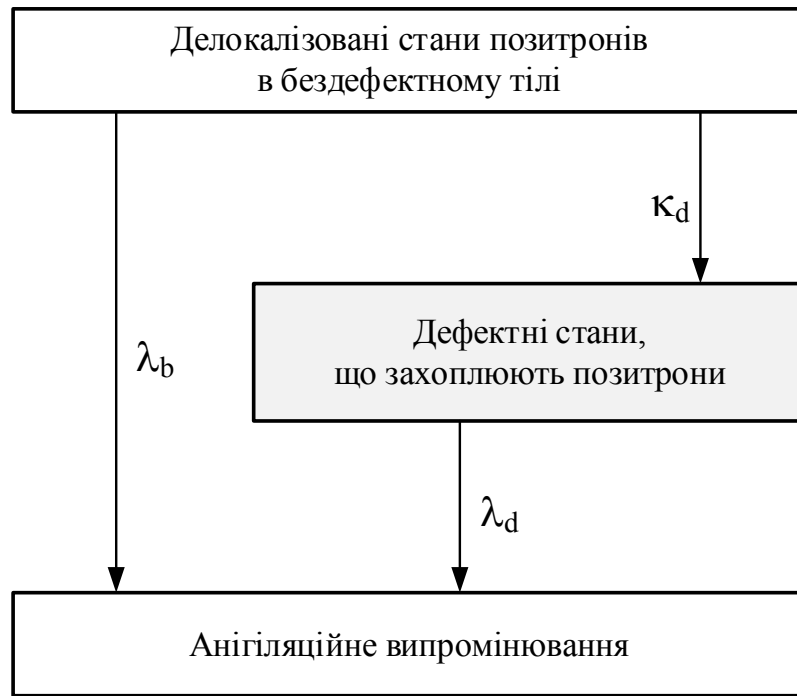


Рис. 2.18. Двостанова модель захоплення позитронів одним типом дефектів без урахування термічно індукованих втрат позитронів [198,205].

Характеристичне рівняння для цього випадку може бути записаним як:

$$\begin{vmatrix} -(\lambda_b + \kappa_d) - Z & 0 \\ \kappa_d & -\lambda_d - Z \end{vmatrix} = 0. \quad (2.12)$$

Його розв'язком є:

$$\begin{cases} z_1 = -\lambda_d \\ z_2 = -\lambda_b - \kappa_d \end{cases}. \quad (2.13)$$

Координати власних векторів  $\bar{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2)$  та  $\bar{\beta} = (\beta_1, \beta_2)$ , які відповідають значенням  $z_1$  та  $z_2$ , можуть бути записані у формі:

$$\begin{cases} (-\lambda_b - \kappa_d + \lambda_d)\alpha_1 = 0 \\ \kappa_d\alpha_1 + (-\lambda_d + \lambda_d)\alpha_2 = 0 \end{cases}, \quad (2.14)$$

$$\begin{cases} (-\lambda_b - \kappa_d + \lambda_b + \kappa_d)\beta_1 = 0 \\ \kappa_d\beta_1 + (-\lambda_d + \lambda_b + \kappa_d)\beta_2 = 0 \end{cases}. \quad (2.15)$$

З першого набору рівнянь (2.14) випливає, що  $\alpha_1 = 0$ , а  $\alpha_2$  – довільний параметр (може бути прийнятий як  $\alpha_2 = 1$ ). Для простоти вважаємо, що  $\beta_1 = 1$  в другому

наборі рівнянь (2.15), значення  $\beta_2$  може бути визначено як  $\beta_2 = \frac{\kappa_d}{\lambda_d - \lambda_b - \kappa_d}$ . З

урахуванням параметрів  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$  та  $\beta_2$ , загальний розв'язок системи рівнянь для захоплення позитронів дефектами одного типу:

$$\begin{cases} n_b(t) = C_2 e^{-(\lambda_b + \kappa_d)t} \\ n_d(t) = C_1 e^{-\lambda_d t} + C_2 \left( \frac{\kappa_d}{\lambda_d - \lambda_b - \kappa_d} \right) e^{-(\lambda_b + \kappa_d)t} \end{cases} \quad (2.16)$$

Константи  $c_1$  та  $c_2$  можуть бути оцінені з урахуванням початкових умов (2.10):

$$c_1 = \frac{n_0 \kappa_d}{\lambda_b + \kappa_d - \lambda_d}, \quad c_2 = n_0. \quad (2.17)$$

Крім цього, загальна кількість позитронів, які захопилися за час  $t$ , може бути обчислена як:

$$n(t) = n_b(t) + n_d(t) = \left[ n_0 \left( \left( \frac{\lambda_d - \lambda_b}{\lambda_d - \lambda_b - \kappa_d} \right) e^{-(\lambda_b + \kappa_d)t} + \frac{\kappa_d}{\lambda_b + \kappa_d - \lambda_d} e^{-\lambda_d t} \right) \right]. \quad (2.18)$$

Порівнюючи рівняння (2.11) та (2.18), можна обчислити такі параметри припасування в рамках розглянутої двостанової моделі:

$$\tau_1 = \frac{1}{\lambda_b + \kappa_d} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_b} + \kappa_d} = \frac{\tau_b}{1 + \tau_b \kappa_d}, \quad (2.19)$$

$$\tau_2 = \frac{1}{\lambda_d} = \tau_d, \quad (2.20)$$

$$I_1 = \frac{\lambda_d - \lambda_b}{\lambda_d - \lambda_b - \kappa_d} = \frac{\tau_d - \tau_b}{\tau_d - \tau_b + \kappa_d \tau_d \tau_b}, \quad (2.21)$$

$$I_2 = 1 - I_1 = \frac{\kappa_d}{\lambda_b - \lambda_d + \kappa_d} = \frac{\kappa_d \tau_d \tau_b}{\tau_d - \tau_b + \kappa_d \tau_d \tau_b}. \quad (2.22)$$

Як було показано раніше:

$$\tau_b = \left( \frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2} \right)^{-1} = \frac{\tau_1 \tau_2}{I_1 \tau_2 + I_2 \tau_1}, \quad (2.23)$$

$$\kappa_d = I_2 \left( \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right), \quad (2.24)$$

$$\tau_{av.} = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2 . \quad (2.25)$$

Таким чином, в рамках запропонованої моделі захоплення позитронів одним типом дефектів при розкладі спектру на дві компоненти можуть бути визначені основні параметри захоплення позитронів, а час життя  $\tau_2$  відображає розмір вільно-об'ємних дефектів, де захоплюються позитрони.

У випадку, коли концентрація дефектів є значною, або якщо середня відстань між окремими вільно-об'ємними пустот є набагато меншою ніж довжина дифузії позитрона в бездефектній області, або, іншими словами, якщо кожен позитрон швидше захоплюється дефектом, ніж анігілює з бездефектного стану, то вважається, що всі позитрони захоплюють дефектами. У такому випадку  $I_2=1$ , відповідно,  $I_1=0$ , а двокомпонентний спектр ЧЖАП трансформується в однокомпонентний. За цієї умови значення  $\tau_b$  та  $\tau_{av.}$  прямують до  $\tau_d$ .

Такий випадок трактується як насичення захоплення позитронів дефектами та описується однокомпонентною процедурою математичного припасування. Однак для досліджуваних ХС та кераміки з недостатньо розвиненою поруватою структурою, в основному, працює двокомпонентний розклад.

Розглянемо двостанова модель з врахуванням термічно індукованих втрат позитронів з дефектного стану (рис. 2.19). Для даного випадку система диференціальних рівнянь буде мати вигляд:

$$\begin{cases} \frac{dn_b}{dt} = -\lambda_b n_b - \kappa_d n_b + \delta_d n_d = -(\lambda_b + \kappa_d) n_b + \delta_d n_d \\ \frac{dn_d}{dt} = \kappa_d n_b - \lambda_d n_d - \kappa_d n_d = \kappa_d n_b - (\lambda_d + \kappa_d) n_d \end{cases} . \quad (2.26)$$

Розв'язки  $n_b(t)$  та  $n_d(t)$  цієї системи повинні задовольняти початковим умовам (2.10).

Загальна кількість позитронів, які захопилися дефектами за час  $t$  у випадку розкладу спектру на дві компоненти з інтенсивностями  $I_1$  та  $I_2$  ( $I_1 + I_2 = 1$ ) та часами життя  $\tau_1$  та  $\tau_2$ , буде записуватися сумою (2.11). Характеристичне рівняння буде мати вигляд:

$$\begin{vmatrix} -(\lambda_b + \kappa_d) - Z & \delta_d \\ \kappa_d & -\lambda_d - \delta_d - Z \end{vmatrix} = 0 . \quad (2.27)$$

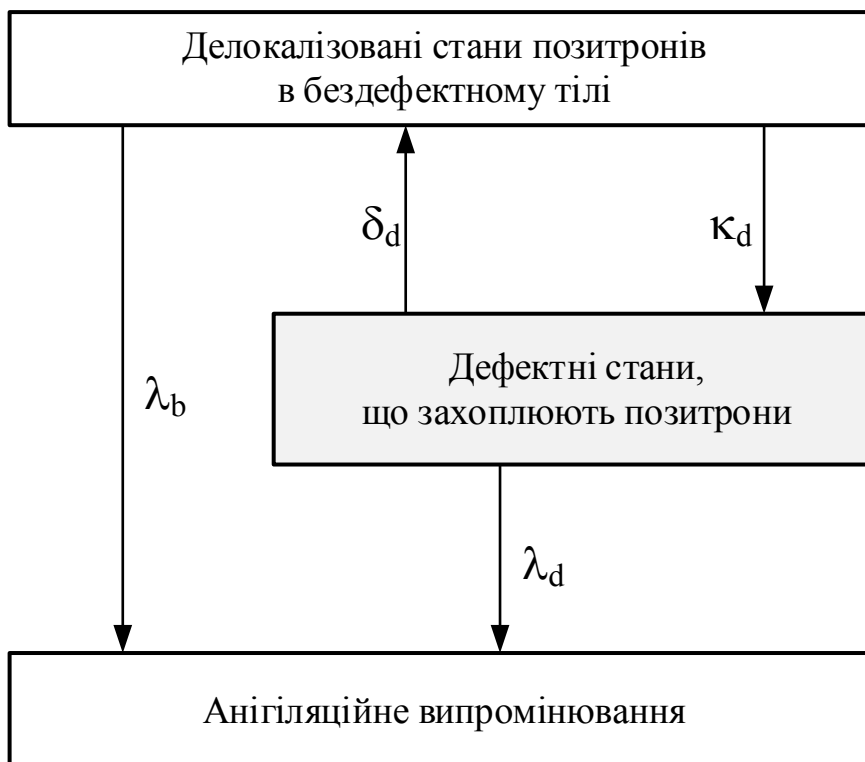


Рис. 2.19. Двостанова модель захоплення позитронів одним типом дефектів з урахування термічно індукованого детрепінгу позитронів.

Розв'язок цього рівняння:

$$\begin{cases} Z_1 = -\frac{\kappa_d + \lambda_b + \lambda_d + \delta_d + d}{2} \\ Z_2 = -\frac{\kappa_d + \lambda_b + \lambda_d + \delta_d - d}{2} \end{cases}, \quad (2.28)$$

де

$$d = \sqrt{(\lambda_b - \lambda_d + \kappa_d - \delta_d)^2 + 4\kappa_d\delta_d}. \quad (2.29)$$

Координати власних векторів  $\bar{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2)$  та  $\bar{\beta} = (\beta_1, \beta_2)$ , які відповідають значенням  $z_1$  та  $z_2$ , можуть бути записані у формі:

$$\begin{cases} \left(-\lambda_b - \kappa_d + \frac{\kappa_d + \lambda_b + \lambda_d + d}{2}\right)\alpha_1 + \delta_d\alpha_2 = 0 \\ \kappa_d\alpha_1 + \left(-\lambda_d - \delta_d + \frac{\kappa_d + \lambda_b + \lambda_d - d}{2}\right)\alpha_2 = 0 \end{cases}, \quad (2.30)$$

$$\begin{cases} \left(-\lambda_b - \kappa_d + \frac{\kappa_d + \lambda_b + \lambda_d - d}{2}\right)\beta_1 + \delta_d\beta_2 = 0 \\ \kappa_d\beta_1 + \left(-\lambda_d - \delta_d + \frac{\kappa_d + \lambda_b + \lambda_d - d}{2}\right)\beta_2 = 0 \end{cases}. \quad (2.31)$$

Для простоти вважаємо, що  $\alpha_l = 1$  та  $\beta_l = 1$ , як було знайдено раніше,  $\alpha_2 = \frac{\lambda_b + \kappa_d - \lambda_d - \delta_d - d}{2}$  та  $\beta_2 = \frac{\lambda_b + \kappa_d - \lambda_d - \delta_d + d}{2}$ . Таким чином, загальний розв'язок системи рівнянь (2.26) для захоплення позитронів дефектами одного типу з врахуванням термічно індукованого детрепінгу буде мати вигляд:

$$\begin{cases} n_b(t) = C_1 e^{-\frac{\kappa_d - \lambda_b - \lambda_d - \delta_d - d}{2}t} + C_2 e^{-\frac{\kappa_d - \lambda_b - \lambda_d - \delta_d + d}{2}t} \\ n_d(t) = C_1 \left(1 + \frac{\lambda_b + \kappa_d - \lambda_d - \delta_d - d}{2}\right) e^{-\frac{\kappa_d - \lambda_b - \lambda_d - \delta_d - d}{2}t} + \\ + C_2 \left(1 + \frac{\lambda_b + \kappa_d - \lambda_d - \delta_d + d}{2}\right) e^{-\frac{\kappa_d - \lambda_b - \lambda_d - \delta_d + d}{2}t} \end{cases}. \quad (2.32)$$

Константи  $c_1$  та  $c_2$  можуть бути оцінені з урахуванням початкових умов (2.10):

$$C_1 = \frac{n_0(\lambda_b + \kappa_d - \lambda_d - \delta_d + d)}{2d}, \quad C_2 = \frac{n_0(-\lambda_b - \kappa_d + \lambda_d + \delta_d + d)}{2d}. \quad (2.33)$$

Крім цього, можуть бути обчисленні такі параметри двокомпонентного припасування (часи життя та інтенсивності) для подальшого використання в двостановій моделі захоплення позитронів:

$$\tau_1 = \frac{2}{\lambda_b + \lambda_d + \kappa_d + \delta_d + d} = \frac{2}{\frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_d} + \kappa_d + \delta_d + d}, \quad \tau_2 = \frac{\tau_1}{1 - \tau_1 d}, \quad (2.34)$$

$$I_1 = \frac{\frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_b} - \tau_1}{\tau_2 - \tau_1}, \quad I_2 = 1 - I_1 = \frac{\tau_2 - \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_b}}{\tau_2 - \tau_1}. \quad (2.35)$$

Параметр  $\tau_b$  обчислюється за формулою (2.23), однак параметри  $\kappa_d$  та  $\delta_d$  не можуть бути оціненими, оскільки вони залежать від невідомого значення  $\tau_d$ :

$$\kappa_d = \frac{I_1 I_2 (1/\tau_1 - 1/\tau_2)^2}{I_1/\tau_1 + I_2/\tau_2 - 1/\tau_d}, \quad (2.36)$$

$$\delta_d = \frac{(1/\tau_1 - 1/\tau_d) \cdot (1/\tau_2 - 1/\tau_d)}{I_1/\tau_1 + I_2/\tau_2 - 1/\tau_d}. \quad (2.37)$$

Таким чином, у випадку застосування двостанової моделі захоплення позитронів з урахуванням термоіндуктивного детрепінгом позитронів з дефектів в зворотному напрямку до бездефектного стану, застосовується процедура математичного розкладу на дві компоненти. В цьому випадку важко визначити параметри захоплення позитронів вільно-об'ємними дефектами чи пустотами, зокрема  $\kappa_d$  та  $\delta_d$ , оскільки кожен з них залежить від параметрів трепінгу-детрепінгу дефектів. Як і у попередньому випадку, час життя  $\tau_b$  є вищим ніж  $\tau_1$  ( $\tau_1 < \tau_b < \tau_2$ ).

Випадок захоплення позитронів дефектами в насиченні ( $I_2=1$ ,  $I_1=0$ ), реалізовується у тому випадку, коли концентрація дефектів є дуже високою, що унеможлиблює визначення реальних фізичних параметрів дефектів. Двокомпонентний розклад спектру ЧЖАП трансформується в однокомпонентний, однак значення  $\tau_b$  прямує до  $\tau_2$ .

Ще однією моделлю, яка описує захоплення позитронів дефектами в твердих тілах є тристанова модель, яка містить два типи дефектів при виключенні термічно індукованих виходів позитронів з кожного дефектно-пов'язаного стану (рис. 2.20). На даній схемі  $n_b$  – концентрація позитронів в бездефектному стані за час  $t$ ;  $\lambda_b$  – швидкість анігіляції позитронів в бездефектному середовищі ( $\lambda_b = \frac{1}{\tau_b}$ );  $n_{d1}$  – концентрація (кількість) позитронів, які захопилися дефектним станом 1 за час  $t$ ;  $\kappa_{d1}$  – швидкість захоплення позитронів дефектним станом 1;  $\lambda_{d1}$  – швидкість анігіляції позитронів в дефектному стані 1 ( $\lambda_{d1} = \frac{1}{\tau_{d1}}$ );  $n_{d2}$  – концентрація позитронів, які захопилися дефектним станом 2 за час  $t$ ;  $\kappa_{d2}$  – швидкість захоплення позитронів дефектним станом 2;  $\lambda_{d2}$  – швидкість анігіляції позитронів у дефектному стані 2 ( $\lambda_{d2} = \frac{1}{\tau_{d2}}$ ).



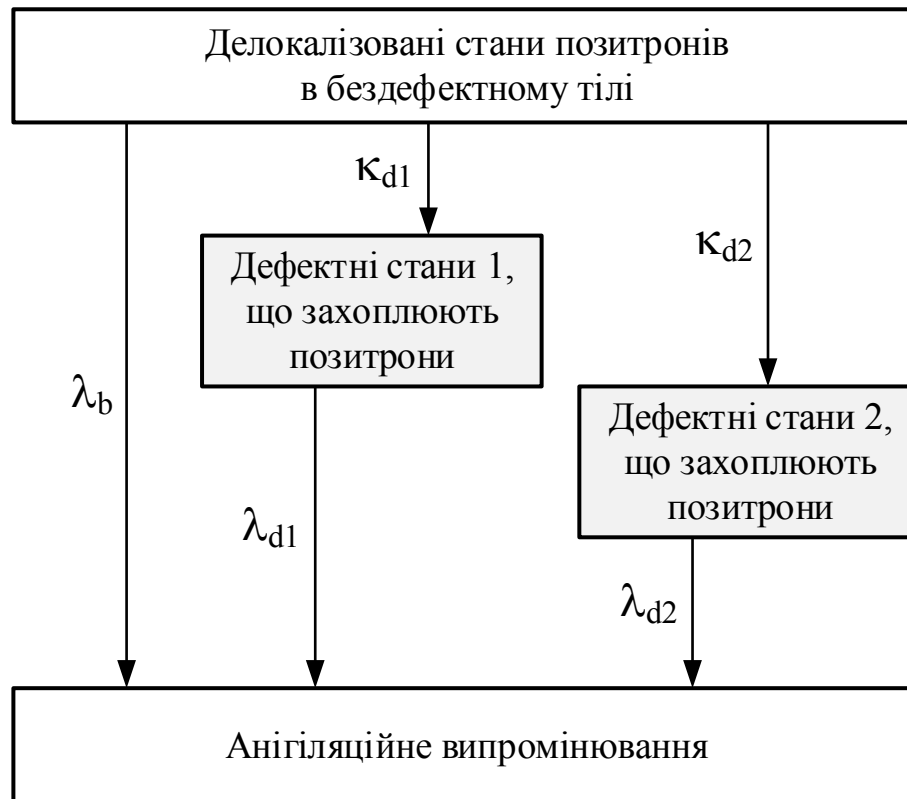


Рис. 2.20. Тристанова модель захоплення позитронів дефектами двох типів без урахування термічно індукованого детрепінгу позитронів.

Система диференціальних рівнянь для випадку захоплення позитронів двома типами дефектів буде мати вигляд:

$$\begin{cases} \frac{dn_b}{dt} = -(\lambda_b + \kappa_{d1} + \kappa_{d2})n_b \\ \frac{dn_{d1}}{dt} = \kappa_{d1}n_b - \lambda_{d1}n_{d1} \\ \frac{dn_{d2}}{dt} = \kappa_{d2}n_b - \lambda_{d2}n_{d2} \end{cases} \quad (2.38)$$

Розв'язання рівняння (2.38) має задовільняти таким початковим умовам:

$$\begin{cases} n_b(0) = n_0 \\ n_{d1}(0) = 0 \\ n_{d2}(0) = 0 \end{cases} \quad (2.39)$$

Розв'язання загального рівняння (2.26) може бути представлене у формі суми трьох експонент:

$$n(t) = n_0 \left( I_1' e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2' e^{-\frac{t}{\tau_2}} + I_3' e^{-\frac{t}{\tau_3}} \right), \quad (2.40)$$

фізично реальні компоненти ЧЖАП  $\tau'_1, \tau'_2, \tau'_3, I'_1, I'_2$  та  $I'_3$  можуть бути визначеними як:

$$\tau'_1 = \frac{\tau_b}{1 + \tau_b \cdot (\kappa_{d1} + \kappa_{d2})}, \quad \tau'_2 = \tau_{d1}, \quad \tau'_3 = \tau_{d2}, \quad (2.41)$$

$$\text{та } I'_1 = 1 - I'_2 - I'_3, \quad I'_2 = \frac{\kappa_{d1} \tau_{d1} \tau_b}{\tau_{d1} - \tau_b + (\kappa_{d1} + \kappa_{d2}) \tau_{d1} \tau_b}, \quad I'_3 = \frac{\kappa_{d2} \tau_{d2} \tau_b}{\tau_{d2} - \tau_b + (\kappa_{d1} + \kappa_{d2}) \tau_{d2} \tau_b}. \quad (2.42)$$

Параметри захоплення позитронів для даного випадку:

$$\tau_b = \left( \frac{I'_1}{\tau'_1} + \frac{I'_2}{\tau'_2} + \frac{I'_3}{\tau'_3} \right)^{-1} = \frac{\tau'_1 \tau'_2 \tau'_3}{I'_1 \tau'_2 \tau'_3 + I'_2 \tau'_1 \tau'_3 + I'_3 \tau'_1 \tau'_2}, \quad (2.43)$$

$$\kappa_{d1} = I'_2 \left( \frac{1}{\tau'_1} - \frac{1}{\tau'_2} \right), \quad \kappa_{d2} = I'_3 \left( \frac{1}{\tau'_1} - \frac{1}{\tau'_3} \right), \quad (2.44)$$

$$\tau_{av.} = I'_1 \tau'_1 + I'_2 \tau'_2 + I'_3 \tau'_3. \quad (2.45)$$

У випадку застосування трикомпонентного розкладу спектру ЧЖАП, кожен з параметрів математичного припасування  $(\tau_1, \tau_2, \tau_3, I_1, I_2, I_3)$  визначається у відповідності до рівнянь (2.38) та (2.42), таким чином, що  $\tau_1 = \tau'_1, \tau_2 = \tau'_2, \tau_3 = \tau'_3, I_1 = I'_1, I_2 = I'_2$  та  $I_3 = I'_3$ :

$$\tau_1 = \frac{\tau_b}{1 + \tau_b \cdot (\kappa_{d1} + \kappa_{d2})}, \quad \tau_2 = \tau_{d1}, \quad \tau_3 = \tau_{d2}, \quad (2.46)$$

$$I_1 = 1 - I_2 - I_3, \quad I_2 = \frac{\kappa_{d1} \tau_{d1} \tau_b}{\tau_{d1} - \tau_b + (\kappa_{d1} + \kappa_{d2}) \tau_{d1} \tau_b}, \quad I_3 = \frac{\kappa_{d2} \tau_{d2} \tau_b}{\tau_{d2} - \tau_b + (\kappa_{d1} + \kappa_{d2}) \tau_{d2} \tau_b}. \quad (2.47)$$

Крім цього, з використанням трикомпонентного розкладу спектру ЧЖАП можна одержати реальні фізичні параметри дефектів в рамках тристанової моделі захоплення позитронів:

$$\tau_b = \left( \frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2} + \frac{I_3}{\tau_3} \right)^{-1} = \frac{\tau_1 \tau_2 \tau_3}{I_1 \tau_2 \tau_3 + I_2 \tau_1 \tau_3 + I_3 \tau_1 \tau_2}, \quad (2.48)$$

$$\kappa_{d1} = I_2 \left( \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right), \quad \kappa_{d2} = I_3 \left( \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_3} \right), \quad (2.49)$$

$$\tau_{av.} = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2 + I_3 \tau_3. \quad (2.50)$$

Таким чином, для цієї моделі захоплення позитронів дефектами без урахування термічно індукованого детрепінгу позитронів, час життя  $\tau_b$  є значно вищим ніж час

життя  $\tau_1$ , дві інші компоненти спектрів ЧЖАП (з часами життя  $\tau_2$  та  $\tau_3$ , а також інтенсивності  $I_2$  та  $I_3$ ) є дефектно-пов'язаними компонентами, оскільки кожна з них описує анігіляцію позитронів, захоплених відповідним типом дефектів.

Якщо ж для даного випадку застосовувати двокомпонентну процедуру математичного припасування, то спектр буде мати форму:

$$n(t) = n_0 \left( I'_1 e^{-\frac{t}{\tau'_1}} + I'_2 e^{-\frac{t}{\tau'_2}} + I'_3 e^{-\frac{t}{\tau'_3}} \right) = n_0 \left( I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right), \quad (2.51)$$

де ліва частина рівняння описує реальні фізичні параметри ЧЖАП в рамках тристанової моделі (можуть бути визначені експериментально тільки з трикомпонентної процедури припасування), в той час, коли права частина містить експериментальні параметри припасування, одержані математичним розкладом спектру на дві компоненти.

Назагал, чіткої кореляції між параметрами ЧЖАП в обох частинах рівняння (2.51) не існує. Іншими словами, кожна експериментально визначена компонента припасування в правій частині рівняння є результатом накладання трьох реальних фізичних параметрів ЧЖАП в досліджуваних об'єктах.

У часткових випадках дво- та однокомпонентна процедура математичного припасування може бути застосована до тристанової моделі захоплення позитронів.

1. Розглянемо випадок одночасного насичення захоплення позитронів в двох типах дефектів, тобто, коли концентрація кожного з дефектів є дуже високою, і  $I'_2 + I'_3 = 1$  та  $I'_1 = 0$ . За цієї умови вираз (2.51) може бути представлений рівнянням:

$$n(t) = n_0 \left( I'_1 e^{-\frac{t}{\tau'_1}} + I'_2 e^{-\frac{t}{\tau'_2}} + I'_3 e^{-\frac{t}{\tau'_3}} \right) = n_0 \left( I'_2 e^{-\frac{t}{\tau'_2}} + I'_3 e^{-\frac{t}{\tau'_3}} \right) = n_0 \left( I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right). \quad (2.52)$$

З наведеного представлення параметри припасування будуть мати вигляд:

$$\tau_1 = \tau'_2 = \tau_{d1}, \quad \tau_2 = \tau'_3 = \tau_{d2}, \quad (2.53)$$

$$I_1 = I'_2 = \frac{\kappa_{d1} \tau_{d1} \tau_b}{\tau_{d1} - \tau_b + (\kappa_{d1} + \kappa_{d2}) \tau_{d1} \tau_b}, \quad I_2 = I'_3 = \frac{\kappa_{d2} \tau_{d2} \tau_b}{\tau_{d2} - \tau_b + (\kappa_{d1} + \kappa_{d2}) \tau_{d2} \tau_b} = 1 - I_1. \quad (2.54)$$

Прийнята вище умова одночасного насичення захоплення позитронів в двох типах дефектів  $I'_1 = 0$  може бути переписана з урахуванням виразів (2.53) та (2.54) у форму:

$$\frac{\kappa_{d1}\tau_{d1}\tau_b}{\tau_{d1} - \tau_b + (\kappa_{d1} + \kappa_{d2})\tau_{d1}\tau_b} + \frac{\kappa_{d2}\tau_{d2}\tau_b}{\tau_{d2} - \tau_b + (\kappa_{d1} + \kappa_{d2})\tau_{d2}\tau_b} = 1. \quad (2.55)$$

Вираз (2.55) вимагає одночасного виконання двох додаткових умов:

$$\kappa_{d1}\tau_{d1}\tau_b \gg \tau_{d1} - \tau_b \quad \text{та} \quad \kappa_{d2}\tau_{d2}\tau_b \gg \tau_{d2} - \tau_b, \quad (2.56)$$

кожна з яких еквівалентна умовам:

$$\kappa_{d1} \gg \frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_{d1}} \quad \text{та} \quad \kappa_{d2} \gg \frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_{d2}}. \quad (2.57)$$

Слід відзначити, що обидва вирази (2.56) та (2.57) є аналітичним виразами вимоги насичення захоплення позитронів “подвійними дефектами” в твердих тілах. Вони відображають досить високу концентрацію кожного з дефектів у досліджених матеріалах, оскільки всі позитрони захопилися дефектними станами 1 та/або дефектними станами 2 до анігіляції (середня відстань між окремими вільнооб’ємними дефектами обох типів є значно меншою ніж довжина дифузії позитрона в бездефектному середовищі).

Беручи одночасно до уваги умови (2.80) та (2.81), можна показати, що:

$$I_1 \cong \frac{\kappa_{d1}}{\kappa_{d1} + \kappa_{d2}}, \quad I_2 \cong \frac{\kappa_{d2}}{\kappa_{d1} + \kappa_{d2}} \quad \text{та} \quad \frac{I_1}{I_2} = \frac{\kappa_{d1}}{\kappa_{d2}} \quad (2.58)$$

Таким чином, у випадку одночасного насичення захоплення позитронів в двох типах дефектів, кожен експериментально одержаний параметр ЧЖАП в рамках двокомпонентного розкладу описує відповідне захоплення позитронів цими дефектами. Тобто, процес захоплення позитронів визначається на основі експериментальних значень  $\tau_1$ ,  $I_1$ ,  $\tau_2$  та  $I_2$ .

2. Інший випадок можливий при одночасному насиченні захопленням позитронів в дефектах двох типів з близькими часами життя.

При застосуванні однокомпонентної процедури припасування, одержані експериментальні дані з умов (2.56) та (2.57), в загальному, не мають чітких

кореляцій між обчисленими параметрами  $(\tau_1, I_1)$  та реальними фізичними параметрами ЧЖАП  $(\tau_1, I_1, \tau_2, I_2)$  в рівнянні (2.52), оскільки вони можуть накладатися.

Однак дана ситуація може одержати розв'язання, якщо обидва дефектно-пов'язані часи життя  $\tau_1 = \tau_{d1}$  та  $\tau_2 = \tau_{d2}$  є близькими за значеннями. За цієї умови сума двох експонент з реальними фізичними параметрами ЧЖАП  $(\tau_1, I_1, \tau_2, I_2)$ , може бути замінена на одну експоненту. В результаті, вираз (2.52) перетвориться у рівняння:

$$n(t) = n_0 \left( I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) = n_0 e^{-\frac{t}{\tau_{av}}}, \quad (2.59)$$

де

$$\tau_{av} = \frac{I_1}{I_1 + I_2} \tau_{d1} + \frac{I_2}{I_1 + I_2} \tau_{d2}, \quad (2.60)$$

інтенсивності  $I_1$  та  $I_2$  визначені з (2.58).

Беручи до уваги, що  $I_1$  та  $I_2$  можуть бути апроксимаційно представлені виразами (2.54), умови (2.56) та (2.57) для одночасного насичення захопленням позитронів “подвійними дефектами” можуть бути представлені виразом:

$$\tau_d = \frac{\kappa_{d1}}{\kappa_{d1} + \kappa_{d2}} \tau_{d1} + \frac{\kappa_{d2}}{\kappa_{d1} + \kappa_{d2}} \tau_{d2}. \quad (2.61)$$

Таким чином, однокомпонентна процедура математичного припасування може застосовуватися для опису процесів одночасного насичення захопленням позитронів в двох типах дефектів з близькими часами життя в рамках захопленням позитронів одними “середніми” дефектами.

3. Випадок неодночасного захоплення позитронів двома типами дефектів, коли обидва дефектно-пов'язані часи життя  $\tau_{d1}$  та  $\tau_{d2}$  за значеннями є близькими один до одного (але  $\kappa_{d1}$  не є близьким до  $\kappa_{d2}$ ), але відрізняються часами життя  $\tau'_1$ . За таких умов вираз (2.51) буде мати вигляд:

$$n(t) = n_0 \left( I'_1 e^{-\frac{t}{\tau'_1}} + I'_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + I'_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}} \right) = n_0 \left( I'_1 e^{-\frac{t}{\tau'_1}} + (I'_2 + I'_3) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_d}} \right) = n_0 \left( I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right). \quad (2.62)$$

Захоплення позитронів буде описуватися двокомпонентним розкладом спектрів ЧЖАП:

$$\tau_1 = \tau'_1 = \frac{\tau_b}{1 + \tau_b \cdot (\kappa_{d1} + \kappa_{d2})}, \quad \tau_2 = \tau_d = \frac{I'_2}{I'_2 + I'_3} \tau_{d1} + \frac{I'_3}{I'_2 + I'_3} \tau_{d2}, \quad (2.63)$$

$$I_1 = I'_1, \quad I_2 = 1 - I_1 = I'_2 + I'_3 = \frac{\kappa_{d1} \tau_{d1} \tau_b}{\tau_{d1} - \tau_b + (\kappa_{d1} + \kappa_{d2}) \tau_{d1} \tau_b} + \frac{\kappa_{d2} \tau_{d2} \tau_b}{\tau_{d2} - \tau_b + (\kappa_{d1} + \kappa_{d2}) \tau_{d2} \tau_b}. \quad (2.64)$$

Параметр  $\tau_2$  умовно можна розглядати як середній дефектно-пов'язаний час життя  $\tau_{av.d}$ . Таким чином, цей конкретний випадок тристанової моделі захоплення позитронів можна розглядати в рамках двостанової моделі з одними “середніми” дефектами.

Сума швидкості захоплення позитронів двома типами дефектів ( $\kappa_{d1} + \kappa_{d2}$ ) може бути обчислена з використанням параметрів  $\tau_b$  та  $\tau_{av}$ , визначених як для двокомпонентного припасування в рамках двостанової моделі з рівнянь (2.23)-(2.25):

$$\kappa_{d1} + \kappa_{d2} = \frac{\tau_b - \tau_1}{\tau_b \tau_1} = \frac{\tau - \tau_b}{\tau_2 - \tau} \cdot \frac{1}{\tau_b}. \quad (2.65)$$

4. Випадок захоплення позитронів двома типами дефектів з близькими часами життя за умови насичення захоплення позитронів одним з цих дефектів.

Якщо швидкості захоплення позитронів для одного з двох дефектів є досить великою, то виконується умова:

$$\kappa_{d1} + \kappa_{d2} \gg \frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_{d1,2}}, \quad (2.66)$$

Тоді рівняння (2.59) перетворюється у:

$$n(t) = n_0 \left( I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) = n_0 e^{-\frac{t}{\tau_2}}, \quad (2.67)$$

а час життя  $\tau_2$  визначається як:

$$\tau_2 = \tau_d \cong \frac{\kappa_{d1}}{\kappa_{d1} + \kappa_{d2}} \tau_{d1} + \frac{\kappa_{d2}}{\kappa_{d1} + \kappa_{d2}} \tau_{d2}. \quad (2.68)$$

Цей випадок можна розглядати як насичення захоплення позитронів одними “середніми” дефектами, використовуючи однокомпонентну процедуру припасування.

5. Випадок захоплення позитронів двома типами дефектів, один з яких має дефектно-пов'язаний час життя близький до короткотривалого часу життя  $\tau'_1$ . При цьому ці обидва часи життя відрізняються від третього часу життя  $\tau'_3 = \tau_{d2}$ . Вираз (2.62) набуде вигляду:

$$n(t) = n_0 \left( I'_1 e^{-\frac{t}{\tau'_1}} + I'_2 e^{-\frac{t}{\tau'_2}} + I'_3 e^{-\frac{t}{\tau'_3}} \right) = n_0 \left( (I'_1 + I'_2) \cdot e^{-\frac{t}{\tau'_{1,2}}} + I'_3 e^{-\frac{t}{\tau'_3}} \right) = n_0 \left( I_1 e^{-\frac{t}{\tau'_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau'_2}} \right). \quad (2.69)$$

Значення параметрів припасування в рамках двокомпонентного розкладу спектру ЧЖАП будуть мати вигляд:

$$\tau_1 = \frac{I'_1}{I'_1 + I'_2} \tau'_1 + \frac{I'_2}{I'_1 + I'_2} \tau'_2 = \frac{I'_1}{I'_1 + I'_2} \tau'_1 + \frac{I'_2}{I'_1 + I'_2} \tau_{d1}, \quad \tau_2 = \tau'_3 = \tau_{d2}, \quad (2.70)$$

$$I_1 = I'_1 + I'_2, \quad I_2 = 1 - I_1 = I'_3 = \frac{\kappa_{d2} \tau_{d2} \tau_b}{\tau_{d2} - \tau_b + (\kappa_{d1} + \kappa_{d2}) \tau_{d2} \tau_b}. \quad (2.71)$$

Використовуючи рівняння (2.41) та (2.43), можна показати, що:

$$\tau_1 = \frac{1 + \kappa_{d1} \tau_{d1} \left( 1 + \frac{\kappa_{d2} \tau_b \tau_{d2}}{\tau_{d2} - \tau_b + \kappa_{d1} \tau_b \tau_{d2}} \right)}{1 + (\kappa_{d1} + \kappa_{d2}) \tau_b}, \quad (2.72)$$

$$\kappa_{d1} = \frac{\tau_1 (\tau_{d2} - I_2 \tau_b) - I_1 \tau_{d2} \tau_b}{\tau_b \tau_{d2} (\tau_{d1} - \tau_1)}, \quad \kappa_{d2} = \frac{I_2 \cdot \tau_{d2} - \tau_b + \kappa_{d1} \tau_b \tau_{d2}}{I_1 \tau_b \tau_{d2}}. \quad (2.73)$$

Таким чином, в цьому випадку, будь-які дефектно-пов'язані швидкості захоплення позитронів не можуть бути обчисленими на основі експериментальних даних ЧЖАП.

У досліджуваних ХС систем Ge-Ga-Se та Ge-Ga-S-CsCl процеси позитронної анігіляції описується в рамках двостанової моделі захоплення позитронів з одним типом дефектів. В цьому випадку всі зміни відображаються у другій дефектно-пов'язаній компоненті. Перша компонента служить для збалансування, а інтенсивність третьої компоненти при розділеному x3-розкладі спектру є на рівні статистичних відхилень, однак вона необхідна для використання в рамках взаємозв'язаного алгоритму x3-x2 розкладу анігіляційних спектрів.

## 2.6.2. Багатокомпонентні моделі захоплення позитронів дефектами та нанопустотами в керамічних матеріалах

Дещо інші тенденції спостерігаються для твердих тіл, одержаних на основі порошкових матеріалів, зокрема, кераміки. Перші результати, одержані методом ЧЖАП, для таких матеріалів були представлені школою Р. Краузе-Рехберга (R. Krause-Rehberg) з Університету Мартіна-Лютера (Німеччина) і стосувалися металевих Cu, W- та Ni-містких порошоків [206-210]. В їх дослідженнях при опрацюванні спектрів ЧЖАП використовувалася трикомпонентна процедура математичного припасування. Перша компонента (часи життя  $\tau_1 = \tau_b \approx 0,10-0,12$  нс) описувала анігіляцію позитронів на внутрішніх поверхнях зерен, друга компонента (часи життя  $\tau = \tau_{gb} \approx 0,25-0,35$  нс) відповідала за захоплення позитронів на міжзеренних границях, а третя компонента (часи життя  $\tau_3 = \tau_{surf} \approx 0,5-0,6$  нс) – розпаду атомів *Ps* у порах. Одержані результати описувалися в рамках двостанової моделі захоплення позитронів дефектами.

При дослідженні перовскітної кераміки BaTiO<sub>3</sub> групою Х.Т. Лангхамера (H.T. Langhammer) кращі результати також були одержані при двокомпонентному розкладі. Було встановлено, що основними місцями захоплення позитронів є міжзеренні границі (часи життя  $\sim 0,25-0,35$  нс) та пори (часи життя  $\sim 0,50-0,60$  нс) [211].

При дослідженні кераміки BaTiO<sub>3</sub>, легованої La, було показано неможливість довільного розкладу спектрів ЧЖАП, а захоплення позитронів приписувалось вакансіям O або Ba [212,213]. Було також встановлено, що чим менше керамічне зерно, тим більший середній час життя позитронів  $\tau_{av}$ . При дослідженні діелектричної кераміки SrTiO<sub>3</sub> [103], було показано, що основними дефектами структури в цьому матеріалі є вакансійні кластери (час життя  $\tau_2 = 450$  пс).

У попередніх випадках третя компонента не аналізувалася. Інший підхід був запропонований школою Є. Дризєка (J. Drysek) з Інституту ядерної фізики (Польща) [214-216]. Ними було обґрунтовано можливість виникнення *Ps* в поруватих матеріалах і показано, що спектр ЧЖАП може містити три складові, які



відображають анігіляцію позитронів у вільному стані ( $\tau = \tau_b = 0,3-0,4$  пс), анігіляцію  $p$ - $Ps$  ( $\tau_l = \tau_{p-Ps} = 125$  пс) та від анігіляцію  $o$ - $Ps$  в порах ( $\tau_3 = \tau_p^{o-Ps} = 0,5$  нс).

Для розвитку феноменологічної моделі позитронної анігіляції в функціональній поруватій кераміці шпінельного типу було зроблено три основні кроки. Перші два кроки – в Університеті Калькута (Індія) при дослідженні перовскітної кераміки систем La-Pb-Mn-Cr-O [217], La-Pb-Mn-O [218] та нанокристалічних шпінельних феритів [219,220]. В цих випадках, при розкладі спектрів ЧЖАП на дві-, три- та чотири компоненти, кращі результати одержувалися при трикомпонентному припасуванні. Було показано, що довготривала компонента з часом життя  $\tau_3 \cong 1,15$  нс відповідає анігіляції  $o$ - $Ps$  в нанорозмірних пустотах. Однак, через малу інтенсивність цієї компоненти ( $I_3 < 0,02-0,03$ ), в подальших дослідженнях вона не розглядалася.

Наступний, третій крок, був зроблений в Університеті Січуан (Китай) при дослідженні прозорої кераміки  $MgAl_2O_4$ , одержаної методом гарячого пресування [221]. При опрацюванні спектрів ЧЖАП кращі результати ( $\tau_l = 0,20$  нс,  $I_l = 0,80$ ;  $\tau_2 = 0,40$  нс,  $I_2 = 0,19$ ) також одержувалися при розкладі на три компоненти, однак третя компонента не аналізувалася.

Таким чином, в переліченій вище матеріалах позитронна анігіляція приписується в основному індивідуальним вакансіям, вакансійним кластерам, міжзеренних границям та нанорозмірним пустотам, які можуть захоплювати атоми  $Ps$ . Для розглянутих випадків кращі результати одержувалися при математичному розкладі спектру часів життя позитронів на три незалежні компоненти, дві з яких відносилися до каналу захоплення позитронів дефектами, а третя – до анігіляції  $o$ - $Ps$ . Однак розвинути феноменологічну модель, яка б врахувала всі канали анігіляції позитронів так і не вдавалося, через ускладнення в інтерпретації результатів. В багатьох випадках (як, наприклад в [221]), інформація про третю складову спектру не представлялася. Поряд з цим, при вивченні процесів вологопоглинання в поруватих цементних пастах [143,174,222] було показано, що канал позитронної анігіляції з довготривалою компонентою спектру пов'язаний з “pick-off” анігіляції  $o$ - $Ps$  в наповнених вологою порах.

Проаналізувавши основні досягнення в застосуванні методу ЧЖАП до поруватих матеріалів можна запропонувати узагальнену схему каналів позитронної анігіляції в них (рис. 2.21).

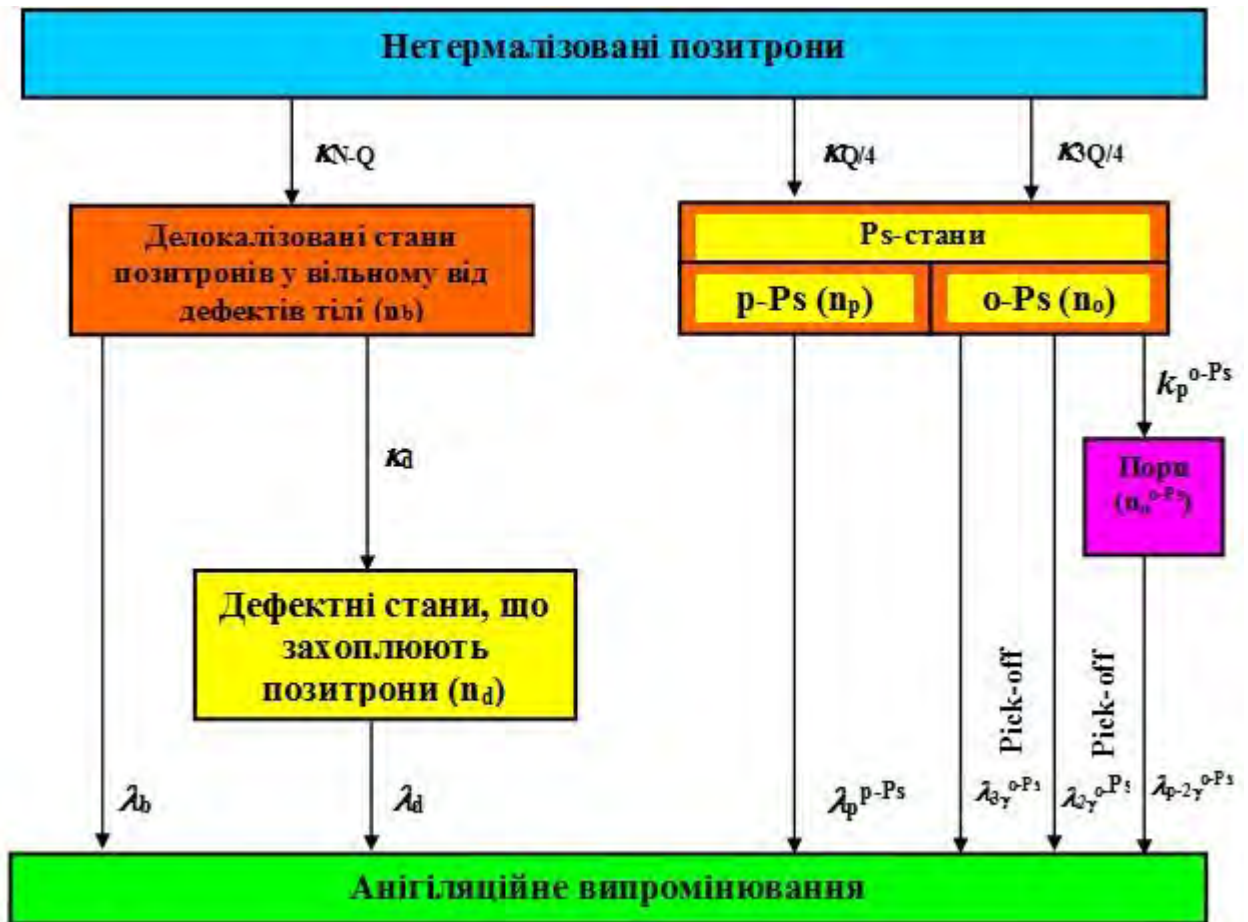


Рис. 2.21. Багатоканальна модель позитронної анігіляції в матеріалах з розвинуеною поруватою структурою [198,205].

Загальна кількість нетермалізованих позитронів в цій схемі становить  $N$ . Частина позитронів може вільно анігілювати з делокалізованого стану зі швидкістю  $\lambda_b$  або попередньо захоплюватися дефектами із швидкістю  $k_d$ , а потім анігілювати із швидкістю  $\lambda_d$ . З частини позитронів  $Q$  формується  $Ps$  (25 %  $p$ - $Ps$  та 75 %  $o$ - $Ps$ ).  $p$ - $Ps$  вільно анігілює на  $2\gamma$ -кванти із швидкістю  $\lambda_{2\gamma}^{p-Ps}$ . Частина  $o$ - $Ps$  вільно анігілює на  $3\gamma$ -кванти із швидкістю  $\lambda_{3\gamma}^{o-Ps}$  та через процес “pick-off” – на  $2\gamma$ -кванти із швидкістю  $\lambda_{2\gamma}^{o-Ps}$ . Решта  $o$ - $Ps$  концентрацією  $n^{o-Ps}$  захоплюється порами із швидкістю  $k_p^{o-Ps}$ , а потім анігілює через процес “pick-off” на  $2\gamma$ -кванти із швидкістю  $\lambda_{p-2\gamma}^{o-Ps}$ .

Представлену на рис. 2.21 схему можна розглядати як трикомпонентну, де перша компонента пов'язана з вільною анігіляцією позитронів та анігіляцією  $p$ - $Ps$  на  $2\gamma$ -кванти (канал  $\lambda_b + \lambda_{2\gamma}^{p-Ps}$ ). Друга компонента пов'язана з об'ємними дефектами, такими як вакансійні кластери, міжзеренні границі, тощо (канал  $\lambda_d$ ). Третя компонента пов'язана з процесом “pick-off” анігіляції  $o$ - $Ps$  в порах (канал  $\lambda_{p-2\gamma}^{o-Ps}$ ). Проте, в альтернативі можливі і інші канали позитронної анігіляції, які в тій чи іншій мірі можна віднести до трьох розглянутих вище каналів. Так, в першу компоненту може давати вклад анігіляція позитронів на дефектах типу вакансій, де позитрони дуже швидко анігілюють. В третю компоненту може давати вклад анігіляція  $o$ - $Ps$  в порах різних розмірів, а також анігіляція в інших фазах, наявних в поруватому матеріалі (наприклад, у воді).

Таким чином, в керамічних матеріалах, в тому числі і в досліджуваній модифікованій кераміці  $MgO-Al_2O_3$ , процеси позитронної анігіляції описується багатоконпонентною моделлю, яка містить канал захоплення позитронів дефектами та канал розпаду атомів  $Ps$  (чи  $o$ - $Ps$  через процес “pick-off” в нанопорах, зокрема, наповнених вологою).

Раніше було показано [223], що перший канал містить дві компоненти: першу компоненту з параметрами  $(\tau_1, I_1)$  відображає мікроструктурні особливості матеріалу, а друга з параметрами  $(\tau_2, I_2)$  описує об'ємні дефекти поблизу міжзеренних границь, сформовані виділеними додатковими фазами. Другий канал містив тільки одну компоненту з параметрами  $(\tau_3, I_3)$  та відображав процес “pick-off” анігіляції  $o$ - $Ps$  в нанопорах.

В ході досліджень було показано, що при адсорбції керамічним матеріалом вологи процес “pick-off” анігіляції  $o$ - $Ps$  відбувається інтенсивніше, що відображається в зростанні параметра  $I_3$ .

Однак, після проведення досліджень сухої та зволоженої модифікованої кераміки  $MgO-Al_2O_3$  з використанням високо-статистичних вимірювань спектрів ЧЖАП, вдалося зафіксувати розклад на чотири компоненти (x4-розклад). Тобто, другий канал містив дві компоненти з параметрами  $(\tau_3, I_3)$  та  $(\tau_4, I_4)$ , які відображали

розпад атомів  $o\text{-Ps}$  в нанопорах. Однак зміна параметрів цих компонент є принципово різною. Так, при зволоженні кераміки інтенсивність третьої компоненти  $I_3$  зростала, а інтенсивність четвертої компоненти  $I_4$  спадала. Значення часів життя  $\tau_3$  та  $\tau_4$  при цьому відрізнялися на порядок. Таким чином, багатоконпонентна модель захоплення позитронів в матеріалах з розвиненою поруватою структурою була модифікована до такої, яка відображає всі можливі процеси позитронної анігіляції в поруватих твердих тілах. Отже, другий канал містить дві компоненти, перша з яких з параметрами  $(\tau_3, I_3)$  відображає анігіляцію  $o\text{-Ps}$  через процес “pick-off” як в нанопорах розміром  $\sim 0,2\text{-}0,3$  нм так і адсорбованій воді за «бульбашковим» механізмом, що і зумовлює зростання інтенсивності  $I_3$ . Друга компонента цього каналу з параметрами  $(\tau_4, I_4)$  описує анігіляцію  $o\text{-Ps}$  також через процес “pick-off”, але в незаповненому вологою об’ємі пор розміром  $\sim 1,8\text{-}2$  нм. В цьому випадку молекули води формують шар по стінках пори, тому інтенсивність  $I_4$  спадає.

Слід також відзначити, що третя компонента  $(\tau_3, I_3)$  модифікованої багатоконпонентної моделі позитрон-позитронієвої анігіляції в поруватих керамічних матеріалах з адсорбційно-десорбційною здатністю може модифікувати другу компоненту  $(\tau_2, I_2)$  при наповненні матеріалу парами вологи, тоді як четверта компонента відображає зовсім інші процеси. Однак у випадку занурення кераміки в воду, весь процес “pick-off” анігіляції відбувається у воді, яка не потрапила до міжзернних границь, а локалізувалася в нанопорах.

У випадку матеріалів з розвиненою поруватою структурою, наприклад, біосклі та полімерах [224,225], можливий розклад на 5 і більше компонент. В цьому випадку компоненти 4-5 будуть поводити себе аналогічно до 4 компоненти в кераміці. Тому модифікована багатоконпонентна модель позитрон-позитронієвої анігіляції (рис. 2.22) може використовуватися не лише для опису процесів позитронної анігіляції в поруватій кераміці, але й в поруватих матеріалах іншого структурного походження.

Беручи до уваги, що друга та третя компоненти спектру ЧЖАП з параметрами  $(\tau_2, I_2)$  та  $(\tau_3, I_3)$  взаємно впливають на захоплення позитронів дефектами та нанопустотами та взаємозаміщуються, можна запропонувати алгоритм

взаємозв'язаного  $x^3-x^2$  розкладу анігіляційних спектрів для вивчення впливу модифікаторів (наприклад, вологи в поруватих керамічних твердих тілах, нанокристалів у сктеклах, наночастинок, тощо) на структурні властивості модифікованих матриць [226].

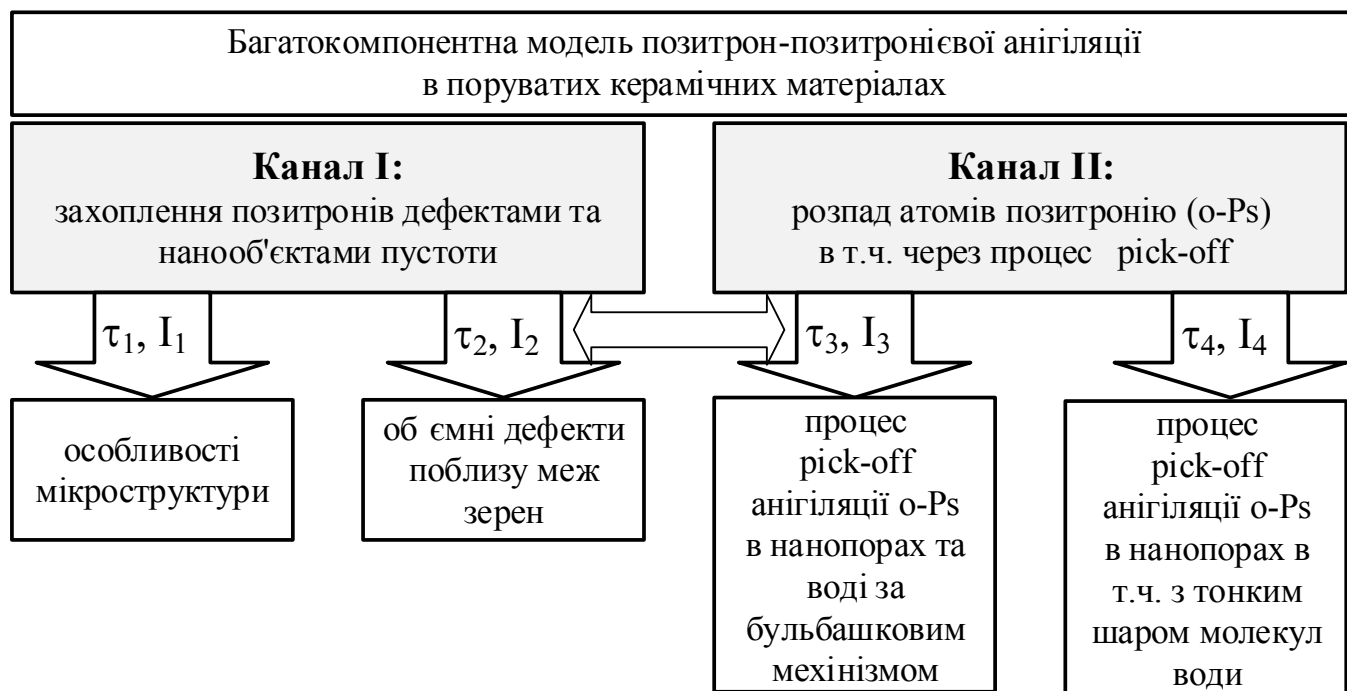


Рис. 2.22. Мультиканальна модель позитрон-позитронієвої анігіляції  
в поруватих керамічних матеріалах  
з врахуванням адсорбційно-десорбційних процесів.

## 2.7. Методологія взаємозв'язаного позитрон-позитронієвого захоплення в рамках алгоритму $x^3-x^2$ -розкладу анігіляційних спектрів

У запропонованій моделі ми спробували розділити вклади в першу компоненту спектру ЧЖАП, відділивши процес, зумовлений наноструктуруванням самим дефектів [226,227]. Беручи до уваги адитивність двостанової моделі захоплення позитронів цими дефектними станами, одержимо реалістичний математичний інструмент для їх кількісного опису. Для цього використана процедура взаємозв'язаного розкладу, яка дозволяє перетворення вимірних спектрів ЧЖАП з потрійної форми у подвійну.

Такий аналіз дозволяє встановити закономірності модифікації внутрішнього вільного простору в скло-керамічних матеріалах, спричинені введення додаткових компонентів (чи наночастинок) або формування нанокристалітів в структурі основної матриці. В рамках цього підходу досягається параметризація нанооб'єктів пустоти, пов'язаних з включеннями даних модифікаторів, що відображається двома новими компонентами спектрів  $(\tau_n, I_n)$  та  $(\tau_{int}, I_{int})$ , одержаними за умови збалансування каналів розпаду позитронію та захоплення позитронів в модифікованій матриці. Схематично цей процес зображений на рис. 2.23.

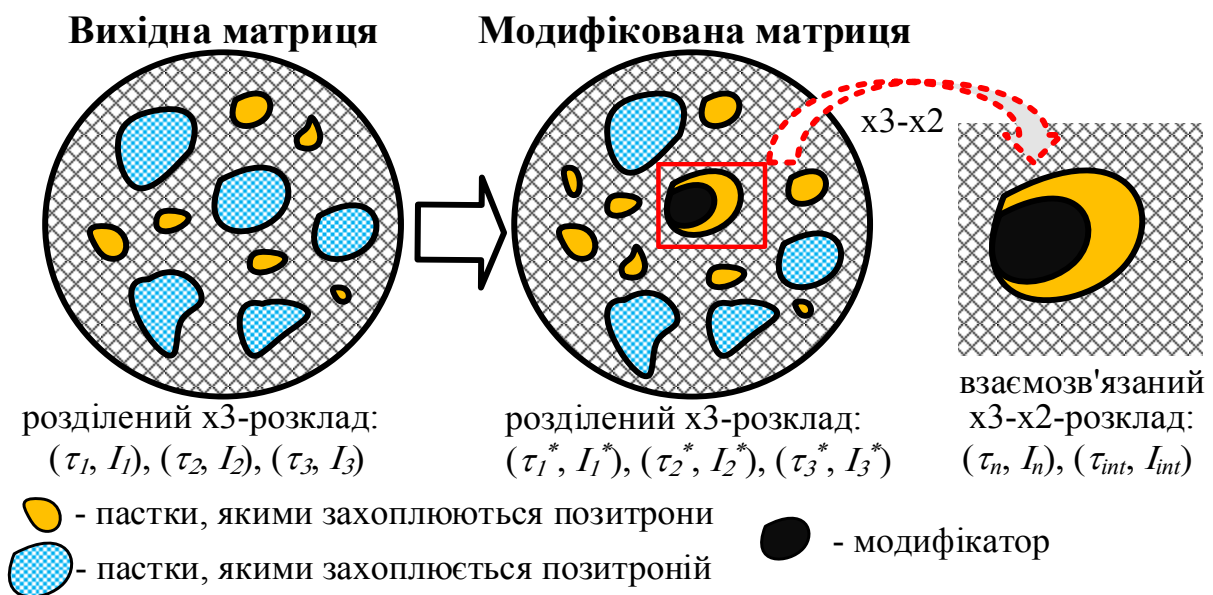


Рис. 2.23. Схематичне зображення модифікації внутрішнього вільного простору та його відображення в розкладі позитронних анігіляційних спектрів в процесі наноструктурування скло-керамічної матриці.

Розглянемо детальніше (модельно та схематично) застосування алгоритму x3-x2-розкладу анігіляційних спектрів до вихідної та модифікованої матриці. Спершу даний аналіз необхідно застосувати до вихідної матриці без впроваджених модифікаторів з вкладками  $(\tau_1, I_1)$ ,  $(\tau_2, I_2)$  та  $(\tau_3, I_3)$  в рамках потрійної декомпозиції спектру ЧЖАП ( $I_1 + I_2 + I_3 = 1$ ). Дана модель легко перетворюється у подвійну форму (рис. шляхом видалення вкладу  $I_p = I_3/3$  анігіляції  $p$ -Ps з часом життя  $\tau_p = 0,125$  нс з першого каналу, а також вкладу  $(\tau_3, I_3)$  з третього каналу до загального каналу

захоплення позитронів дефектами. Таким чином, можна оцінити вклад  $(\tau_a, I_a)$  в перший канал без  $p$ - $Ps$ :  $\tau_a I_a = \tau_1 I_1 - \tau_p I_p, I_a = I_1 - I_p$  (рис. 2.24).

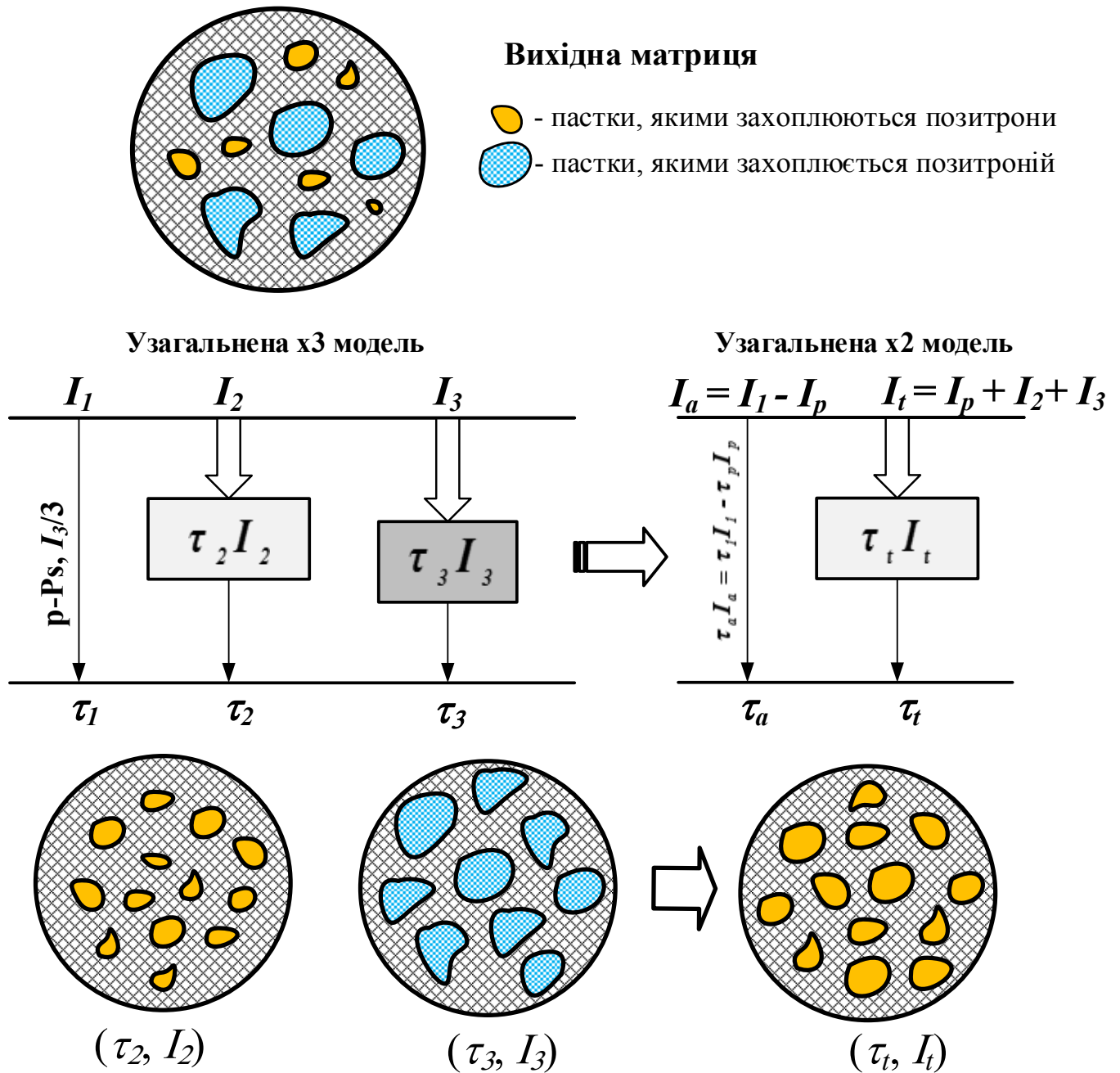


Рис. 2.24. Трансформація узагальненої x3 моделі в x2 модель

для вихідної матриці  $(\tau_t I_t = \tau_p I_p + \tau_2 I_2 + \tau_3 I_3)$ .

У модифікованій матриці одержуємо вклади компонент  $(\tau_1^*, I_1^*)$ ,  $(\tau_2^*, I_2^*)$  та  $(\tau_3^*, I_3^*)$  в рамках трикомпонентного розкладу спектрів ЧЖАП ( $I_1^* + I_2^* + I_3^* = 1$ ). Також знайдемо вклад з додаткового каналу захоплення позитронів дефектами  $(\tau_{int},$

$I_{int}$ ) за умови, що другий канал складається з цих «int» центрів та залишкової кількості центрів захоплення  $o$ -Ps, подібно як для вихідної матриці:  $I_2^* = I_{int} + I_3^* \cdot (I_2/I_3)$ ,  $\tau_2^* \cdot I_2^* = \tau_{int} \cdot I_{int} + \tau_2 \cdot (I_2^* - I_{int})$ .

Перетворюючи потрібний розклад спектру ЧЖАП в подвійний (рис. 2.25) з компонентами  $(\tau_a^*, I_a^*)$  та  $(\tau_t^*, I_t^*)$  подібно як для вихідної матриці, можна знайти компенсаційний вклад  $(\tau_n, I_n)$ , який впливає з додаткового каналу захоплення  $(\tau_{int}, I_{int})$ .

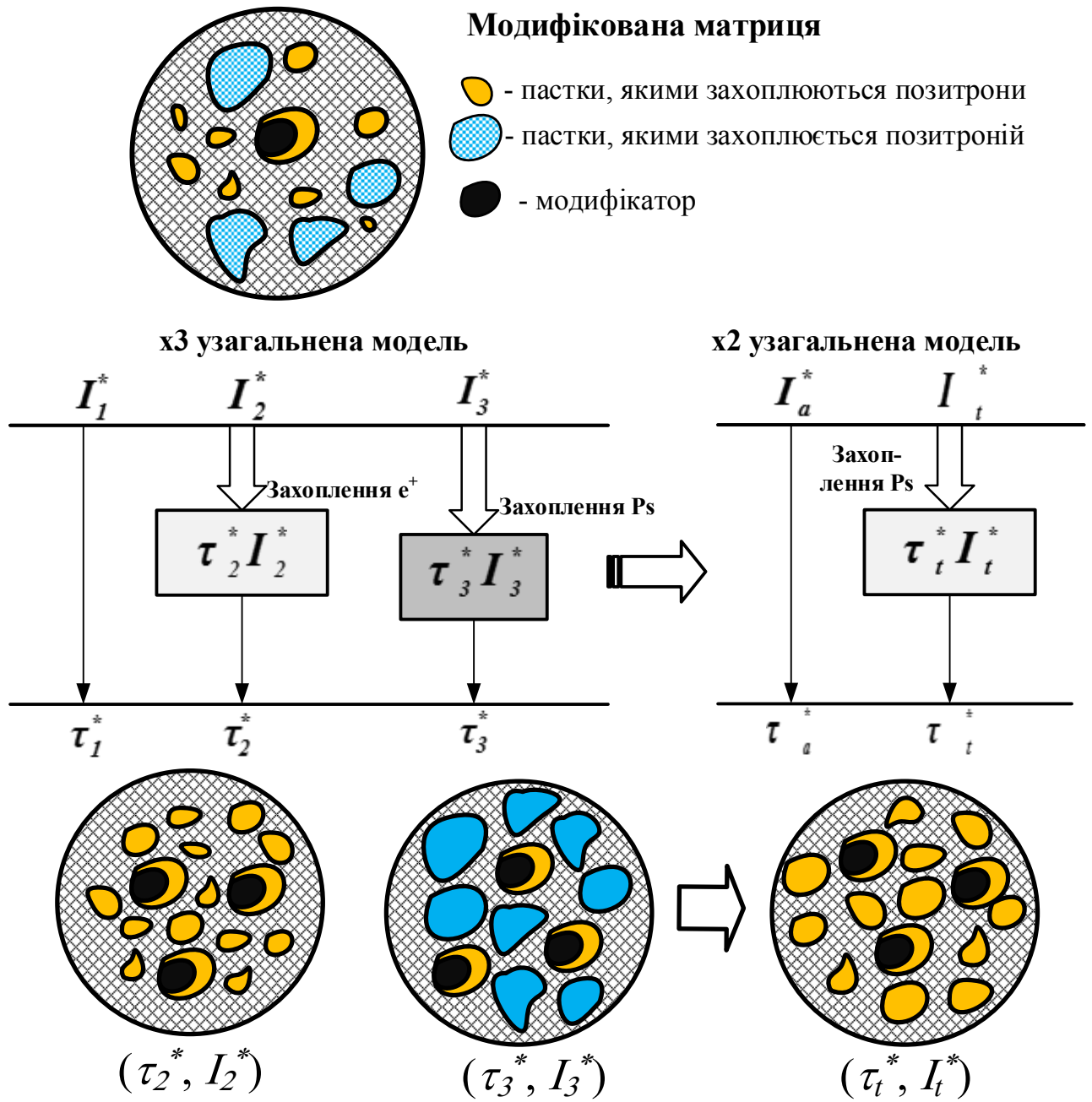


Рис. 2.25. Трансформація узагальненої х3 моделі в х2 модель для модифікованої матриці.



За цієї умови доцільно зрівноважити вклад  $(\tau_n \cdot I_n)$  в компоненту  $(\tau_a^*, I_a^*)$  без  $p$ - $Ps$  з вкладом  $(\tau_{int} \cdot I_{int})$  в  $(\tau_2^*, I_2^*)$ :  $\tau_n \cdot I_n / \tau_a^* \cdot I_a^* = \tau_{int} \cdot I_{int} / \tau_2^* \cdot I_2^*$ .

Узагальнена x2 модель модифікованої матриці може бути трансформованою у дві підмоделі, з врахуванням балансу каналів (рис. 2.26 та рис. 2.27).

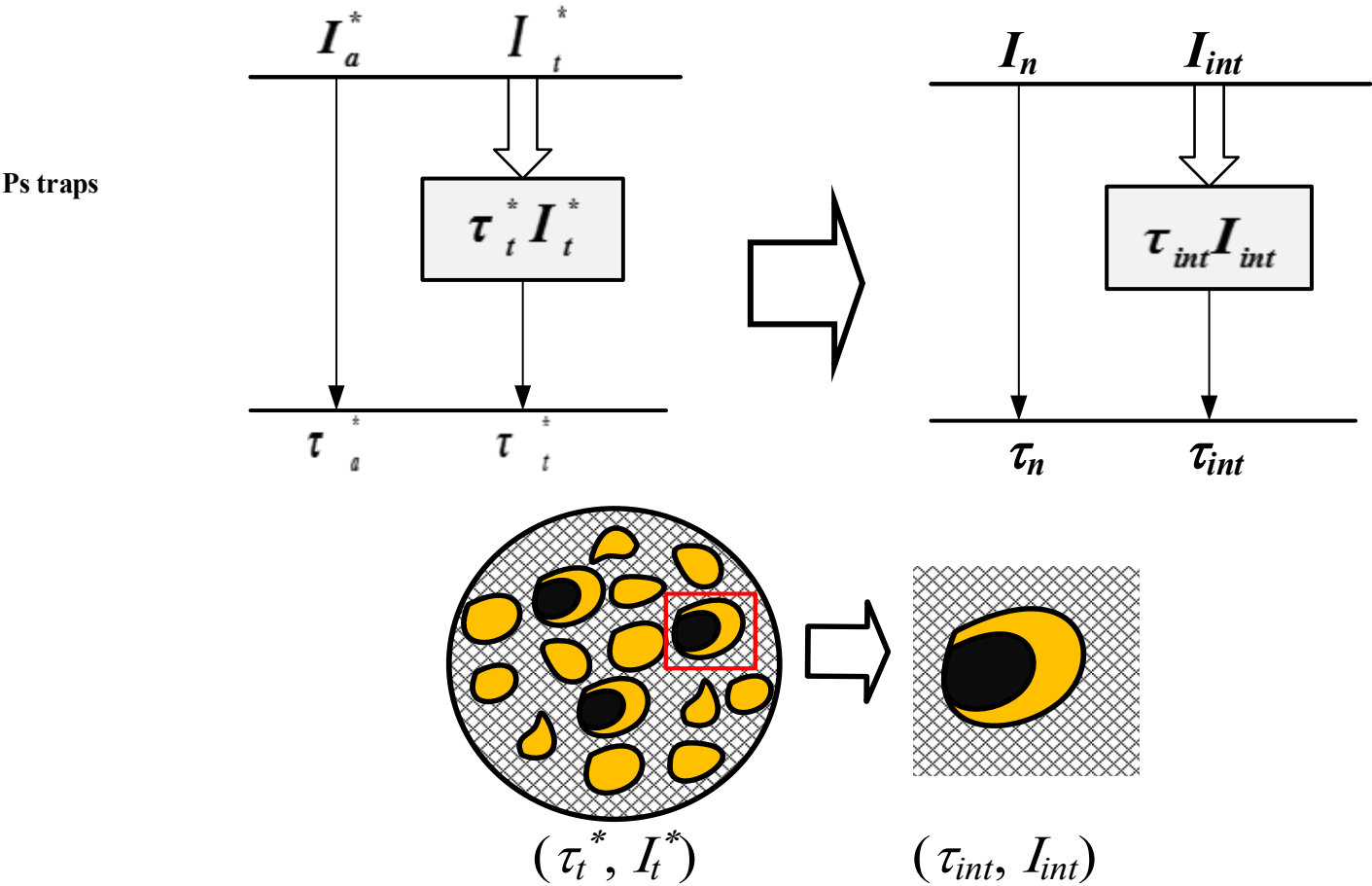


Рис. 2.26. Перетворення узагальненої x2 моделі модифікованої матриці у першу підмодель з параметрами каналів  $(\tau_n, I_n)$  та  $(\tau_{int}, I_{int})$ .

У випадку перетворення x2 моделі модифікованої матриці в першу підмодель необхідним є виконання балансу першого каналу:

$$\tau_a^* I_a^* = \tau_a I_a' - \tau_n I_n \quad \text{та} \quad I_a^* = I_a' + I_n \quad (2.74)$$

та балансу другого каналу:

$$\tau_{int} I_{int} = \tau_2^* I_2^* - \tau_2 (I_2^* - I_{int}), \quad I_2^* = I_{int} + I_3^* \frac{I_2}{I_3}. \quad (2.75)$$

з балансу першого каналу випливає, що

$$\frac{I_a^*}{I_n} = \frac{\tau_n - \tau_a}{\tau_a^* - \tau_a}, \quad (2.76)$$

а з міжканального балансу, що

$$\frac{\tau_n I_n}{\tau_a I_a} = \frac{\tau_{int} I_{int}}{\tau_2 I_2} \quad (2.77)$$

Перетворення x2 моделі модифікованої матриці у другу підмодель зображена на рис. 2.27.

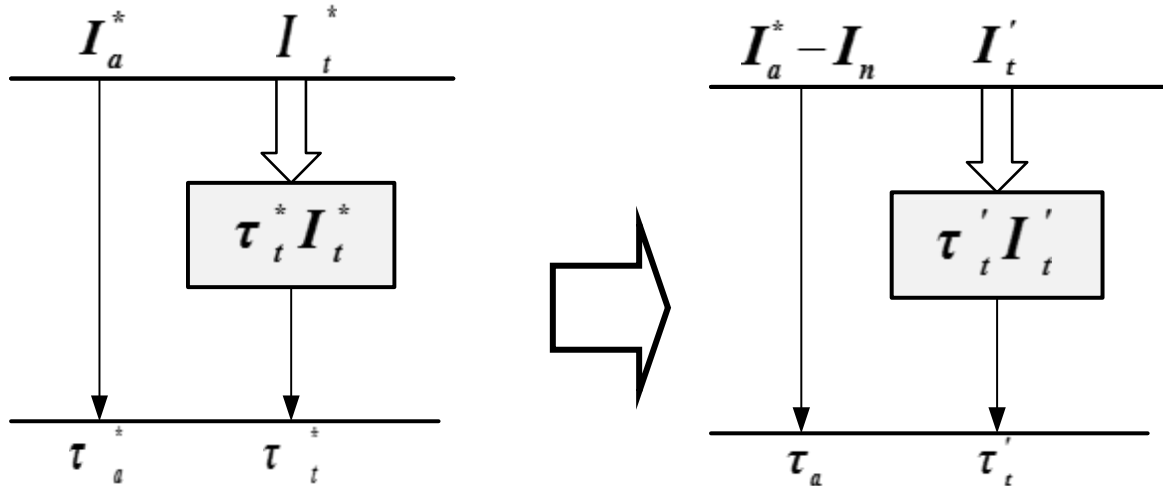


Рис. 2.27. Перетворення узагальненої x2 моделі модифікованої матриці у другу підмодель з параметрами каналів  $(\tau_a, I_a)$  та  $(\tau_t', I_t')$ .

В цьому випадку інтенсивність  $I_t'$  обчислюється як:

$$I_t' = I_t^* - I_{int} = I_t^* - I_2^* + I_3^* \frac{I_2}{I_3}, \quad (2.78)$$

час життя:

$$\tau_t' = \frac{\tau_p^* I_p^* + \tau_3^* I_3^* + \frac{\tau_2^* I_2^*}{\tau_a^* I_a^*} \cdot \tau_a I_a'}{I_t^* - I_2^* + I_3^* \frac{I_2}{I_3}} \quad (2.79)$$

Підставивши значення у вирази та ввівши заміну А, одержимо значення виразу для  $\tau_t^* I_t^*$ :

$$\begin{aligned}
\tau_t^* I_t^* &= \tau_p^* I_p^* + \tau_2^* I_2^* + \tau_3^* I_3^* = \tau_p^* I_p^* + \tau_3^* I_3^* + \tau_{int} I_{int} \cdot \frac{\tau_a^* I_a^*}{\tau_n I_n} = \\
&= A + \tau_{int} I_{int} \left( 1 + \frac{\tau_a I_a'}{\tau_n I_n} \right) = A + \tau_{int} I_{int} + \frac{\tau_{int} I_{int}}{\tau_n I_n} \cdot \tau_a I_a' = \\
&= A + \tau_{int} I_{int} + \frac{\tau_2^* I_2^*}{\tau_a^* I_a^*} \cdot \tau_a I_a' = \tau_{int} I_{int} + \tau_p^* I_p^* + \tau_3^* I_3^* + \frac{\tau_2^* I_2^*}{\tau_a^* I_a^*} \cdot \tau_a I_a'
\end{aligned} \tag{2.80}$$

Оскільки інтенсивність  $I_t' = I_t^* - I_{int} = I_t^* - I_2^* + I_3^* \frac{I_2}{I_3}$ ,

$$\text{час життя } \tau_t' = \frac{\tau_p^* I_p^* + \tau_3^* I_3^* + \frac{\tau_2^* I_2^*}{\tau_a^* I_a^*} \cdot \tau_a I_a'}{I_t'}$$

Отже, фізична параметризація положень, пов'язаних з введенням модифікатора до вихідної матриці, в кінцевому випадку може бути оцінена за значеннями відповідних компонент  $(\tau_n, I_n)$  та  $(\tau_{int}, I_{int})$  узагальненого двостанового розкладу спектрів ЧЖАП модифікованої матриці. В цьому випадку друга компонента з часом життя  $\tau_{int}$  відображає місця захоплення позитронів, сформовані модифікатором. За таких умов ці об'ємні дефекти можуть бути пов'язані з псевдопустотами на межі між зовнішнім поверхневим шаром агломерованих нановключень та внутрішнім шаром навколо вихідної матриці. Час життя  $\tau_b$ , перерахований відповідно до цих компонент, можна пов'язувати з часом життя агломератів модифікатора. У випадку сильно монолітизованих частинок, цей параметр прямує до  $\tau_b$  відповідної речовини, тоді як в середовищах з більшою кількістю пустот це значення є вищим. Швидкості захоплення позитронів пастками, пов'язаними з нановключеннями  $\kappa_d$  також може бути оцінена в рамках відомого двостанового формалізму захоплення позитронів [153,164].

Таким чином, запропонований алгоритм взаємозв'язаного x3-x2-розкладу анігіляційних спектрів дозволяє описувати процеси наноструктурування з точки зору заміщення позитронієвих пасток позитронними в рамках однієї матриці. Беручи до уваги тісний взаємозв'язок природи цих місць захоплення позитронів дефектами, запропонований підхід можна визначити як декомпозиційний розклад,

відмінний від звичайної процедури  $x3$ -розкладу, де має місце захоплення позитронів дефектами та розпад атомів  $Ps$ . Внаслідок цих перетворень кількісні характеристики самих центрів захоплення позитронів, а також остаточне збалансування компонентів спектрів ЧЖАП стає не таким важливим. Цей алгоритм може слугувати тест-ідентифікатором для природи наноструктурування різних типів матеріалів, а також розділення процесів модифікації вихідної матриці.

## 2.8. Висновки до розділу 2

1. Експериментальне дослідження наноструктурування внутрішнього простору в досліджуваних скло-керамічних твердих тілах передбачає реалізацію комплексно-системного підходу, який охоплює діагностику структурних особливостей функціональних керамічних та товстоплівкових матеріалів традиційними та альтернативними методами. Традиційно, атомну та атомно-дефіцитну (пустотну) будови досліджено методами порошкової РД, СЕМ, АСМ, Hg порозиметрії.

2. Детально описано специфіку постановки експериментів методами ПАС (у варіанті ЧЖАП та ДРАЛ), підходи до опрацювання одержаних спектрів в рамках різних алгоритмів, процедуру відбору та аналізу кращих результатів, специфіку розкладу на різну кількість компонент.

4. Представлено математичний опис двостанових моделей позитронної анігіляції в скло-керамічних твердих тіла. Модифіковано багатокомпонентну модель позитронної анігіляції в керамічних матеріалах з розвиненою поруватою структурою за умови адсорбції вологи. Показано дана модель об'єднує канали захоплення позитронів об'ємними дефектами та розпад атомів  $o$ - $Ps$  (дві і більше компонент). В поруватій кераміці перша компонента спектрів ЧЖАП відображає її основні мікроструктурні особливості з характерними октаедричними та тетраедричними вакансіями, друга – відповідає об'ємним дефектам та нанопустотами, що локалізуються поблизу міжзеренних границь, третя – описує процес «pick-off» анігіляції  $o$ - $Ps$  у нанопорах та у воді за «бульбашковим» механізмом, а четверта – розпад атомів  $o$ - $Ps$  у об'ємі нанопор, незаповненому водою.

5. Модельно та схематично продемонстровано особливості аналізу спектрів ЧЖАП в рамках алгоритму взаємозв'язаного  $x^3$ - $x^2$ -розкладу для опису процесів наноструктурування з точки зору заміщення позитронієвих пасток позитронними в рамках однієї матриці. Показано, що ці процеси відбувається при трансформації місць захоплення  $o$ - $Ps$  у вихідній матриці в місця захоплення позитронів у модифікованій матриці із сформованими нанокристалітами, додатково введеними компонентами, наночастинками, тощо.

### РОЗДІЛ 3

## МЕХАНІЗМИ НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ВІЛЬНОГО ОБ'ЄМУ У ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКЛАХ Ge-Ga-Se ПІД ДІЄЮ ТЕРМІЧНОГО ВІДПАЛУ

Як зазначалося в розділі 1, сучасний стан розвитку сенсорики та ІЧ фотоніки очевидно вказує на важливість застосування склуватих багатофункціональних середовищ з покращеними експлуатаційними властивостями [19,25-30]. Основні концепції одержання таких середовищ базуються на різноманітних методах їх технологічної та після-технологічної структурної модифікації з використанням таких зовнішніх факторів як термічний відпал, високоенергетичне опромінення, обробка лазерними променями, тощо. Однак технічні можливості цих методів значно обмежені фізико-хімічними особливостями склуватих матеріалів з ефектами природного фізичного старіння, функціональною неупорядкованістю та термодинамічною нестійкістю з врахуванням здатності до спонтанної кристалізації та хімічної активності. Саме тому досить часто для одержання нових властивостей стекел використовується традиційна хіміко-композиційна модифікація склуватої матриці додатковими компонентами. Так, наприклад, основна функціональність ХС, яка виражена в їх високій ІЧ прозорості (в діапазоні спектру, що охоплює обидва атмосферні телекомунікаційні вікна 3-5 та 8-12 мкм аж до вікна космічної телекомунікації 20-25 мкм) можна ефективно поєднати з високою прозорістю галогенідів у видимій ділянці спектру, створивши змішані халькогалогенідні стекла, такі як  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-MX}$  (MX – галогеніди) [26,30].

Оптимізована внутрішня структура базових ХС  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$  визначається їх кінцевим склуватим станом, пов'язаним з можливістю розміщення чужорідних атомів. При додаванні галогенідів в склувату матрицю формується халькогалогенідна скло-кераміка, прозора в ІЧ-області до 16 мкм завдяки ізотермічному відпалу вище температури склування  $T_g$  [32]. Подібна функціональність властива і іншим системам, таким як Ge-Ga-S, Ge-Sb-Se, Ge-As-Se, Ge-In-Se [228,229]. Для забезпечення оптимальних експлуатаційних властивостей в таких змішаних сплавах, їх атомна підсистема повинна бути

ефективно збалансованою з атомно-дефіцитною (пустотною) структурою, зумовленою відсутністю деяких атомів в сітці.

Відомо, що найближче атомне оточення в склуватій матриці може адекватно вивчатися з використанням численних експериментальних методик (наприклад, спектроскопії комбінаційного розсіювання, РД, сканувальної електронної мікроскопії, тощо) [230,231]. Однак більшість з них є обмеженими з точки зору вивчення атомно-дефіцитного розподілу, особливо на субнанометровому рівні. Як зазначалося раніше, одним з кращих інструментів для дослідження наноструктурних змін вільного об'єму твердих тіл є метод ПАС (найчастіше у варіанті ЧЖАП), який базується на фізичних явищах позитронно-електронної взаємодії в речовині [153]. Він часто використовується для виявлення просторових неоднорідностей в кристалах (дислокації, вакансії, кластерів, агломератів, тощо), еволюції вільного об'єму в органічних полімерах, однак значно рідше для дослідження сіткових стекло. Причиною є те, що у склуватих матеріалах, таких як ХС, не спостерігаються зв'язаного стану позитрон-електрона, відомого як  $Ps$  (принаймні в значній кількості), який, як правило, потребує достатньої кількості вільного об'єму [153,154]. За таких умов аналіз результатів даних ЧЖАП можливий тільки з точки зору середнього життя позитронів  $\tau_{av.}$ , який одержується при розкладі спектру на дві компоненти. Найефективніші місця захоплення позитронів в ХС визначалися як субнанометрові пустоти, які володіють надлишком ефективного негативного заряду поблизу атомів халькогену в межах гетерополярних ковалентних хімічних зв'язків. Якщо склад ХС змінюється не суттєво (знаходиться в межах статистичних змін), розглядається еволюція середнього часу життя  $\tau_{av.}$ , зумовлена структурною релаксацією нижче  $T_g$ . В цьому випадку кількісний аналіз вільно-об'ємних структурних включень вимагає відповідної моделі захоплення позитронів для розкладу спектрів ЧЖАП на окремі компоненти та пов'язування з ними реальних фізичних каналів захоплення позитронів.

Тому вивчення ефектів наноструктурування ХС типу Ge-Ga-Se, які полягають в змінах їх внутрішнього вільного об'єму під дією кристалізаційних процесів при відпалі вище  $T_g$ , є важливим завданням.

### 3.1. Особливості одержання, кристалізації та фазового складу стекол $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$

Зразки стекол  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  були одержані шляхом сплавлення суміші високочистих матеріалів (Ge, Ga та Se: 99.999%) в запаяній кварцовій ампулі у вакуумі під тиском  $10^{-6}$  Па [27,233,234]. Ампула з внутрішнім діаметром 9 мм розміщувалася в рухомій печі. Сировина з вихідних матеріалів нагрівалася від 20 до  $850\text{ }^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв.}$  та витримувалася при цій температурі впродовж щонайменше 12 год. Після цього кварцова трубка охолоджувалася у воді за кімнатної температури, відпалювалася при температурі на  $30\text{ }^\circ\text{C}$  нижче за температуру склування ( $T_g = 370\text{ }^\circ\text{C}$ ) впродовж 3 год (для зменшення внутрішніх напружень) та повільно охолоджувалася за кімнатної температури. Зразки скла товщиною 1 мм шліфували та полірували для подальших досліджень [27].

Кристалізація зразків стекол  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  виконувалася в один крок при  $(T_g+10)\text{ }^\circ\text{C}$ . Така оптимальна температура керамізації дозволяє контролювати одночасне зародкоутворення та ріст наночастинок в скляній матриці в залежності від часу термообробки. Таким чином, зразки скла були поміщені у вентиляційну камеру та піддавалися термообробці від 10 до 25, 50, 80 та 100 год при  $380\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  [234].

Для РД досліджень, насамперед, для визначення фазового складу, із однакових, але різних за експериментальними параметрами, суцільних пластин-стекло  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  було приготовано порошкові зразки шляхом короткотривалого розтирання в агатовій ступці частини пластини. Порошок зразків наносився рівномірним шаром на спеціальну аморфну плівку для рентгенівських експериментів та фіксувалися іншою плівкою у кюветі.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивань від досліджуваних зразків одержували на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P („STOE & Cie GmbH”, Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє з використанням методу на проходження ( $\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання; Ge-монохроматор (111) типу Юганна;  $2\theta/\omega$



сканування, інтервал кутів  $2\theta$   $1.000 \leq 2\theta \leq 90.265$  ° $2\theta$  з кроком  $0,015$  ° $2\theta$ ; крок детектора  $0,480$  ° $2\theta$ , час сканування в кроці  $300$  с, температура при зніманні рефлексів  $T=24.0 \pm 0.2$  °C,  $U=40$  кВ,  $J=37$  мА). Експериментальні лінійні коефіцієнти поглинання визначалися шляхом логарифмічного відношення інтенсивності первинного променя до інтенсивності первинного променя після проходження крізь фоновий та робочий зразки. Атестацію апаратури проведено за допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) [234] та NIST SRM 676 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [235].

Первинне опрацювання експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм з метою можливої ідентифікації деяких напівморфних піків проводилося за допомогою пакету програм STOE WinXPOW та PowderCell [236].

Для прецизійних розрахунків ймовірної зміни preFSDP та FSDP (що проявляється у зміні інтенсивності, зсуву максимуму FSDP, а також, очевидно, і у зміні FWHM (Full Width at Half Maximum – повна ширина дифракційного піку на половині його висоти) для нормалізованих по інтенсивностях зразків була проведена процедура опису профілю піків (Profile Fitting) за допомогою пакету програм WinPLOTR [161] з подальшим математичним опрацюванням параметрів FSDP для напівморфних гало [237-238]. Для вихідних стекол 80GeSe<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> та зразків, закристилізованих впродовж 10, 25 та 50 год. додатково проводився розрахунок мікроструктурних параметрів (розміри доменів когерентного розсіювання, які у наближенні можна вважати за розмір зерен фази та внутрішні напруги) в ізотропному наближенні методами інтегральної ширини дифракційних піків [239]. Виділення інструментальної складової приладу проведено за первинним променем.

Внаслідок проведених обчислень були одержані такі мікроструктурні параметри (див. табл. 3.1-3.4 та рис. 3.1-3.4):  $2\theta$  – позиція максимуму гало (для  $\lambda=1,540598$  Å, CuK $\alpha_1$ -випромінювання);  $\sigma_{2\theta}$  – стандартне відхилення;  $I$  – інтегральна інтенсивність гало (площа піку); FWHM (Full Width at Half Maximum) – повна ширина дифракційного піку на половині його висоти (в градусах  $2\theta$ );  $I_{max}$  – максимальна інтенсивність піку;  $AS_{av}$  (Average apparent size) – середній максимальний розмір доменів когерентного розсіювання (у наближенні – розмір

частинок);  $S_{av.max}$  (Average max strain) – середня максимальна внутрішня напруга (деформація);  $R$  (Ернеста) – радіуси координаційних сфер, які відповідають кожному гало, відповідно до рівняння  $2R_l \sin \theta = 1,23\lambda$ ;  $Q$  – позиція гало в  $\text{\AA}^{-1}$  (розрахована за формулою  $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ );  $\Delta Q$  – FWHM для гало (розрахована за формулою  $\Delta Q = 4\pi \sin(\text{FWHM}/2) / \lambda$ ).

Таблиця 3.1

Мікроструктурні параметри вихідного зразка  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (GeGaSe-0)

№ піку	$2\theta$ , °	$\delta 2\theta$ , °	$I$	$\delta I$	FWHM, ° $2\theta$	$\delta$ FWHM	$I_{max}$	$AS_{av}$ , Å
1	5,993546	0,104791	86,69	8,66	2,161456	0,267143	670,9	32,84
2	13,850087	0,008325	2963,86	13,30	3,702218	0,021589	1262,49	19,28
3	28,926701	0,005937	7714,85	19,11	5,318455	0,017024	1703,02	13,76
4	50,15329	0,012372	5187,05	17,10	7,745533	0,032889	962,56	10,10
№ піку	$R$ (Ернеста), Å		$S_{av.max}$ , %		$Q$ , Å <sup>-1</sup>		$\Delta Q$ , Å <sup>-1</sup>	
1	18,12304891		2243,21		0,426435857		0,15384683	
2	7,858189031		1656,77		0,983473147		0,263484054	
3	3,793502631		1120,84		2,037251229		0,378440374	
4	2,235488741		899,81		3,457104371		0,550919907	
№ піку	$R$ , Å		$L$ , Å		$D$ , Å		$V$ , Å <sup>3</sup>	
1	14,73418615		40,84052508		11,04503742		705,7089266	
2	6,388771588		23,84654861		4,78914957		57,53064434	
3	3,08414849		16,60284083		2,311938721		6,472215842	
4	1,817470526		11,40489791		1,362411861		1,32449183	

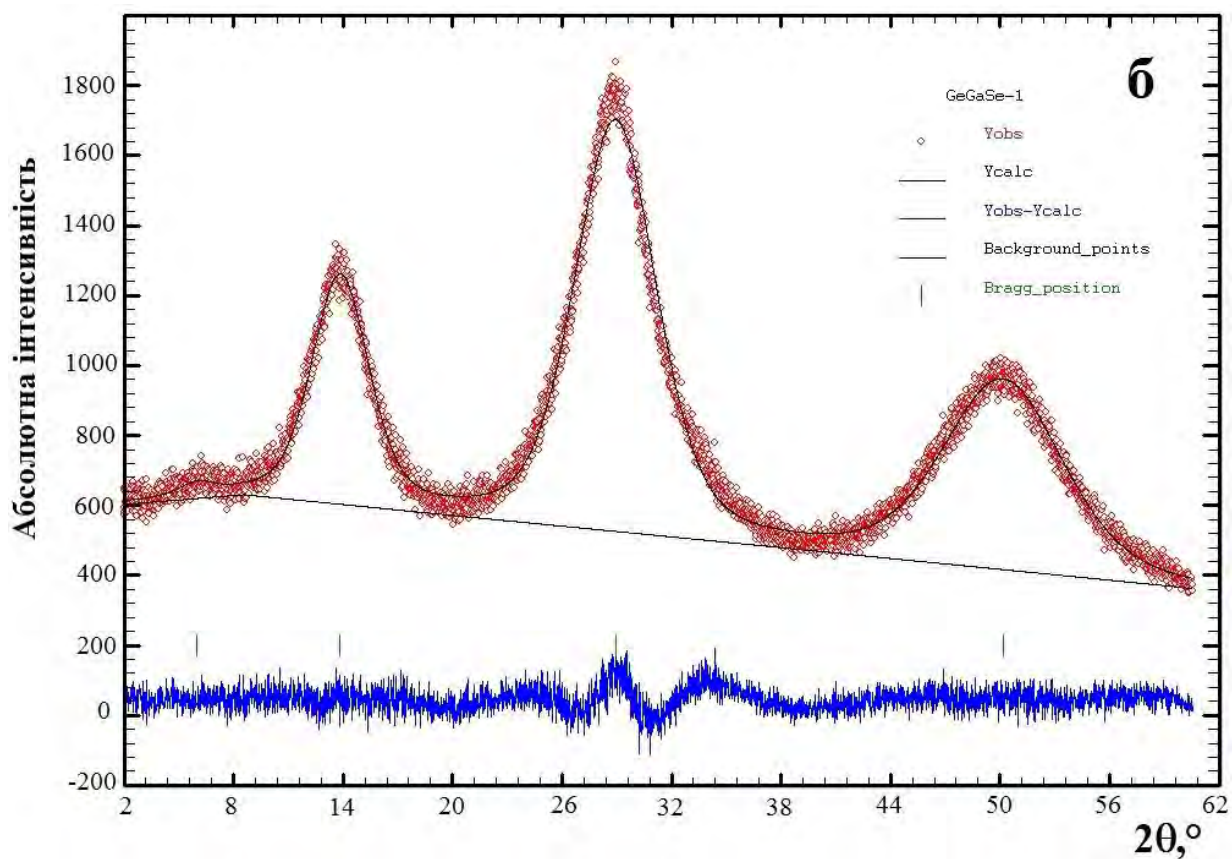
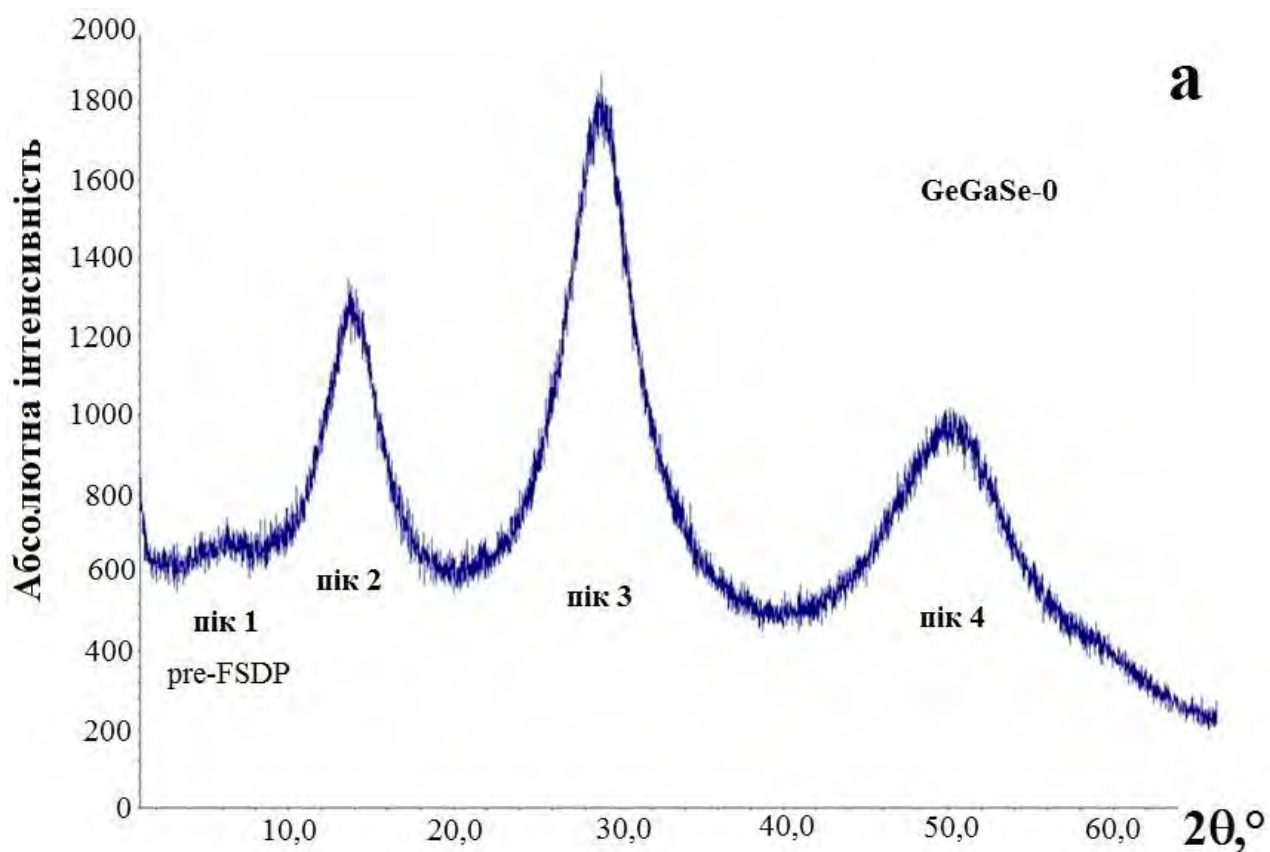


Рис. 3.1. Ймовірної зміни preFSDP та FSDP для вихідних ХС  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (GeGaSe-0) (а) та після процедури опису профілю піків за допомогою WinPLOTR (б).

Мікроструктурні РД-параметри для ХС 80GeSe<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,  
відпалених впродовж 10 год (GeGaSe-10)

№ піку	$2\theta$ , °	$\delta 2\theta$ , °	$I$	$\delta I$	FWHM, ° $2\theta$	$\delta$ FWHM	$I_{max}$	$AS_{av}$ , Å
1	5,671628	0,082769	146,65	9,35	2,672626	0,209961	661,57	26,91
2	13,860976	0,008219	2808,85	12,80	3,608578	0,021116	1239,79	20,05
3	28,839653	0,005744	7687,95	18,93	5,256596	0,016317	1718,12	14,10
4	50,112957	0,013039	5180,52	17,11	8,160301	0,034196	935	9,71
№ піку	$R$ (Ернеста), Å		$S_{av,max}$ , %		$Q$ , Å <sup>-1</sup>		$\Delta Q$ , Å <sup>-1</sup>	
1	19,15078869		2893,06		0,403550894		0,190224617	
2	7,852045843		1592,13		0,984242585		0,256821998	
3	3,804708858		1096,52		2,031250796		0,374041837	
4	2,237171629		936,26		3,454503801		0,580372677	
№ піку	$R$ , Å		$L$ , Å		$D$ , Å		$V$ , Å <sup>3</sup>	
1	15,56974695		33,03034794		11,67139032		832,7062339	
2	6,383777126		24,46513678		4,785405623		57,39582498	
3	3,093259243		16,79808161		2,318768322		6,529743347	
4	1,818838728		10,82612182		1,363437492		1,327485337	

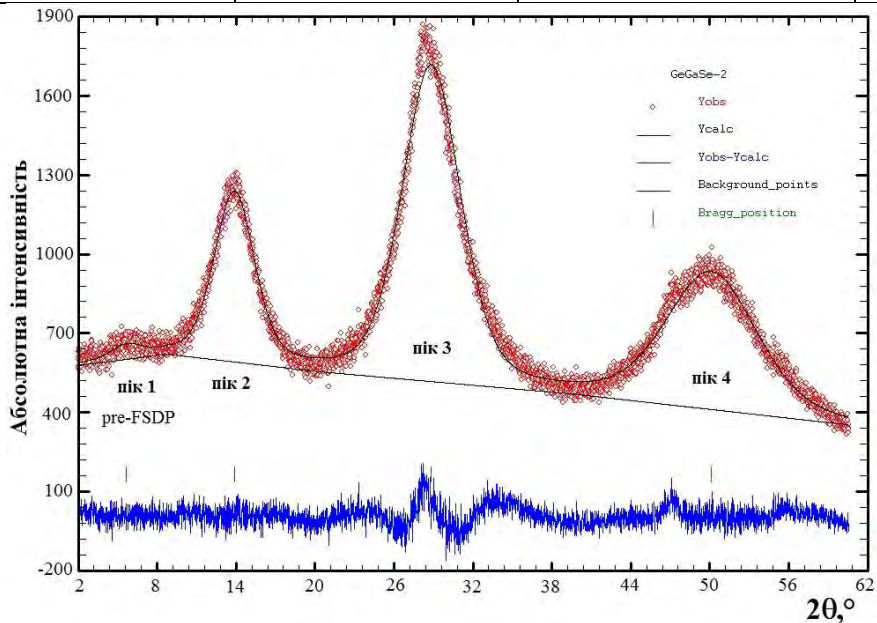


Рис. 3.2. Ймовірної зміни preFSDP та FSDP для ХС 80GeSe<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, відпалених впродовж 10 год. (GeGaSe-10), після опису піків за допомогою WinPLOTR.

Мікроструктурні РД-параметри ХС  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  
відпалених впродовж 25 год. (GeGaSe-25)

№ піку	$2\theta$ , °	$\delta 2\theta$ , °	$I$	$\delta I$	FWHM, ° $2\theta$	$\delta\text{FWHM}$	$I_{max}$	$AS_{av}$ , Å
1	6,037445	0,087041	130,42	9,92	2.529246	0,244078	609,12	27,83
2	14,13869	0,009257	2316,14	19,94	3.533708	0,029669	1065,19	20,04
№ піку	$R(\text{Ернеста}), \text{Å}$		$S_{av,max}, \%$		$Q, \text{Å}^{-1}$		$\Delta Q, \text{Å}^{-1}$	
1	17,99139464		2627,96		0,429556355		0,180021225	
2	7,698575459		1561,67		1,003863369		0,251495217	
№ піку	$R, \text{Å}$		$L, \text{Å}$		$D, \text{Å}$		$V, \text{Å}^3$	
1	14,62715015		34,90246935		10,96480112		690,4405862	
2	6,259004456		24,98331925		4,691873561		54,0957238	

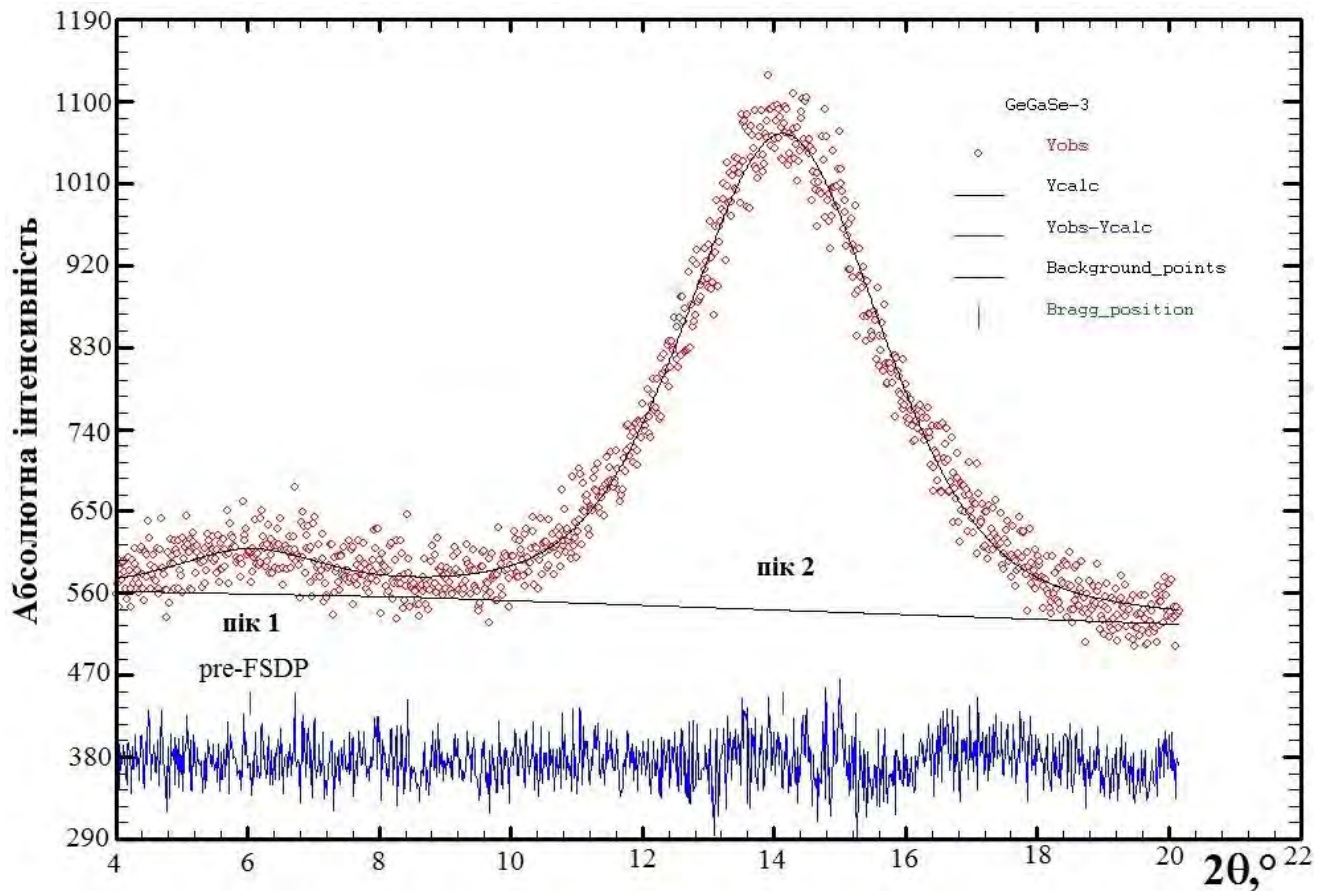


Рис. 3.3. Ймовірної зміни preFSDP та FSDP для ХС  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  
відпалених впродовж 25 год. (GeGaSe-25),  
після опису піків за допомогою WinPLOTR.



Мікроструктурні РД-параметри ХС  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  
відпалених впродовж 50 год. (GeGaSe-50)

№ піку	$2\theta$ , °	$\delta 2\theta$ , °	$I$	$\delta I$	FWHM, ° $2\theta$	$\delta\text{FWHM}$	$I_{max}$	$AS_{av}$ , Å
1	6,19921	0,063222	258,16	11,75	3,01856	0,182818	642,04	21,85
2	14,286976	0,009529	2322,37	19,67	3,402784	0,032427	1056,78	19,51
№ піку	$R(\text{Ернеста}), \text{Å}$		$S_{av,max}, \%$		$Q, \text{Å}^{-1}$		$\Delta Q, \text{Å}^{-1}$	
1	17,52235933		3259,49		0,441054641		0,214841161	
2	7,619079178		1587,74		1,014337523		0,242180103	
№ піку	$R, \text{Å}$		$L, \text{Å}$		$D, \text{Å}$		$V, \text{Å}^3$	
1	14,24582063		29,24572403		10,67894897		637,8367961	
2	6,194373333		25,94426723		4,643424792		52,43717465	

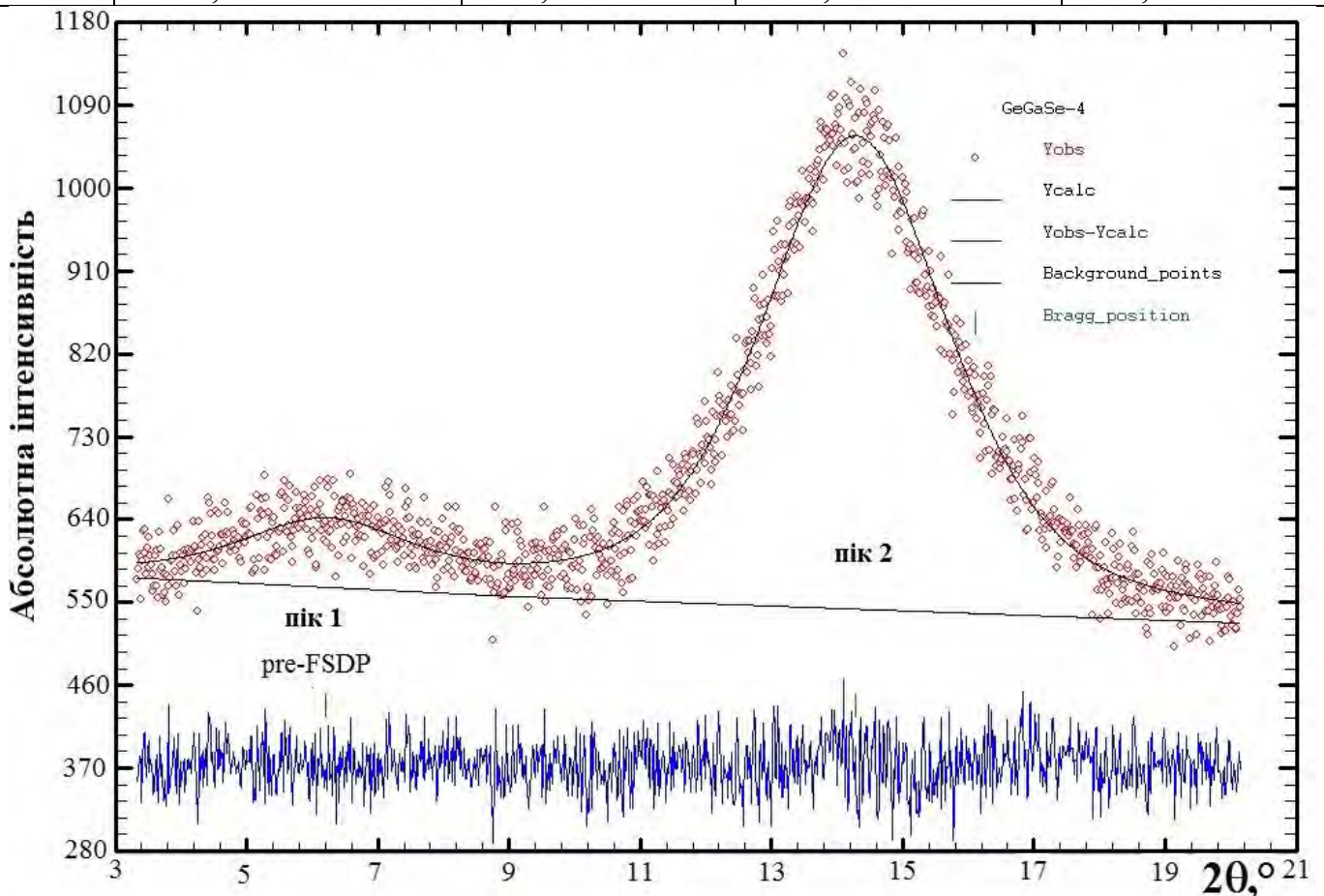


Рис. 3.4. Ймовірної зміни preFSDP та FSDP для ХС  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  
відпалених впродовж 50 год. (GeGaSe-50),  
після опису профілю піків за допомогою WinPLOTR.

Слід відзначити, що в ХС, термічно відпалених впродовж 25 та 50 год, починають відбуватися кристалізаційні процеси, які відображаються в змінах піку 3 (див. рис. 3.2.), який з аморфного перетворюється на кристалічний [232,240].

Узагальнені результати досліджень, одержані методом РД для стекол  $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  до та після термічного відпалу при  $380\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 10, 25 та 50 год, в порівнянні з теоретичними рефlekсами відомих кристалізаційних фаз  $\text{GeGa}_4\text{Se}_8$ ,  $\text{GeSe}_2$  та  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , зображені на рис. 3.5.

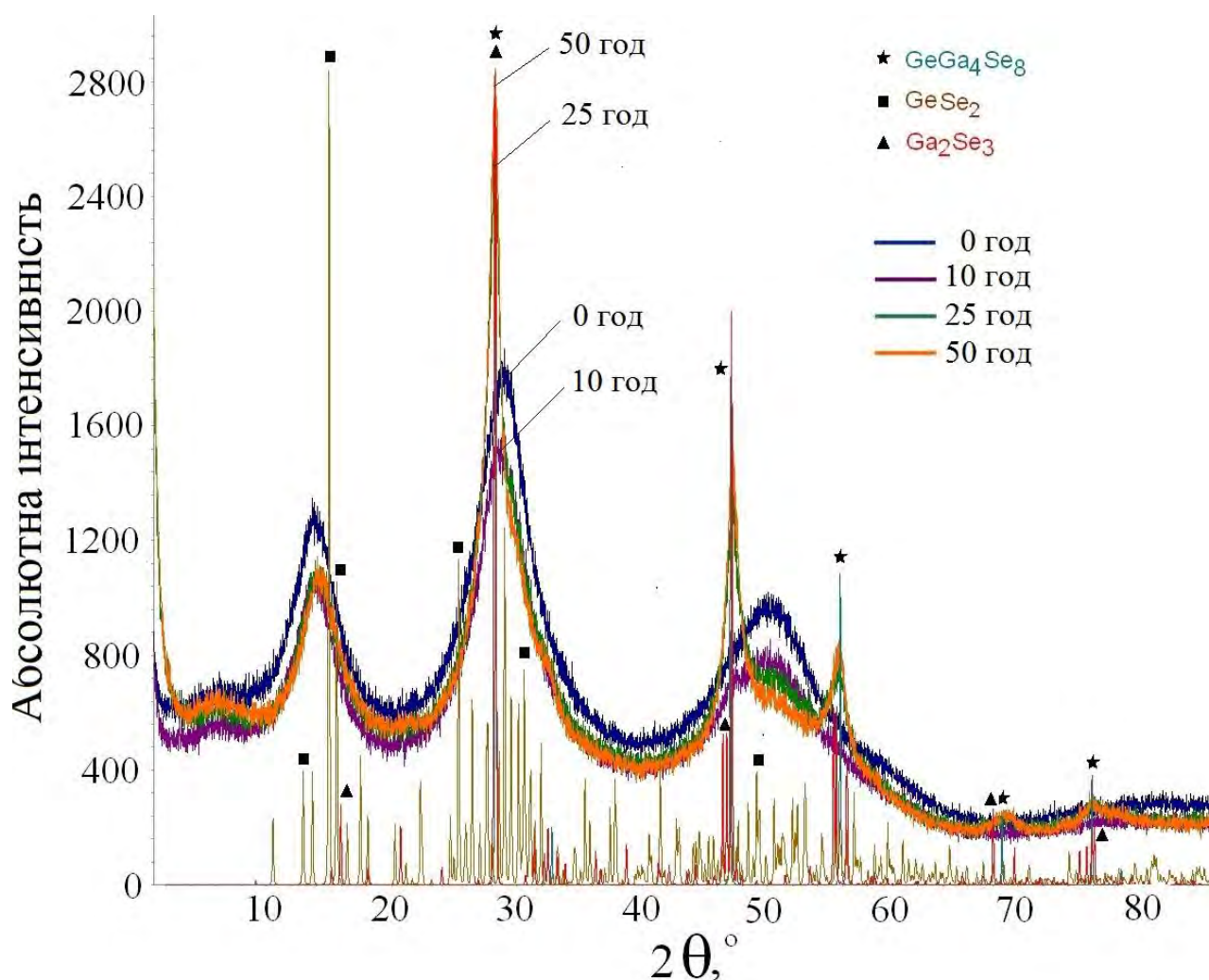


Рис. 3.5. Рентгенівські дифрактограми для ХС  $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  до та після відпалу при  $380\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 10, 25 та 50 год та теоретичні рефlekси кристалізаційних фаз  $\text{GeGa}_4\text{Se}_8$ ,  $\text{GeSe}_2$  та  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  [232].

Показано, що відпал при 380 °С впродовж 10 год практично не змінює структуру скла. Однак в області кутів дифракції  $2\theta < 1,5^\circ$  спостерігається підвищення інтенсивності, що свідчить про утворення фрактальних агрегатів та структур. Можна припустити, що основні перетворення можуть бути пов'язані з внутрішньо-фазовим розшаруванням в розрізі  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  на індивідуальні компоненти (стехіометричні подвійні фази  $\text{GeSe}_2$  та  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ), які створюють передумови для подальшої диспропорціонової реакції формування потрійної фази  $\text{GeGa}_4\text{Se}_8$  [232]:



Це свідчить про те, що стехіометричний розріз  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  створює умови для кристалізації фази  $\text{GeGa}_4\text{Se}_8$  завдяки сегрегації попередньо виділених фаз  $\text{GeSe}_2$  та  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , з додатковим формування  $\text{GeSe}_2$ -збагачених залишків. Оскільки стехіометричний  $\text{GeSe}_2$  знаходиться поза зоною скло-утворення [231], то, зважаючи на значну його кількість, в подальшому він буде формуватися в окремій кристалічній фазі.

Система Ge–Ga–Se (політермічні та ізотермічні розрізи, кристалічна структура проміжної фази) досліджувалася у роботах [241-242]. Встановлене існування фази  $\text{GeGa}_4\text{Se}_8$  ( $\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.13}\text{Se}$ ), яка має дві модифікації із температурою поліморфного перетворення  $\sim 898$  К (625 °С). Високотемпературна модифікація кристалізується у структурному типі ZnS (кубічна сингонія, просторова група  $F\text{-}43m$ ,  $a \sim 5,45$  Å), тоді як для низькотемпературної модифікації ( $\text{GeGa}_2\text{Se}_5$ ) структура прецизійно не встановлена, однак, знайдена підкомірка з параметром  $a \sim 5,461$  Å [241], що свідчить про спорідненість структур цих двох модифікацій. Також повідомлялося про існування фаз  $\text{GeGa}_2\text{Se}_3$  та  $\text{GeGaSe}_3$  [243]. Загальна структурна спорідненість між цими фазами, а також бінарними фазами  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  та  $\text{GeSe}_2$  різних модифікацій – тетраедри  $\text{Ga}[\text{Se}_4]$ ,  $\text{Ge}[\text{Se}_4]$ . У зразках  $\text{GeGaSe-0}$  та  $\text{GeGaSe-10}$  напівморфні гало лише свідчать про ближнє впорядкування цих тетраедрів у структурі скла, без чіткої їх належності до якоїсь із згаданих фаз. Однак, із збільшенням часу відпалу до 25 год та 50 год на дифрактограмах з'являються добре сформовані максимуми фаз  $\text{GeGa}_4\text{Se}_8$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  та  $\text{GeSe}_2$ , причому максимальне відбиття, що відповідає  $\text{GeSe}_2$ ,



залишається напіваморфним, в той час як відбиття для  $\text{GeGa}_4\text{Se}_8$  та  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  є відносно добре сформовані, особливо максимальне при  $2\theta \sim 28,22^\circ$  (рис. 3.5).

Слід відзначити, що напіваморфні гало, присутні на дифрактограмах  $\text{GeGaSe-0}$  та  $\text{GeGaSe-10}$ , не зникають. Це добре видно при детальному розгляді області двох максимальних піків при порівнянні зразків  $\text{GeGaSe-0}$  та  $\text{GeGaSe-50}$  (рис. 3.6). Загалом, картина повністю відповідає результатам, наведених в [28]. Для зразків  $\text{GeGaSe-25}$  та  $\text{GeGaSe-50}$  в області малих кутів дифракції  $2\theta$  спостерігається підняття інтенсивності, що свідчить про те, що фрактальні утворення у склі при відпалі не зникають, а стають більшими (рис. 3.7).

Однак при дуже детальному аналізі максимального гало можна зауважити, що навіть при незначному часі термообробки (10 год), починають відбуватися зміни в структурі скла (рис. 3.8), які супроводжуються кристалізацією фази  $\text{GeGa}_4\text{Se}_8$  (у структурі скла від хаотичного розташування тетраедрів  $\text{Ga}[\text{Se}_4]$ ,  $\text{Ge}[\text{Se}_4]$ , що характеризується лише ближнім порядком, відбувається перехід до формування дальнього порядку, характерного для кристалічної структури  $\text{GeGa}_4\text{Se}_8$  структурного типу  $\text{ZnS}$ ).

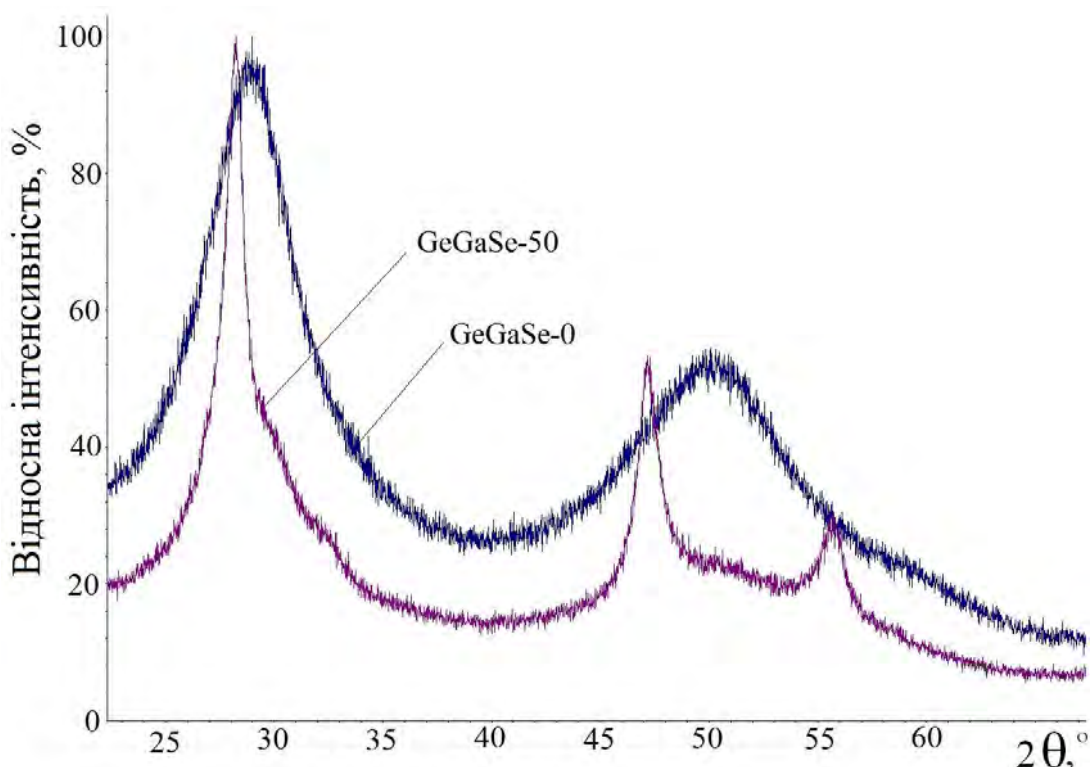


Рис. 3.6. Порівняння дифрактограм зразків стекел  $\text{GeGaSe-0}$  та  $\text{GeGaSe-50}$ .

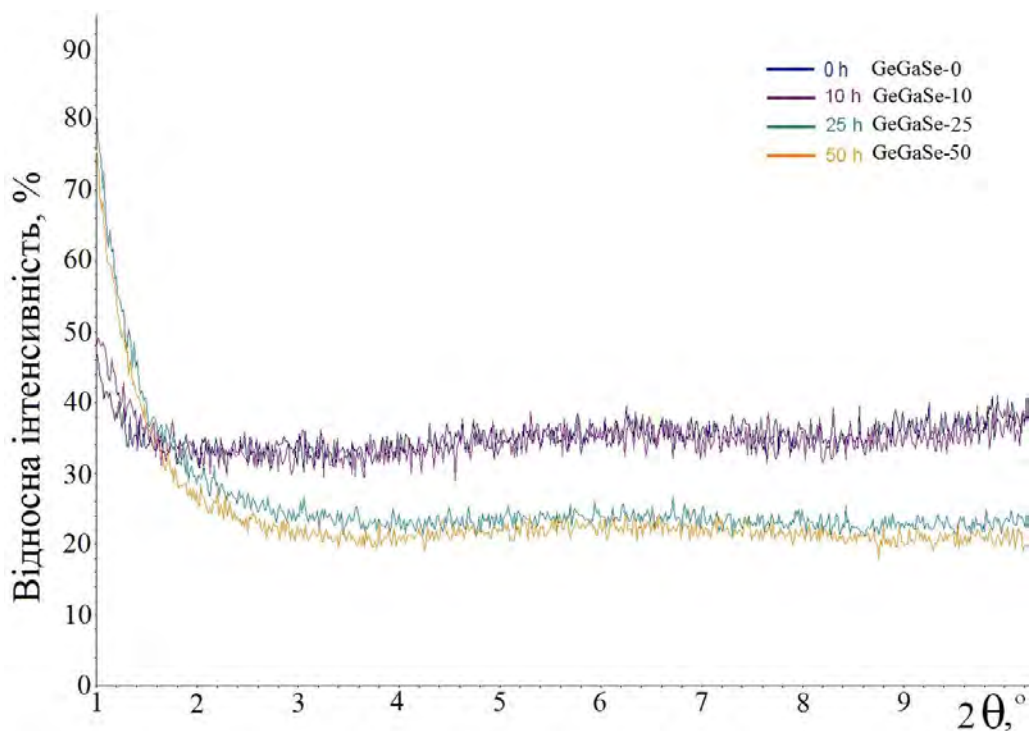


Рис. 3.7. Порівняння малокутової ділянки дифрактограм зразків стекол GeGaSe-0, GeGaSe-10, GeGaSe-25 та GeGaSe-50.

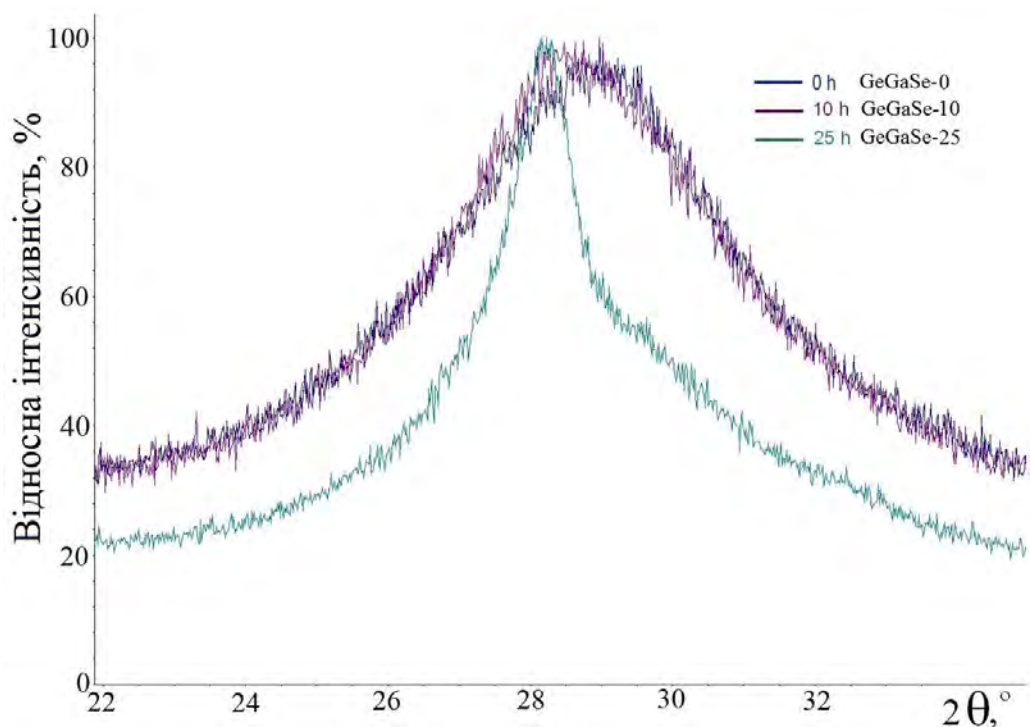


Рис. 3.8. Порівняння максимального відбиття на дифрактограмах зразків стекол GeGaSe-10, GeGaSe-25 та GeGaSe-50 (чітко спостерігається зсув максимуму для зразка GeGaSe-10 у порівнянні із зразками скла GeGaSe-0).

Подальше підвищення тривалості відпалу до 80 год та 100 год не впливає на дифракційні максимуми, відображаючи, в основному, формування потрібної  $\text{GeGa}_4\text{Se}_8$  та подвійної  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  фаз, подібно як для скла  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , відпаленого впродовж 50 год (рис. 3.9). Тобто, подальший процес кристалізації, який може зареєструвати РД, і утворення дальнього порядку за такий час відпалу не відбувається. Перший максимум напівморфного гало при  $\sim 14.6^\circ 2\theta$  (рис. 3.10) відповідає максимальному за інтенсивністю відбиттю (002) фази  $\text{GeSe}_2$  (моноклінна сингонія, просторова група  $P2_1/c$ ).

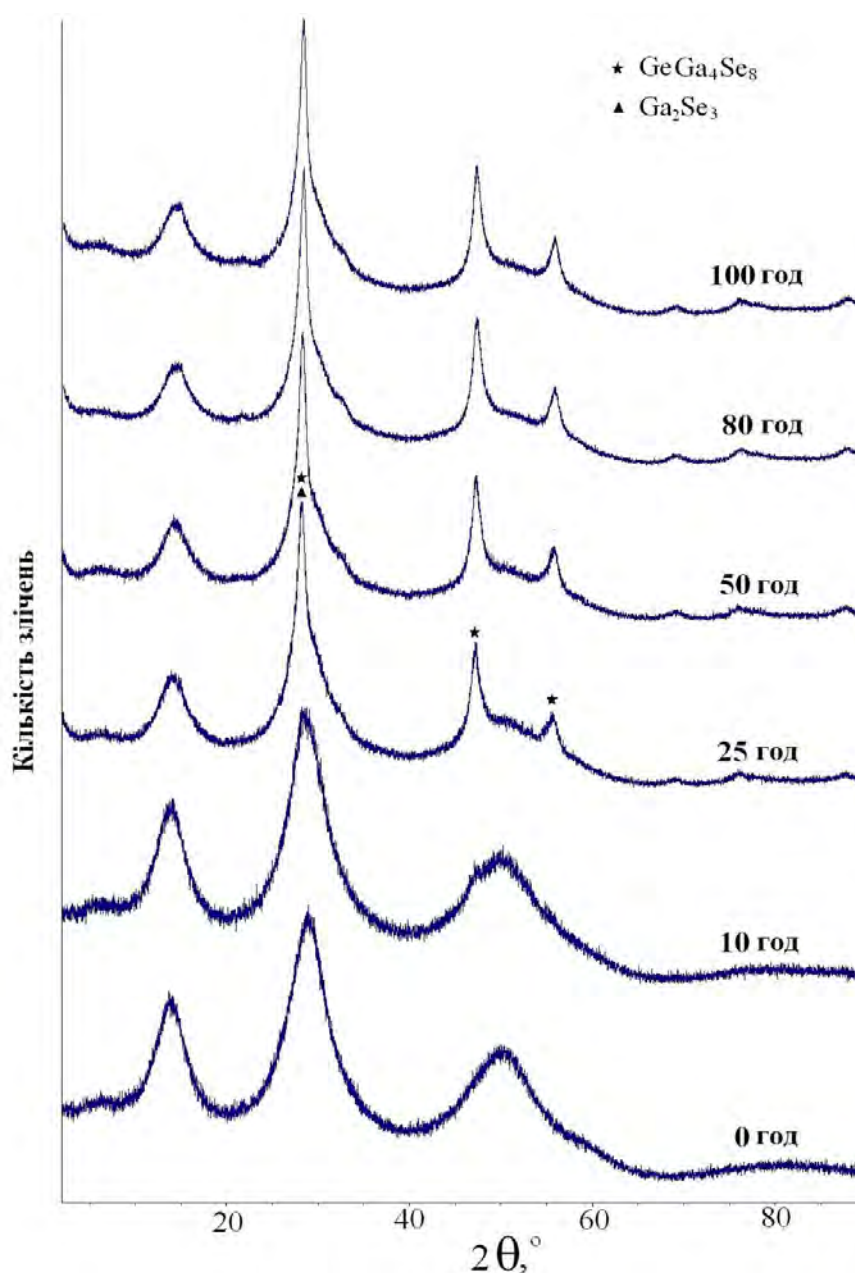


Рис. 3.9. Рентгенівські дифрактограми для зразків стекол  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  до та після відпалу при  $380^\circ\text{C}$  впродовж 10, 25, 50, 80 та 100 год [240].

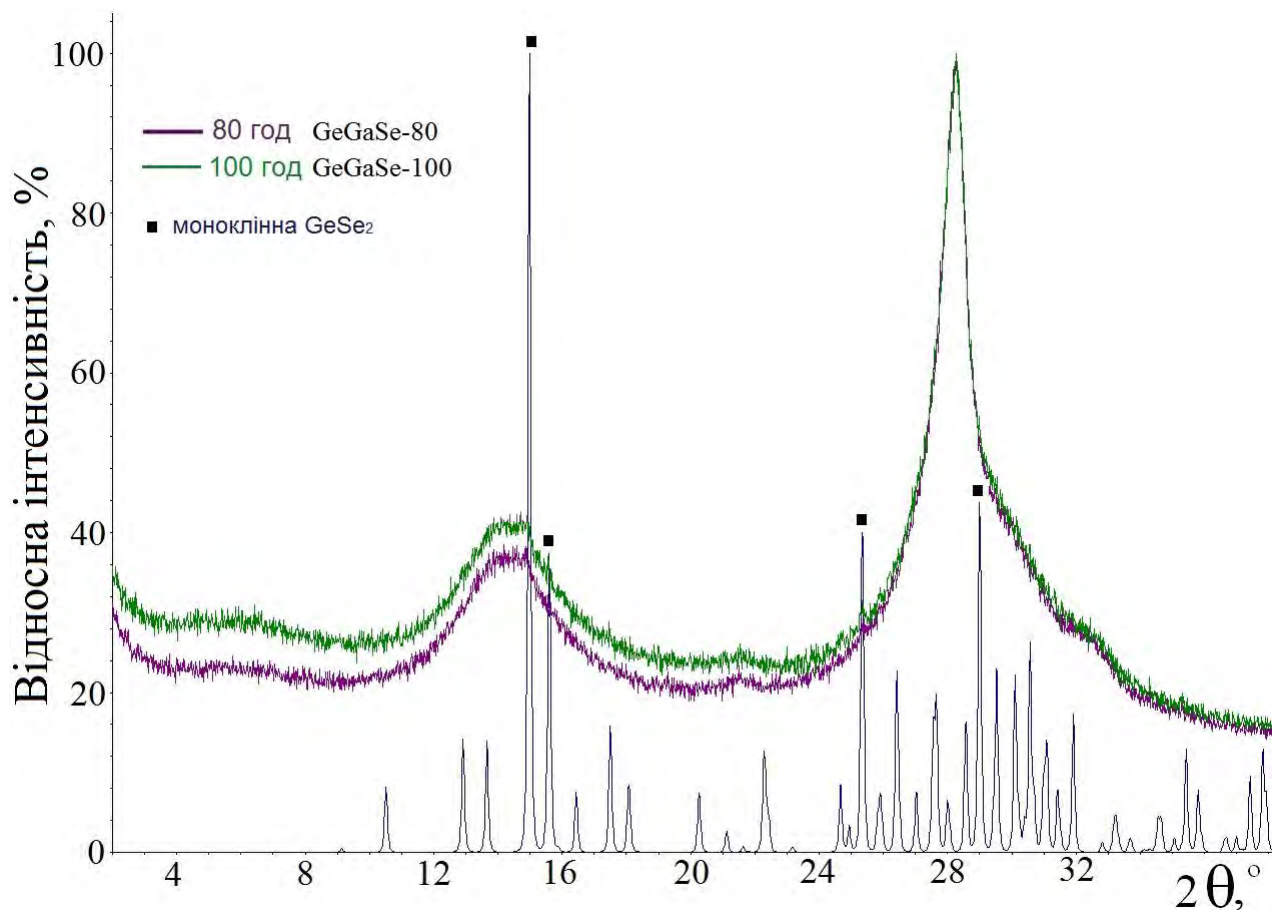


Рис. 3.10. Співставлення малокутової ділянки експериментальних дифрактограм для зразків стекел GeGaSe-80 та GeGaSe-100 з теоретичними рефlekсами фази  $\text{GeSe}_2$  (моноклінна сингонія).

Для зразків ХС, відпалених при високих тривалостях 80 год та 100 год, проводився додатковий аналіз кристалізаційних фаз  $\text{Ga}_4\text{GeSe}_8$  та  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .

Беручи до уваги діаграму стану системи Ga-Se, температура існування кубічного  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (високотемпературний  $\text{Ga}_{0.67}\text{Se}$ ) починається вище  $T = 730$  °С. Нижче цієї температури – низькотемпературна моноклінна модифікація  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Розрізнити моноклінну і кубічну модифікацію фази  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  можливо тільки на зразках із високим ступенем кристалічності.

Якщо припустити, що в досліджуваних зразках кристалізується чистий високотемпературний  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , то наймовірніше – це його модифікація  $\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3$  (для якої  $a \sim 5,44$  Å). Однак, беручи до уваги, що піки є розширеними, одночасно з  $\alpha$ -модифікацією  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  можливою є і  $\gamma$ -модифікація  $\text{Ga}_2\text{Se}$  (рис. 3.11).

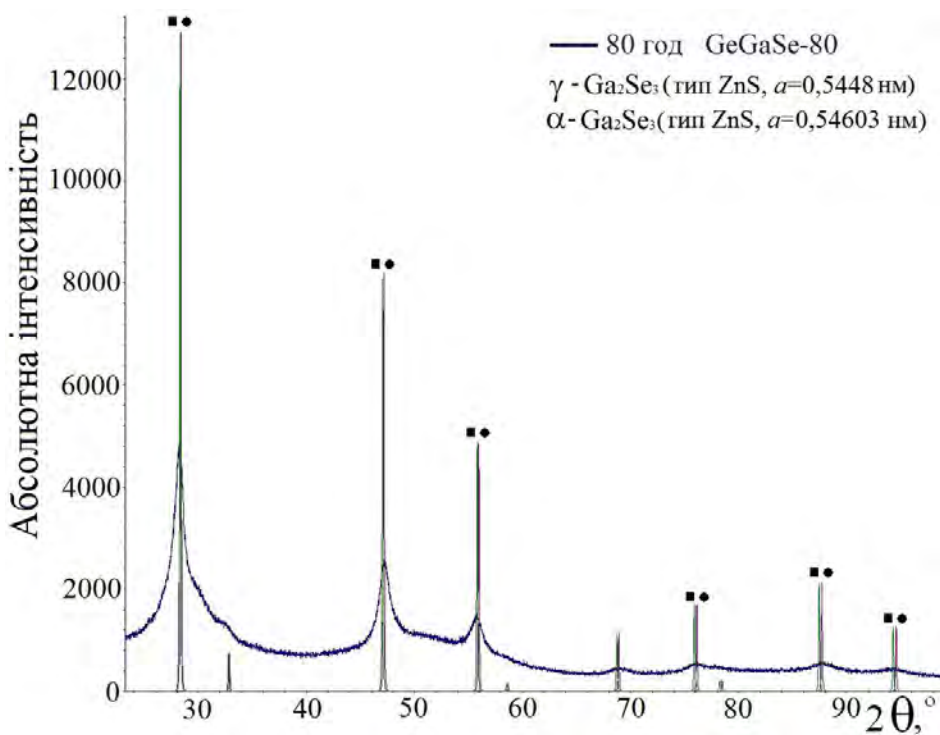


Рис. 3.11. Співставлення експериментальної дифрактограми для зразків стекол GeGaSe-80 із теоретичними рефлексамі фаз  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> та  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

Однак, також слід звернути увагу на підняття фону на дифрактограмах (позначено еліпсами на рис. 3.12).

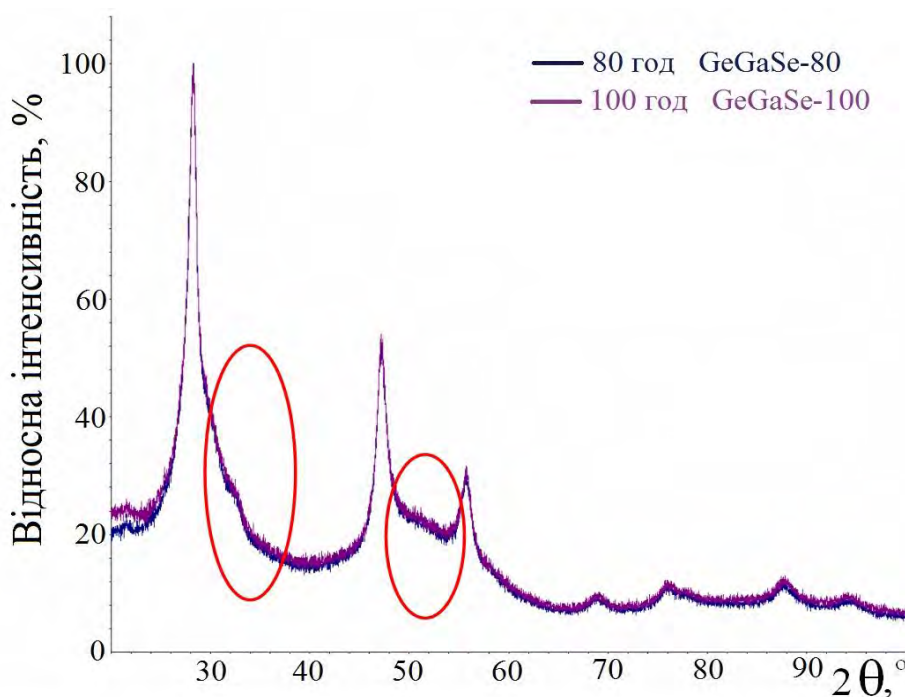


Рис. 2.12. Підняття фону на експериментальних дифрактограмах зразків стекол GeGaSe-80 та GeGaSe-100.



Ці підняття відповідають пікам із експериментальних дифрактограм для високотемпературної та низькотемпературної модифікацій  $\text{Ga}_4\text{GeSe}_8$ , (рис. 3.13).

В іншому випадку можна вважати, що у зразках є закристалізована високотемпературна фаза  $\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3$  (стабілізація незначними домішками Ge знижує температуру її існування із  $730\text{ }^\circ\text{C}$  до  $385\text{ }^\circ\text{C}$ , яка відповідає відпалу скла) та аморфна фаза скла, яка відповідає за гало, обведені еліпсами.

Ширина піку при  $2\theta \sim 28,22^\circ$  свідчить про наявність в кристалічній матриці дисперсних наночастинок у вигляді нанокристалічних включень розміром 9-10 нм (визначено за рівнянням Дебая-Шерера [244,245]).

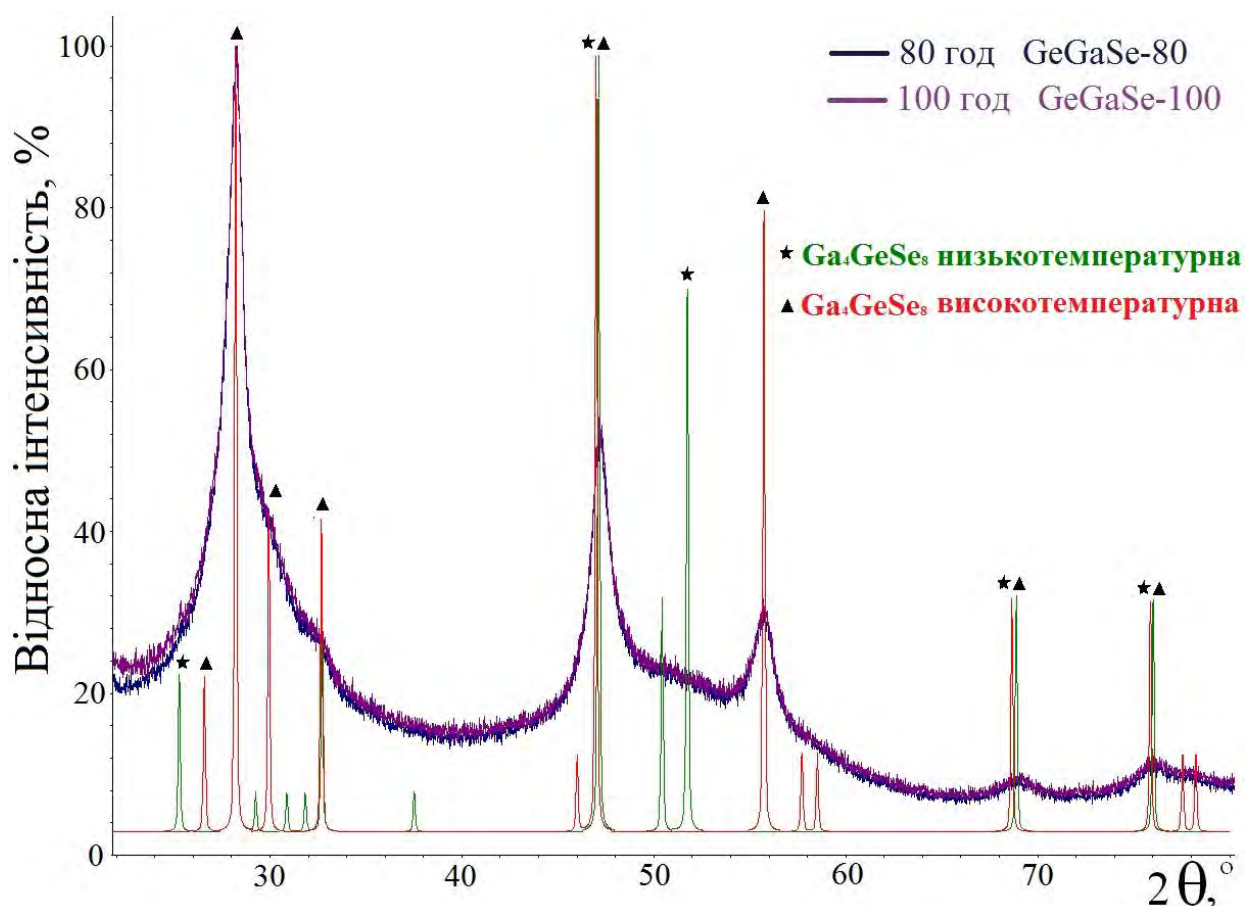


Рис. 3.13. Співставлення експериментальних дифрактограм для зразків стекол GeGaSe-80 та GeGaSe-100 із теоретичними рефlekсами фази  $\text{Ga}_4\text{GeSe}_8$  низькотемпературної та високотемпературної модифікацій.

### 3.2. Поверхневі кристалізаційні процеси в стеклах $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$

Максимуми, пов'язані з фазою  $\text{GeSe}_2$  на дифрактограмах термічно відпалених зразків ХС  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  важко помітити як окремі кристалічні піки навіть при тривалості відпалу понад 50 год. Такі результати свідчать про те, що в середині зразків стекел кристаліти  $\text{GeSe}_2$  з'являються тільки в невеликих кількостях. В основному своєму прояві кристалізація  $\text{GeSe}_2$  є поверхневим явищем. Морфологія поверхні невідпалених стекел (0 год) та стекел, відпалених впродовж 25 год та 80 год вивчалася з використанням атомно-силового мікроскопа (АСМ) Solver P47-PRO [246].

Одержані результати опрацьовували з допомогою програми NT-MDT, яка дозволяє детально аналізувати фотографій поверхні досліджуваних зразків. Опрацювання зводилось до одержання двовимірного та тривимірного зображення морфології поверхні стекел ( $\text{GeGaSe-0}$  (а),  $\text{GeGaSe-25}$  (б) та  $\text{GeGaSe-80}$  (в) на рис. 3.14. На підставі аналізу морфології поверхні невідпалених ХС  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  можна стверджувати, що його поверхня в основному морфологічно однорідна (рис. 3.14, а). При різних циклах сканування потенціалу проявляється нерівності поверхні. Поодинокі виступи можуть бути зумовлені потраплянням під голівку сканувального зонда мікрочастинок пилу з повітря, оскільки будова підставки мікроскопа, яким сканують поверхню, перебуває на відкритому повітрі, а не у вакуумній. Елементний аналіз поверхні свідчить про стехіометричність складу скла  $\text{Ge}_{23,5}\text{Ga}_{11,8}\text{Se}_{64,7}$ .

Проте термічний відпал зразків ХС Ge-Ga-Se вже при незначних тривалостях (25 год) спричиняє очевидні зміни морфології їх поверхні (рис. 3.14, б). Так, на поверхні формуються чіткі поодинокі, нерівномірно розподілені виступи у вигляді бугорців білого кольору. Таке явище свідчить про трансформацію структури скла, зумовленого початковими етапами відпалу, та демонструє виділення додаткової фази на поверхню. На даному етапі термоекспонування ще досить важко оцінити, яка саме нанофаза формується, оскільки прослідковується не весь розмір кристаліта, а лише його частина. Проаналізувавши зображення, можна зробити висновок, що термічний відпал при  $380\text{ }^\circ\text{C}$  за незначних тривалостей приводить до наноструктуру-

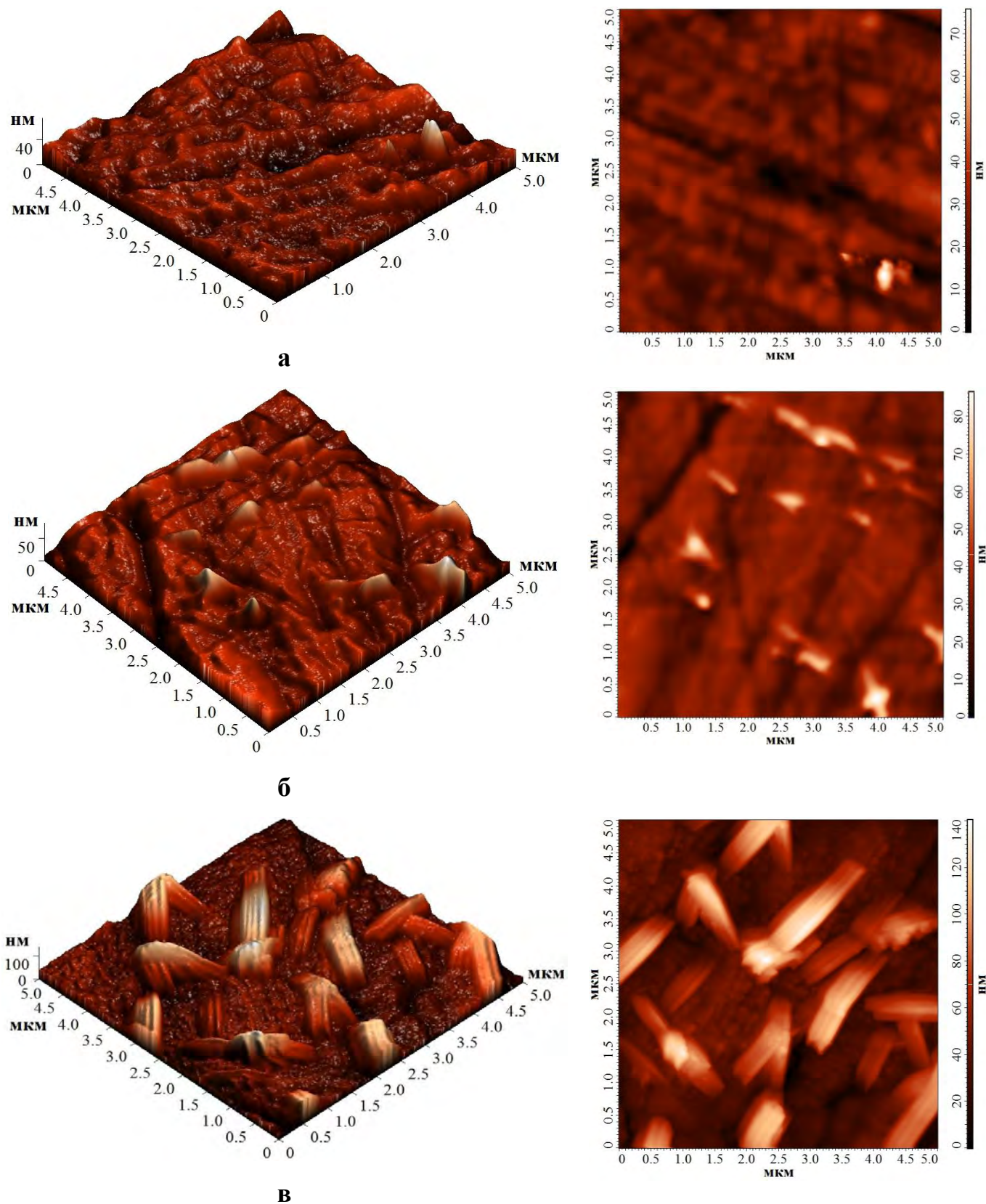


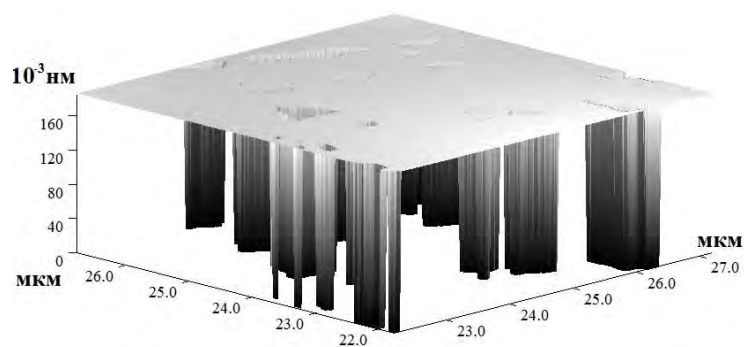
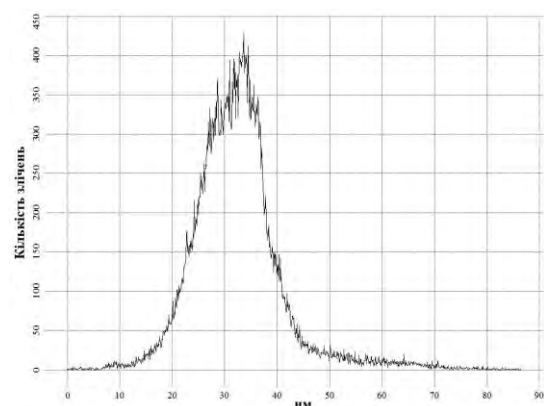
Рис. 3.14. Поверхня невідпалених стекел  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (а) та термічно відпаленого при  $380\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 25 (б) та 80 (в) год, одержана методом АСМ.



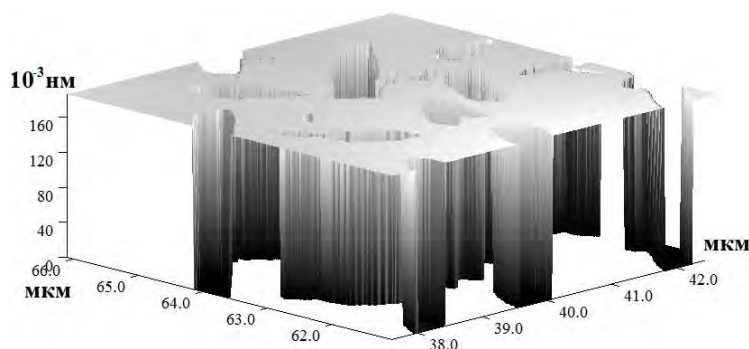
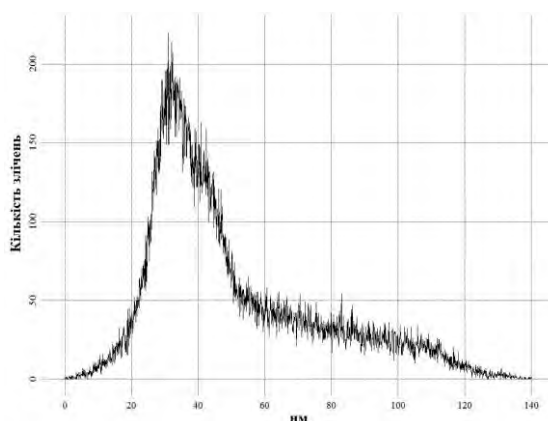
вання внутрішнього вільного простору ХС  $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  внаслідок формування додаткової кристалізаційної фази на поверхні зразків [233,240,247,248].

Однак після відпалу ХС при значних тривалостях впродовж 80 год спостерігається суттєва зміна морфології їх поверхні (рис. 3.14,в). Так, кристаліти ниткоподібної форми з чіткою огранкою, які почали утворюватися при нижчих тривалостях відпалу, вже чітко сформовані та нерівномірно розподілені по поверхні скла. Їх форма та розміри дозволяють навіть візуально стверджувати, що виявленим поверхневим явищем є формування кристалітів  $\text{GeSe}_2$ .

Зрізи і відповідні для них гістограми розмірного розподілу нанокристалів на поверхні стекел  $\text{GeGaSe-25}$  та  $\text{GeGaSe-80}$  відображають чітку закономірність збільшення середнього розміру кристалітів (рис. 3.15).



**а**



**б**

Рис. 3.15. Гістограми розмірного розподілу нанокристалітів  $\text{GeSe}_2$  на поверхні ХС, термічно відпалених впродовж 25 год (а) та 80 год (б).

Окрім того, як видно з гістограм, кількість кристалітів одного розміру при збільшенні тривалості відпалу до 80 год також пропорційно зростає (рис. 3.15,б). Гістограма не лише зміщується в область більших значень, а й змінюється розподіл цих значень по осі ординат, що відповідає за кількість кристалітів одного розміру. Наприклад, для стекол, відпалених впродовж 25 год, пік розмірів кристалітів припадає на 33 нм і кількість їх коливається в межах 300-400 умовних одиниць. Для випадку скла, відпаленого впродовж 80 год, ці значення становлять 36 нм та 150-200 умовних одиниць. Як видно з рис. 2.15,б, на поверхні скла формується широкий розподіл кристалітів та закономірно зростає їх кількість з розмірами від 60 нм до 100 нм.

Крім цього, середній профіль всього зображення вздовж осі X для зразків стекол, відпалених впродовж 25 год та 80 год, візуально демонструє очевидні зміни їх поверхні (рис. 3.16). В першому випадку профіль зображення описується кількома максимумами, які відображають формування кристалітів на поверхні з розмірами близько 1,1 мкм, 2,7 мкм та 3,8 мкм (рис. 3.16,а). В другому випадку (при відпалі скла впродовж 80 год) спостерігається профіль з чітким основним максимумом, що свідчить про наявність кристалітів з середнім розміром 2,3 мкм (рис. 3.16,б).

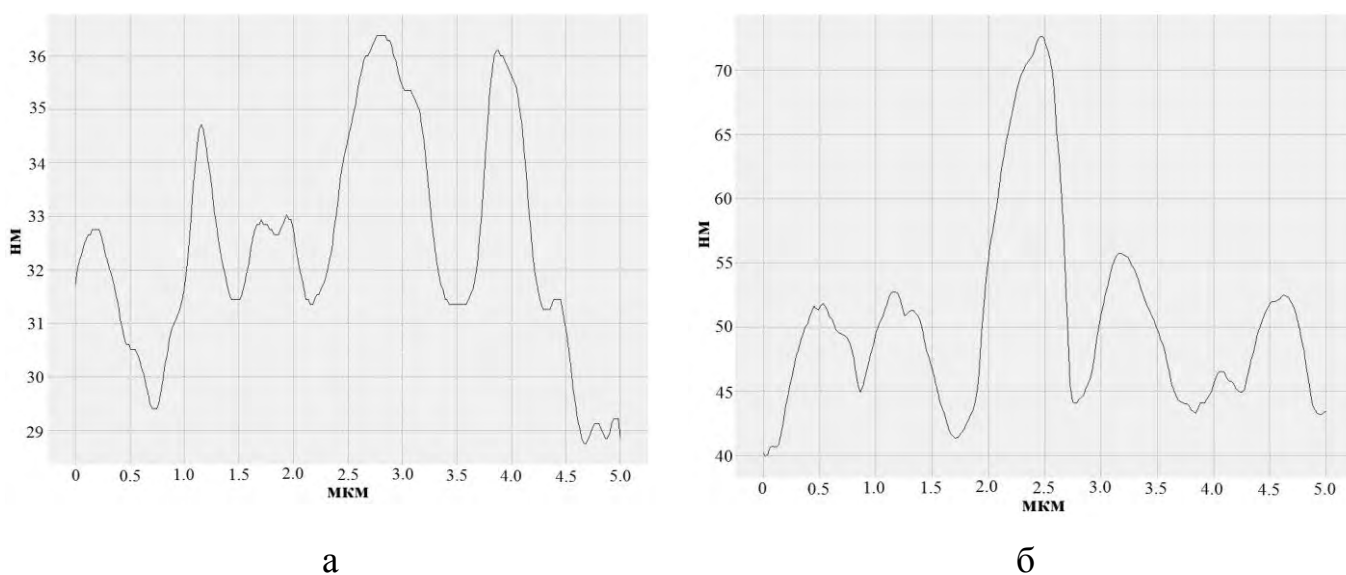


Рис. 3.16. Середній профіль зображення вздовж осі X

для зразків стекол Ge-Ga-Se, відпалених впродовж 25 год (а) та 80 год (б).

Поряд з цим, прослідковуються кристаліти більшого розміру (3,3 мкм та 4,6 мкм), які розташовані горизонтально на поверхні скла. При цьому продовжує формуватися поверхнева кристалізація, про що свідчать піки, які центруються біля 0,5 мкм та 1,1 мкм.

Для детальшого вивчення динаміки поверхневої кристалізації  $\text{GeSe}_2$  в стеклах  $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , термічно відпалених впродовж 25 год та 80 год, додатково проаналізовано параметри сформованих кристалітів (рис. 3.17-3.18, табл. 3.5-3.6).

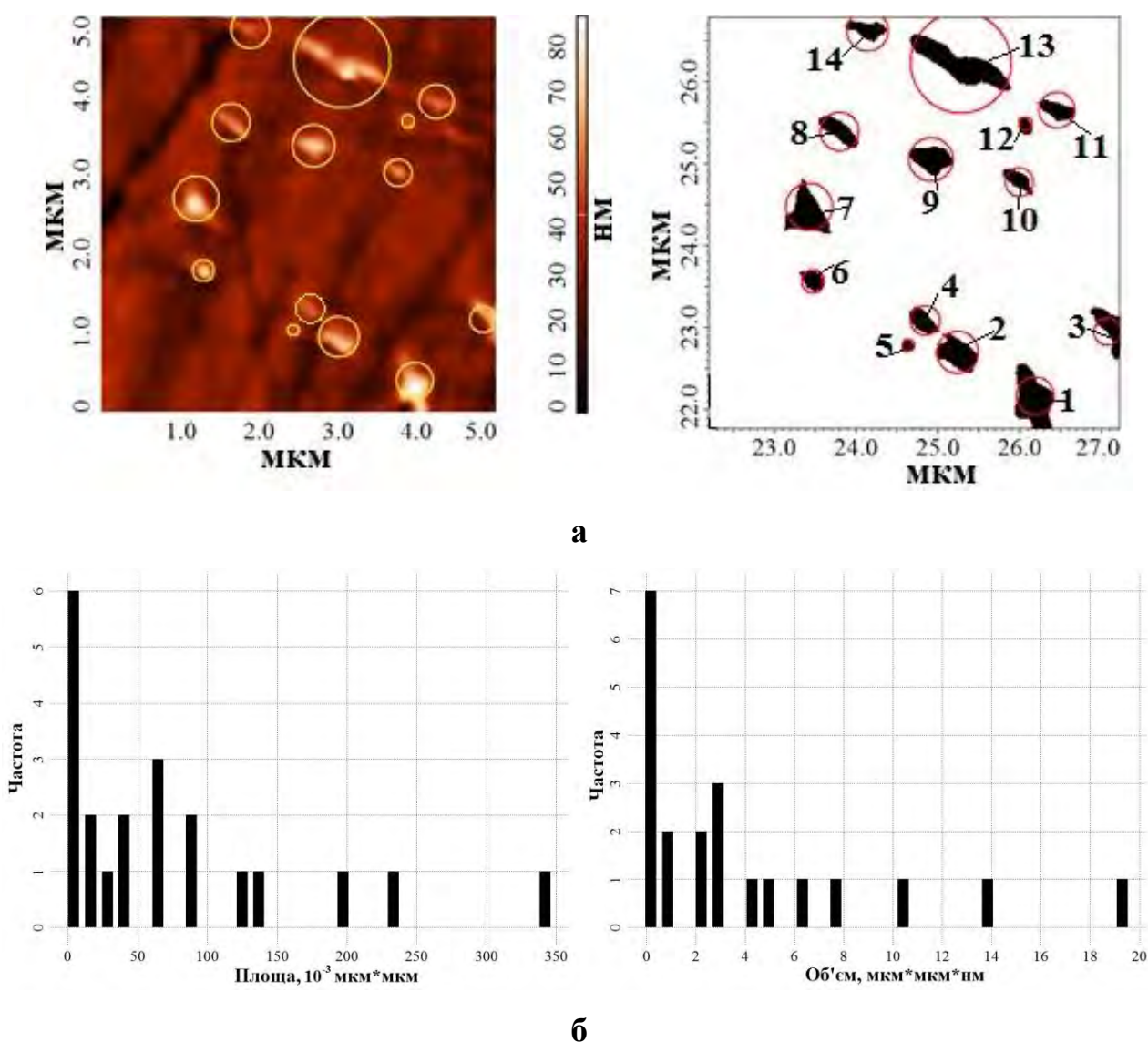


Рис. 3.17. Детальний аналіз формування кристалітів  $\text{GeSe}_2$  на поверхні стекол  $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , термічно відпалених впродовж 25 год (зразки GeGaSe-25) (а), та гістограми їх розподілу на досліджуваному фрагменті (б).

З рис. 3.17,а видно, що поверхня зразків стекол GeGaSe-25 нерівномірно вкривається кристалітами невеликого розміру (див. основні геометричні параметри виділених нанокристалів, такі як  $S$  – площа нанокристаліта (мкм<sup>2</sup>);  $V$  – об'єм нанокристаліта (мкм<sup>2</sup>\*нм);  $D$  – діаметр нанокристаліта (мкм);  $L$  (довжина) – максимальна відстань між двома точками перерізу нанокристаліта (мкм);  $P$  – периметр перерізу (мкм); SizeX – максимальний розмір нанокристаліта по осі X (мкм); SizeY – максимальний розмір нанокристаліта по осі Y (мкм), в табл. 3.5).

Таблиця 3.5

Основні геометричні параметри кристалітів GeSe<sub>2</sub>, які формуються на поверхні

ХС 80GeSe<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, термічно відпалених впродовж 25 год

№ кристаліта	$S$ , мкм <sup>2</sup>	$V$ , мкм <sup>2</sup> *нм	$P$ , мкм	$D$ , мкм	$L$ , мкм	SizeX, мкм	SizeY, мкм
1	0,247	15,132	2,275	0,569	0,922	0,471	0,784
2	0,157	8,547	1,824	0,451	0,745	0,549	0,51
3	0,109	6,043	1,804	0,373	0,745	0,353	0,647
4	0,018	0,861	0,49	0,157	0,216	0,157	0,157
5	0,077	3,656	1,137	0,314	0,51	0,392	0,333
6	0,054	3,01	0,961	0,255	0,392	0,294	0,255
7	0,21	11,561	2,216	0,51	0,941	0,608	0,725
8	0,062	3,097	1,176	0,275	0,49	0,373	0,333
9	0,138	7,604	1,686	0,412	0,686	0,569	0,373
10	0,1	5,026	1,471	0,353	0,647	0,51	0,392
11	0,03	1,41	0,627	0,196	0,275	0,176	0,216
12	0,077	3,774	1,294	0,314	0,549	0,471	0,275
13	0,354	19,983	3,49	0,667	1,49	1,294	0,725
14	0,082	3,824	1,451	0,314	0,588	0,529	0,275

Так, основна частка кристалітів в зразках стекол GeGaSe-25 довжиною ~0,4-0,6 мкм формуються у вигляді бугорців висотою ~0,2-0,4 мкм. В окремих випадках вже починають прослідковуватися поодинокі кристаліти голкоподібної форми довжиною ~1,5 мкм (кристаліт 13 на рис. 3.17,а).

У випадку зразків стекол, відпалених впродовж 80 год (GeGaSe-80), прослідковуються добре сформовані кристаліти продовгуватої форми. Їх довжина суттєво зростає до ~1,3-1,6 мкм (рис. 3.18. та табл. 3.6), що супроводжується очевидними змінами параметрів, у порівнянні із зразками стекол GeGaSe-25.

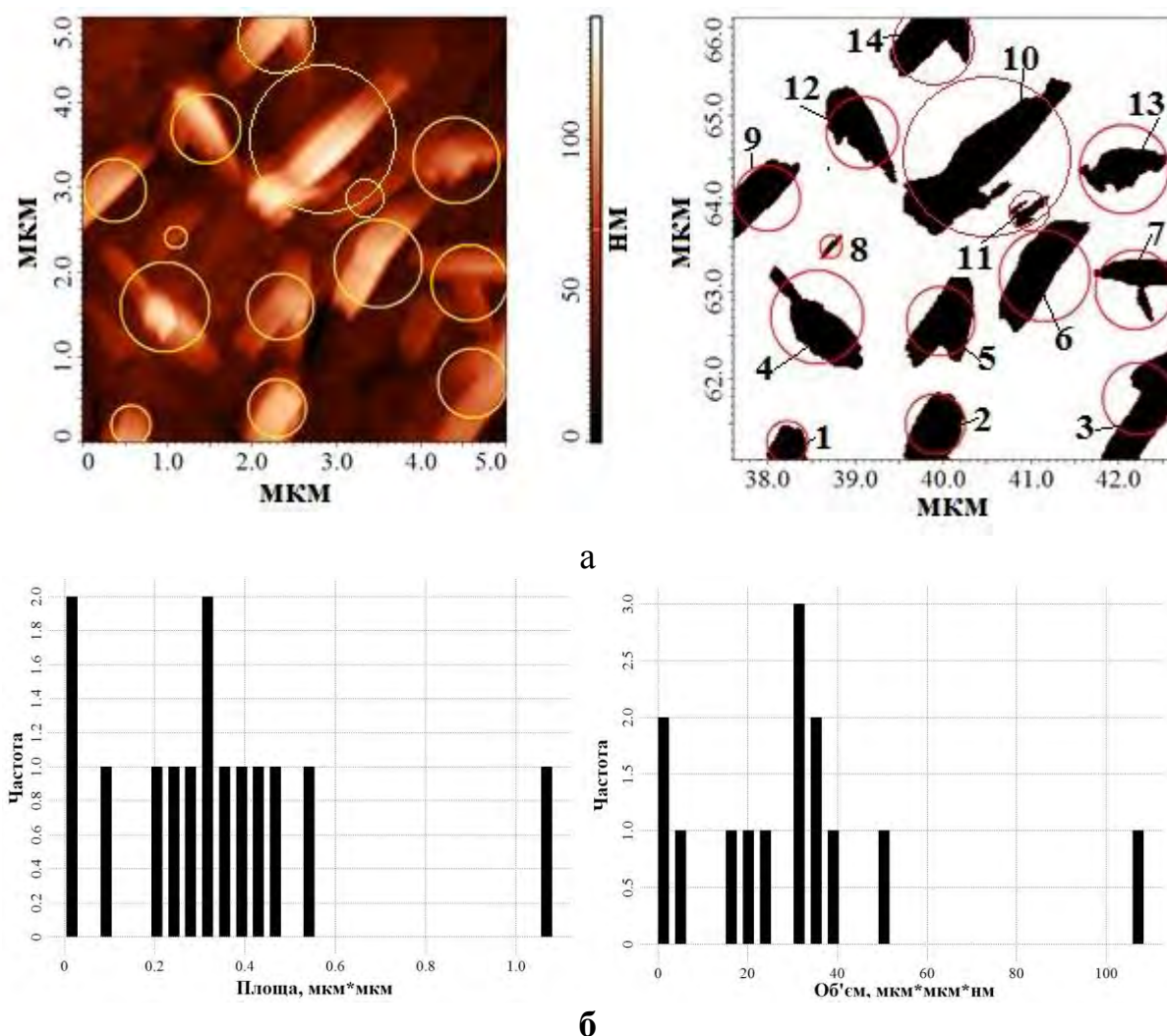


Рис. 3.18. Детальний аналіз кристалітів GeSe<sub>2</sub> на поверхні стекол 80GeSe<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, термічно відпалених впродовж 80 год (зразок GeGaSe-80) (а), та гістограми розподілу кристалітів на поверхні досліджуваного фрагменту (б).

Як видно з рис. 3.17,б та рис. 3.18,б, гістограми, які відображають зайняту кристалітами площу та об'єм поверхі стекол, відпалених при різних тривалостях (25 год та 80 год), суттєво трансформуються (параметри змінюються на порядок). Особливо чітко ці зміни відображаються в об'ємі кристалітів GeSe<sub>2</sub>, які сформувалися на поверхні зразків ХС внаслідок внутрішніх контрольованих трансформацій при їх термічній обробці при 380 °С впродовж 80 год.

Таблиця 3.6

Основні геометричні параметри кристалітів  $\text{GeSe}_2$ , які формуються на поверхні ХС  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , термічно відпалених впродовж 80 год

№ нано-кристаліта	$S$ , мкм <sup>2</sup>	$V$ , мкм <sup>2</sup> *нм	$P$ , мкм	$D$ , мкм	$L$ , мкм	SizeX, мкм	SizeY, мкм
1	0,138	11,850	1,549	0,412	0,608	0,471	0,392
2	0,371	36,588	2,706	0,686	1,020	0,686	0,765
3	0,527	44,984	4,490	0,824	1,608	0,824	1,373
4	0,461	42,485	3,725	0,765	1,588	1,059	1,176
5	0,471	40,253	3,902	0,765	1,294	0,784	1,039
6	0,578	55,920	4,569	0,863	1,647	1,039	1,275
7	0,256	20,207	3,255	0,569	1,137	0,902	0,706
8	0,018	1,272	0,843	0,157	0,373	0,255	0,275
9	0,335	31,362	3,196	0,647	1,176	0,745	0,902
10	1,106	110,947	8,412	1,196	2,627	1,922	1,784
11	0,063	4,602	2,000	0,275	0,569	0,471	0,333
12	0,302	24,689	3,216	0,627	1,137	1,020	0,510
13	0,406	37,956	3,412	0,725	1,373	0,824	1,098
14	0,381	36,183	3,588	0,706	1,118	0,902	0,667

Для додаткового дослідження структури поверхні стекол, відпалених впродовж 80 год, окрім АСМ, використано СЕМ. Сканування поверхні ХС здійснювалася з допомогою електронного пучка діаметром кілька нанометрів і з енергією електронів 15 кВ та 20 кВ, роздільна здатність становила  $\sim 5,0$  нм. Для запобігання заряджень під час СЕМ-досліджень поверхню стекол покривали тонким шаром графіту, який є прозорим для електронних променів.

Результати досліджень для зразків стекол Ge-Ga-Se-80 методом СЕМ при різних збільшеннях зображені на рис. 3.19. Видно, що поверхня ХС рясно вкрита голкоподібними кристалітами, нерівномірно розподіленими та, в основному, згрупованими у своєрідні кластери. З огранки виділеної фази можна безсумнівно стверджувати, що це кристаліти  $\text{GeSe}_2$ , розмір який становлять 1-3 мкм [233].

Отже, при зростанні тривалості термічного відпалу стекол  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  починає відбуватися додаткова кристалізація  $\text{GeSe}_2$  на поверхні, сприяючи



наноструктуруванні ХС та додатковому перерозподілу їх внутрішнього вільного об'єму.

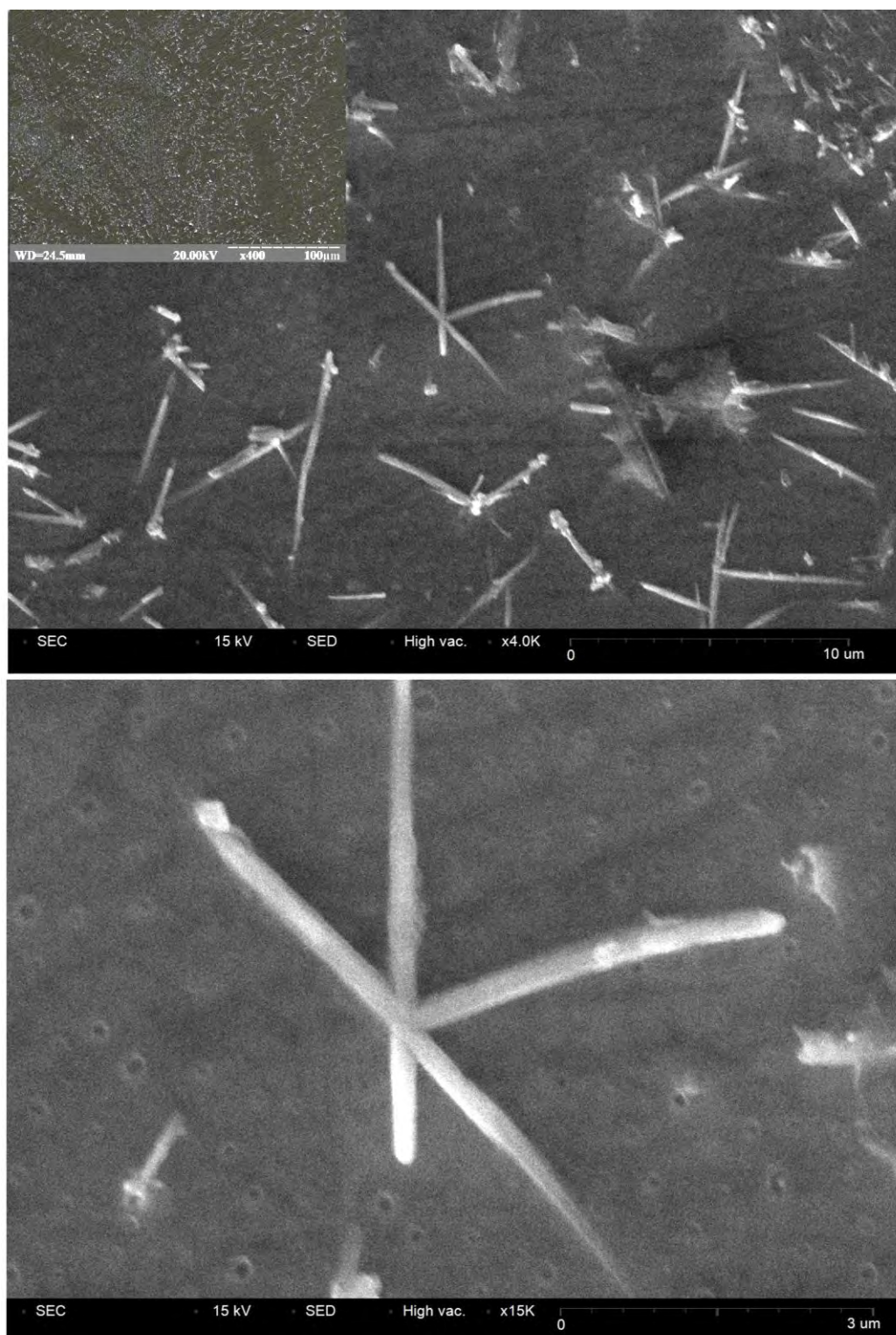


Рис. 3.19. Поверхня стекл  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , термічно відпалених при  $380^\circ\text{C}$  впродовж 80 год, одержана методом СЕМ [233].

### 3.3. Вплив процесів «холодної» кристалізації на наноструктурування гермоноселенідних стеклах

Дослідження впливу процесів контрольованої кристалізації ХС  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  на еволюцію їх внутрішнього вільного простору вивчалися з використанням методу ПАС у варіанті ЧЖАП. Аналіз позитронних анігіляційних спектрів з використанням програми LT 9.0 проводився за процедурою розділеного  $x^2$ - та  $x^3$ -розкладу.

Загалом, для опрацювання спектрів ЧЖАП в ХС використовується процедура двокомпонентного припасування (розділений  $x^2$ -розклад). Початково, дослідження стекел  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  проводилося при вкладі джерела 17 % для коротко- та 2 % для довготривалих компонент. В цьому випадку найкращі результати приписування були одержані при розкладі на дві компоненти [232], перша з яких з часом життя  $\tau_1$  відображає анігіляцію в бездефектному матеріалі (не містить фізичного змісту для ХС), а друга (з часом життя  $\tau_2$ ) відображає захоплення позитронів вільно-об'ємними пустотами та дефектах. Одержані результати для зразків стекел GeGaSe-0, GeGaSe-10, GeGaSe-25 та GeGaSe-50 подано в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7

Параметри припасування та захоплення позитронів для досліджуваних зразків стекел  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  до та після відпалу при  $380\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 10, 25 та 50 год (розділений  $x^2$ -розклад)

Зразок	Параметри припасування				Параметри захоплення позитронів					
	$\tau_1$ , нс	$I_1$ , в.о.	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , в.о.	$\tau_{av.}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$K_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , нс	$\tau_2/\tau_b$	$\eta$
GeGaSe-0	0,214	0,69	0,439	0,31	0,283	0,253	0,74	0,19	1,73	0,16
GeGaSe-10	0,218	0,71	0,453	0,29	0,287	0,257	0,70	0,20	1,76	0,15
GeGaSe-25	0,216	0,65	0,426	0,35	0,288	0,260	0,79	0,17	1,64	0,17
GeGaSe-50	0,209	0,65	0,416	0,35	0,281	0,252	0,83	0,16	1,65	0,17

В рамках двостанової моделі захоплення позитронів [154], відкриті об'ємні пустоти без електронної густини трактуються як особливі дефекти, де захоплюються



позитрони, а структурні області, де вони відсутні, визначаються як «бездефектні» (відображаються в часі життя  $\tau_b$ ).

У випадку псевдо-бінарних систем, значення часу життя  $\tau_b$  відображає додаткову поведінку щодо граничних компонентів. Беручи до уваги експериментальні літературні дані ЧЖАП ( $\tau_1 = 0,31$  нс,  $\tau_2 = 0,45$  нс,  $I_2 = 0,60$ ) [249], час життя  $\tau_b$  становить 0,38 нс для кристалічного  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  та  $\tau_b = 0,28$  нс – для стекел  $\text{GeSe}_4$  ( $\tau_1 = 0,24$  нс,  $\tau_2 = 0,42$  нс,  $I_2 = 0,32$ ) [250] або  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$  ( $\tau_1 = 0,20$  нс,  $\tau_2 = 0,35$  нс,  $I_2 = 0,65$ ) [251], значення якого є близьким до  $\tau_b$  для  $\text{GeSe}_2$ . Зважаючи на такий підхід, слід очікувати, що значення часу життя  $\tau_b$  для стекел  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  як псевдо-бінарної системи становитиме  $\sim 0,30$  нс. Однак це значення є вищим від експериментально одержаних часів життя  $\tau_b = 0,25\text{-}0,26$  для стекел  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (табл. 3.7). Це означає, що дані стекла не можна розглядатися як псевдо-бінарні системи із структурно незалежними компонентами ( $\text{GeSe}_2$  та  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ). Така поведінка зумовлена подвійною природою атомів Ga в матриці, які можуть перебувати в різній атомній координації [252].

Оскільки перша компонента в розкладі спектру ЧЖАП ( $\tau_1, I_1$ ) служить для збалансування, подальший аналіз буде зосереджений на другій «дефектній» компоненті ( $\tau_2, I_2$ ). При збільшенні тривалості відпалу від базового скла  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  до зразків, відпалених впродовж 10 год, час життя  $\tau_2$  зростає, а інтенсивність зменшується, що свідчить про агрегацію пустот в матеріалі. Такі тенденції приводять до зменшення швидкості захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$ . Однак часи життя  $\tau_{av}$  та  $\tau_b$  залишаються практично без змін. При подальшому збільшенні тривалості відпалу стекел до 25 год та 50 год інтенсивність  $I_2$  починає зростати, а час життя  $\tau_2$  зменшуватися до 0,426 нс та 0,416 нс, відповідно. Такі зміни приводять до збільшення швидкості захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$ . Інші параметри захоплення позитронів, такі як  $\tau_2/\tau_b$  та  $\eta$ , змінюються відповідно до змін параметрів другої компоненти (табл. 3.7). Однак різниця ( $\tau_2 - \tau_b$ ), яка відображає середній розмір дефектів, де захоплюються позитрони, в процесі відпалу природно зменшується [233,240,253-255].

Як було відзначено в роботі [256], при кристалізації структура скла релаксує до термодинамічно вигіднішого стану (відбувається кристалізаційна усадка або ущільнення), усуваючи надлишок вільного об'єму сусідніх пустот. Такі зміни свідчать про зникнення існуючих пустот, або їх трансформацію в більшу кількість дрібніших пустот. Іншими словами, можна стверджувати, що кристалізація стекол  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , зумовлена термічним відпалом за вищих тривалостей (50 год) приводить до появи дрібних пустот через інтенсивне роздрібнення пустот більшого розміру. Подібні процеси, які супроводжуються зниженням часу життя другої компоненти  $\tau_2$  та відповідним збільшенням інтенсивності  $I_2$ , називають фрагментацію. Описаним вище процесам кристалізації (утворення кристалітів  $\text{GeGa}_4\text{Se}$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  та  $\text{GeSe}_2$ ), яка супроводжується фрагментацією вільно-об'ємних пустот в стеклах  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , передують процеси нуклеації та агломерації пустот при нижчих тривалостях відпалу (10 год та 25 год) [257]. Це супроводжується збільшенням часу життя  $\tau_2$  та відповідним зменшенням інтенсивності  $I_2$ .

На відміну від параметрів другої компоненти спектрів ЧЖАП ( $\tau_2$ ,  $I_2$ ), більш вираженими є зміни швидкості захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$ , особливо при тривалому відпалі більше 50 год, коли специфічна фрагментації демонструє зменшення розмірів вільно-об'ємних включень з одночасним збільшенням їх кількості (табл. 3.7). В принципі, такі зміни також можуть бути зумовленими зарядовим станом центрів захоплення позитронів [153,154]. Однак співвідношення  $\tau_2/\tau_b$  близьке до 1,7 для всіх зразків ХС незалежно від тривалості кристалізаційного процесу свідчить про один і той самий тип центрів захоплення позитронів [256].

Повторні дослідження процесів наноструктурування стекол  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  та процесів їх контрольованої керамізації внаслідок термічного відпалу проводили також методом ЧЖАП з використанням процедури високо-статистичних досліджень (вклад джерела становив 15 %). При цьому математичний розклад спектру на три компоненти (з часами життя  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  та інтенсивностями  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ ), очевидно продемонстрував менші значення похибки. Незважаючи на наявність каналу

розпаду  $Ps$  (з незначною інтенсивністю, яка становила  $\sim 3\%$ ), ця компонента не вносить суттєвих змін в параметри захоплення позитронів дефектами [233].

Як вже було продемонстровано вище, зміни в атомній структурі стекел  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  від неупорядкованих аморфних до закристалізованих супроводжуються відповідними змінами атомно-дефіцитної (пустотної) структури, яка визначається модифікацією геометрії пустот [201].

Для підтвердження цих змін та вивчення еволюції нанопустот в досліджуваних ХС  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , додатково до ЧЖАП використовувався метод ДРАЛ. Параметри припасування в рамках розділеного  $x^3$ -розкладу спектрів ЧЖАП та параметри захоплення позитронів дефектами для ХС  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  до та після термічно відпалу впродовж 10, 25, 50, 80 та 100 год подано в табл. 3.8.

Таблиця 3.8

Параметри припасування та захоплення позитронів для досліджуваних зразків ХС  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  до та після відпалу при  $380\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 10, 25, 50, 80 та 100 год (розділений  $x^3$ -розклад)

Відпал, год	Параметри припасування						Параметри захоплення позитронів					
	$\tau_1$ , нс	$I_1$ , в.о.	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , в.о.	$\tau_3$ , нс	$I_3$ , в.о.	$\tau_{av.}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$K_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , нс	$\tau_2/\tau_b$	$\eta$
0	0,209	0,610	0,426	0,360	1,967	0,030	0,290	0,258	0,91	0,17	1,65	0,19
10	0,214	0,618	0,428	0,351	2,059	0,031	0,291	0,261	0,84	0,17	1,64	0,18
25	0,215	0,633	0,432	0,337	2,038	0,030	0,291	0,261	0,82	0,17	1,66	0,18
50	0,210	0,605	0,424	0,365	2,159	0,030	0,292	0,260	0,92	0,16	1,63	0,19
80	0,208	0,580	0,415	0,389	2,131	0,031	0,283	0,260	0,96	0,16	1,60	0,20
100	0,206	0,553	0,403	0,416	1,988	0,031	0,291	0,261	1,03	0,14	1,54	0,21

Основні дефектно-пов'язані компоненти (в тому числі і швидкість захоплення позитронів дефектами  $k_d$ ) як функції тривалості відпалу стекел  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  зображені на рис. 3.20.

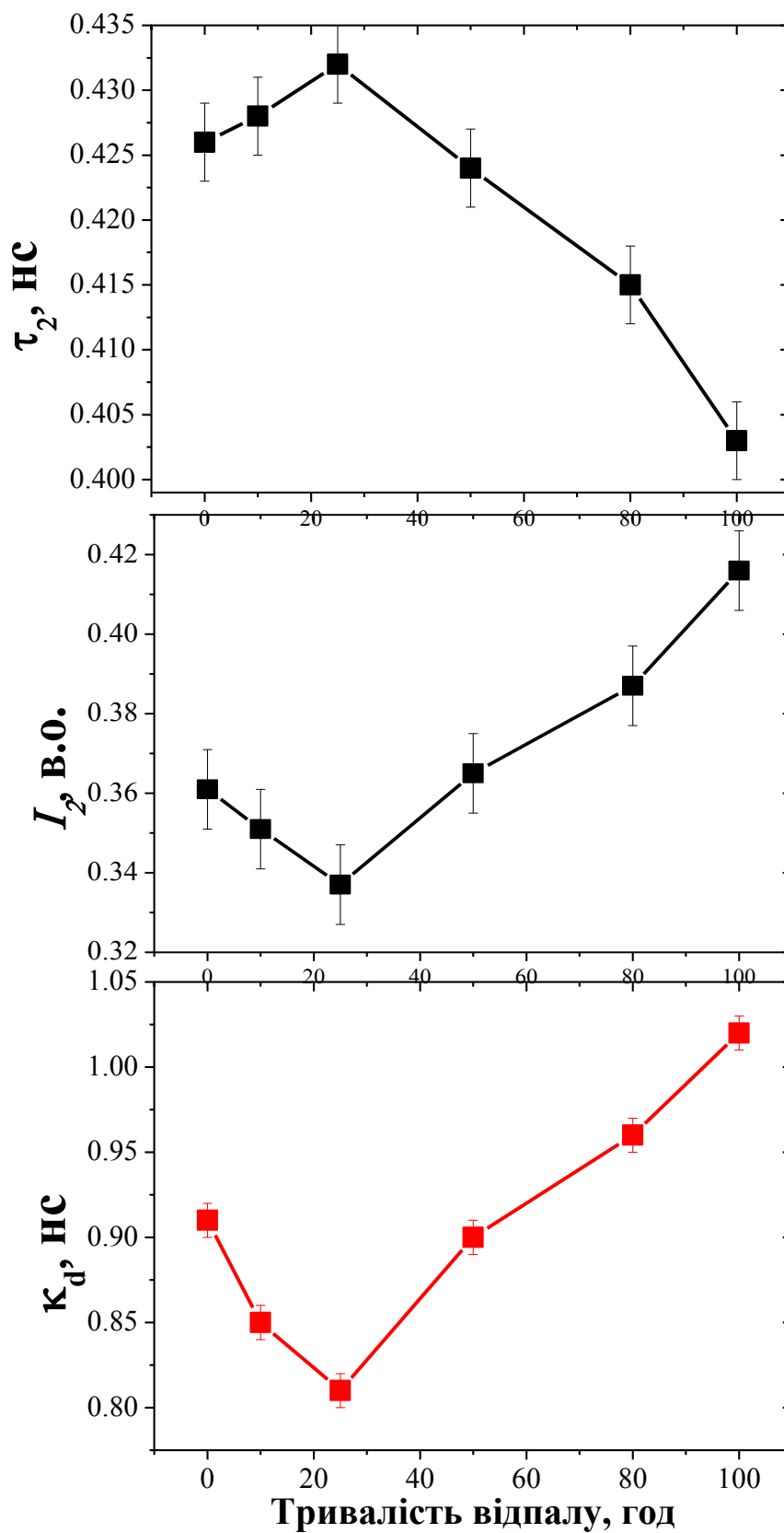


Рис. 3.20. Основні дефектно-пов'язані компоненти та швидкість захоплення позитронів дефектами як функції тривалості термічного відпалу стекл  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .

Як і у випадку розділеного  $x^2$ -розкладу спектрів, для зразків досліджуваних ХС при трикомпонентному припасуванні спостерігається зростання часу життя позитронів другої компоненти  $\tau_2$  та зменшення інтенсивності  $I_2$  при збільшенні тривалості відпалу від 10 до 25 год. Такі зміни відображають процеси експансії (розширення) та агломерації (об'єднання) пустот різного розміру. Спостережувані трансформації відображуються в супутніх змінах параметрів  $\kappa_d$ ,  $\tau_{av}$  та  $\tau_b$ . Подальше підвищення тривалості відпалу до 50, 80 та 100 год супроводжується зменшенням інтенсивності  $I_2$ , тоді як час життя  $\tau_2$  суттєво спадає до 0,424 нс, 0,415 нс та 0,403 нс, відповідно. Внаслідок таких трансформацій зростає швидкість захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$ . Інші параметри захоплення позитронів, такі як  $\tau_2/\tau_b$  та  $\eta$ , змінюються відповідно до виявленої тенденції (табл. 3.8), а різниця  $(\tau_2 - \tau_b)$  плавно зменшується з тривалістю відпалу стекол. Частка захоплених позитронів нанооб'єктами пустоти  $\eta$  спадає на початкових етапах термічного відпалу (до 25 год) з подальшим його зростанням при відпалі стекол впродовж 50, 80 та 100 год).

Очевидно, що під час кристалізації структура скла релаксує до більш термодинамічно вигіднішого стану, який може характеризуватися приростом конфігураційної ентропії, ентальпії або вільного об'єму [154]. Існуючі вільно-об'ємні пустоти можуть трансформуватися в рамках цього процесу, внаслідок чого усаджуються і атомна структура. Процес фрагментації великих об'ємних включень в дрібніші може відбуватися також під час фізичного старіння [258,259], який супроводжується зменшенням часу життя  $\tau_2$  та відповідним збільшенням інтенсивності  $I_2$  [255,260].

На відміну від параметрів припасування спектрів ЧЖАП ( $\tau_2$ ,  $I_2$ ) зміни в швидкості захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$  є виразнішими, особливо при тривалому відпалу стекол, за якого фрагментація демонструє зменшення розмірів цих дефектів з одночасним збільшенням їх кількості (табл. 3.8, рис. 3.21). Загалом, зміни в  $\kappa_d$  можуть бути зумовлені також зарядом центів захоплення позитронів [178]. Однак, співвідношення  $\tau_2/\tau_b$  становить  $\sim 1,6$  для всіх зразків стекол  $80\text{GeSe}_2$ -

$20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  незалежно від тривалості їх термовідпалу, що свідчить про однаковий тип центрів захоплення позитронів (найімовірніше бі- та три-атомні вакансії) [240].

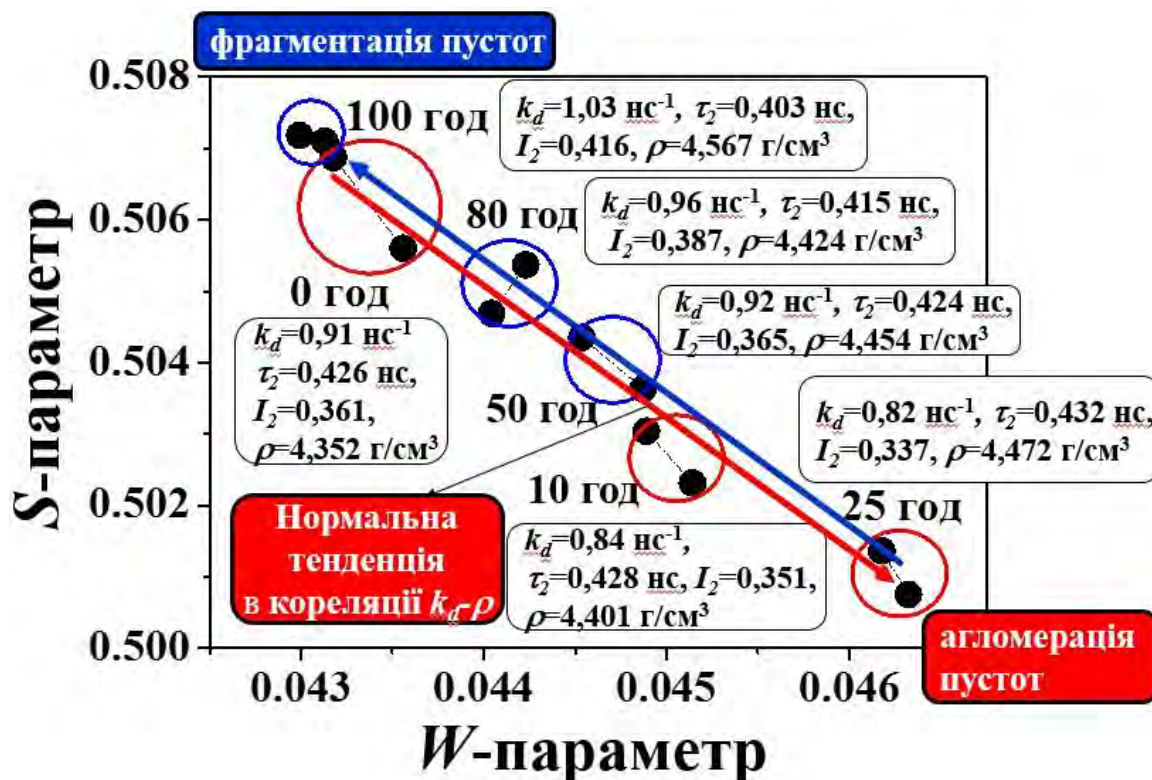


Рис. 3.21. Зміна  $S$ - $W$  параметрів ДРАЛ

для ХС  $80\text{GeSe}_2$ - $20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  до і після відпалу

при  $380^\circ\text{C}$  впродовж 10-100 год (згруповані точки обведені колами) [233].

Результати, одержані методом ЧЖАП, добре узгоджуються з дослідженнями ДРАЛ, представлених у вигляді кореляційних залежностей  $S$ - $W$  параметрів (рис. 3.21). Всі точки на залежності згруповані та розташовані біля однієї лінійної траєкторії, яка прямує в напрямку зниження  $S$  та збільшення  $W$  для невідпалених стекл (з атомною щільністю  $\rho = 4,352$  г/см<sup>3</sup>) та частково закристалізованих ХС після термовідпалу впродовж 25 год (з атомною щільністю  $\rho = 4,472$  г/см<sup>3</sup>). Така поведінка відображає так звану нормальну тенденцію в зміні  $S$ - $W$  параметрів [201], коли сумарний вільний об'єм пасток, де захоплюються позитрони, в основному відповідає атомній щільності зразків (швидкість захоплення позитронів дефектами  $k_d$  спадає, а атомна щільність  $\rho$  зростає). Нормальна тенденція в кореляції параметрів  $k_d$ - $\rho$  демонструє агломерацію пустот (рис. 3.22,а) на початкових етапах

термічного відпалу впродовж 10 та 25 год. Оскільки на час життя позитронів, пов'язаний з внутрішніми властивостями бездефектного матеріалу  $\tau_b$ , не впливають кристалізаційні процеси в досліджуваних стеклах (табл. 3.8), то цей результат свідчить про незмінність природи відповідних вільно-об'ємних пустот, де захоплюються позитрони, лише за умови, коли концентрація цих пасток є об'єктом значних змін. При збільшенні тривалості відпалу стекел  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  до 50, 80 та 100 год, еволюція  $S\text{-}W$  параметрів змінюється до зворотної тенденції щодо кореляції  $\kappa_d\text{-}\rho$ , яка відображає процес фрагментації пустот (рис. 3.22,б). Виняток становить тільки зразки стекел GeGaSe-100 (відпалений впродовж 100 год) через можливі макроскопічні неоднорідності його структури.

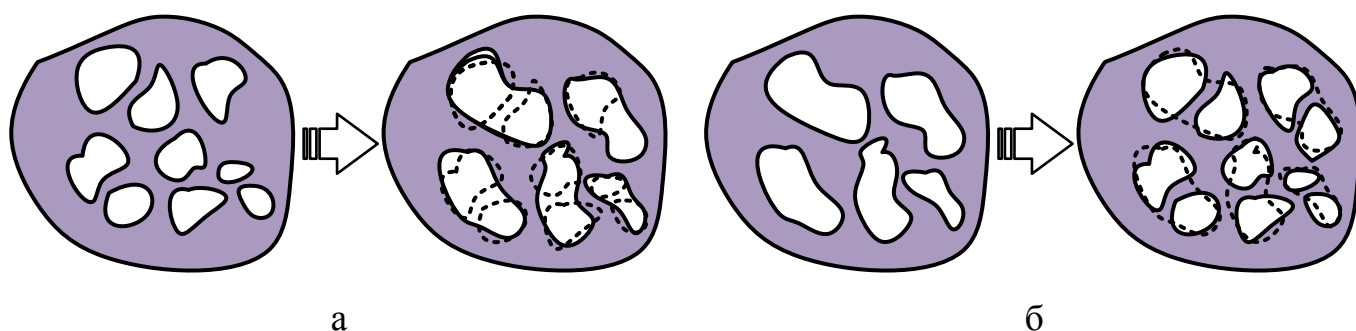


Рис. 3.22. Схематичне зображення структурних змін в процесі агломерації (а) і фрагментації (б) об'ємних пустот.

Отже, наноструктурування в ХС  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  під дією різної тривалості термічного відпалу при  $380\text{ }^\circ\text{C}$  не впливає на значення параметрів  $\tau_b$  та  $\tau_{av.}$ , однак відображається в збільшенні швидкості захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$  при нуклеації кристалізаційної фази та зменшенні цього параметра при подальшій кристалізації (табл. 3.8). Це означає, «холодна» кристалізація стекел не змінює типу вільно-об'ємних пустот, де анігілюють позитрони. Ріст кристалітів супроводжується усадкою сітки стекел  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , а агломерація об'ємних пустот відбувається швидше ніж їх поява через невідповідність між кристалітами, які ростуть, та залишками склуватої матриці [232,240,248,261].

Таким чином, в досліджуваних халькогенідних германоселенідних стеклах процеси наноструктурування під дією зовнішніх чинників (термічного відпалу

впродовж різних тривалостей) можуть вивчатися методами анігіляційної спектроскопії у варіанті ЧЖАП та ДРАЛ, а спектри ЧЖАП розкладатися на дві (x2) та три (x3) компоненти (в залежності від вкладу джерела та особливостей статистичних вимірювань). Однак розділений x3-розклад навіть при незначному вкладі третьої компоненти (близько 3 %) створює передумови для розвитку нових алгоритмів вивчення закономірностей та механізмів наноструктурування в склуватих та скло-керамічних твердих тілах.

### 3.4. Вивчення ефектів наноструктурування стекол Ge-Ga-Se в рамках алгоритму взаємозв'язаного x3-x2-розкладу анігіляційних спектрів

При коректній інтерпретації даних ЧЖАП, одержаних в рамках розділеного x3-розкладу, вдається охарактеризувати еволюцію вільно-об'ємних пустот, зумовлену наноструктуризацією в субстанціях з введеними (або сформованими) наночастинками, де внутрішні включення можуть впливати як на канали захоплення позитронів, так і  $Ps$  в загальному балансі анігіляційних подій, можливих у вихідній та модифікованій матриці.

В більшості наноструктурованих систем, спектри ЧЖАП типово дають розклад на три компоненти з часами життя  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  та інтенсивностями  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ . Співвідношення інтенсивностей  $I_1 + I_2 + I_3 = 1$  відображає вклад від як від каналу захоплення позитронів дефектами, так і від каналу розпаду атомів  $Ps$  [153,154,167]. Довготривала компонента спектру ЧЖАП ( $\tau_3$ ,  $I_3$ ) виникає з розпаду триплетного стану  $o-Ps$  в вільно-об'ємних пустотах матеріалів. Цей процес має відбуватися у вакуумі і закінчуватися випромінюванням  $\gamma$ -кванту з теоретичним часом життя 142 нс, тоді як в матеріалі він затухає з часом життя в декілька наносекунд через взаємодію  $Ps$  з навколишніми електронами. Внаслідок цього  $o-Ps$  анігілює, випромінюючи два  $\gamma$ -кванти, що і носить назву «pick-off» анігіляції [153,214]. Для інтерпретації часу життя  $o-Ps$   $\tau_3$  в залежності від радіусу пустот  $R$  в матеріалах (а також молекулярних субстратах типу полімерів) використовується просте емпіричне співвідношення, запропоноване в рамках моделі Тао [262]:



$$\tau_3 = 0.5 \cdot \left[ 1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \cdot \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) \right]^{-1}, \quad (3.1)$$

де  $\Delta R$  – параметр, який пов'язаний з особливостями матеріалу та еквівалентний товщині електронного шару для проникнення  $Ps$  в ділянку захоплення вільно-об'ємними пустотами ( $\Delta R = 1,66 \text{ \AA}$ ).

Середній час життя спектрів ЧЖАП ( $\tau_2, I_2$ ) є наслідком анігіляції позитрона (не  $Ps$ ) в об'ємних дефектах, таких як атомні та суб-атомні пустоти (вакансії, вакансійні кластери, тощо). Захопившись такими дефектами, позитрон анігілює з характерним часом життя  $\tau_2 = \tau_d$ , який становить від 0,2-0,3 нс до 0,5 нс [153]. Даний канал позитронної анігіляції збалансований вкладом делокалізованих позитронів, які анігілюють безпосередньо з бездефектного стану, формуючи, таким чином, характерну двостанову схему з компенсуючою компонентою ( $\tau_1, I_1$ ) та середнім часом життя  $\tau_{av.}$ , який визначається як [263]:

$$\tau_{av.} = \eta_b \cdot \tau_b + \eta_d \cdot \tau_d = \tau_1 \cdot I_1 + \tau_2 \cdot I_2, \quad (3.2)$$

де  $\eta_d$  та  $\eta_b$  – вклад позитронів, захоплених дефектами, які вільно проанігілювали, відповідно  $\eta_d = 1 - \eta_b$ . Таким чином, час життя короткотривалої компоненти  $\tau_1$ , відображали лише зв'язок з часом життя в бездефектній ділянці матеріалу  $\tau_b$ :

$$\tau_b = \frac{\tau_1 \tau_2}{I_1 \tau_2 + I_2 \tau_1}. \quad (3.3)$$

У випадку розділеного x3-розкладу спектру ЧЖАП, рівняння (3.3) визначається додатковим вкладом першої компоненти ( $\tau_1, I_1$ ) від синглетного стану  $p$ - $Ps$  (з часом життя  $\tau_p = 0,125$  нс з співвідношення  $I_p = I_3/3$  для вакууму). Насправді, анігіляція з бездефектних станів зміщується з каналом розпаду атомів  $p$ - $Ps$ , що суттєво ускладнює фізичне трактування цієї компоненти. Саме тому прями кореляції

компоненти  $(\tau_1, I_1)$  та дефектно-пов'язаних параметрів досліджуваних матеріалів часто є неприйнятними [254,265].

У вперше запропонованій моделі модифікації внутрішнього вільного простору в скло-керамічних матеріалах у процесі наноструктурування (детальний опис наведено в розділі 2) було розділено вклади  $p$ - $Ps$  та  $o$ - $Ps$ , відділивши окремих канал, зумовлений наноструктуруванням самим дефектів. Беручи до уваги адитивність двостанової моделі захоплення позитронів дефектними станами, одержано реалістичний математичний інструмент для їх кількісної параметризації. Для цього була використана процедура взаємозв'язаного  $x_3$ - $x_2$ -розкладу анігіляційних спектрів для вихідної та модифікованої склуватої матриці.

Спершу даний аналіз необхідно застосувати до вихідної матриці без модифікатора з вкладами  $(\tau_1, I_1)$ ,  $(\tau_2, I_2)$  та  $(\tau_3, I_3)$  в рамках потрійної декомпозиції спектру ЧЖАП ( $I_1 + I_2 + I_3 = 1$ ). Дана модель трансформується у двокомпоненту форму завдяки відділенню вкладу  $I_p = I_3/3$  з часом життя  $\tau_p = 0,125$  нс з першої компоненти вихідної матриці, а також вкладу  $(\tau_3, I_3)$  з третьої компоненти спектру та його додаванні до загального каналу захоплення позитронів дефектами. Таким чином, можна оцінити вклад  $(\tau_a, I_a)$  в перший канал без  $p$ - $Ps$ :

$$\tau_a \cdot I_a = \tau_1 \cdot I_1 - \tau_p \cdot I_p, \quad (3.4)$$

$$I_a = I_1 - I_p. \quad (3.5)$$

Для модифікованого матеріалу, одержуємо вклади  $(\tau_1^*, I_1^*)$ ,  $(\tau_2^*, I_2^*)$  та  $(\tau_3^*, I_3^*)$  в рамках розділеного  $x_3$ -розкладу спектру ЧЖАП ( $I_1^* + I_2^* + I_3^* = 1$ ). Вклад з додаткового каналу захоплення позитронів дефектами  $(\tau_{int}, I_{int})$  за умови, що другий канал складається з «*int*» центрів та залишкової кількості центрів захоплення  $o$ - $Ps$ , подібно як для вихідної матриці, становитиме:

$$I_2^* = I_{int} + I_3^* \cdot (I_2/I_3), \quad (3.6)$$

$$\tau_2^* \cdot I_2^* = \tau_{int} \cdot I_{int} + \tau_2 \cdot (I_2^* - I_{int}). \quad (3.7)$$

Перетворюючи x3-розклад спектру ЧЖАП у x2-розклад з компонентами  $(\tau_a^*, I_a^*)$  та  $(\tau_i^*, I_i^*)$  подібно як для вихідної матриці, можна знайти компенсаційний вклад  $(\tau_n, I_n)$ , який впливає з додаткового каналу захоплення  $(\tau_{int}, I_{int})$ . За цієї умови доцільно зрівноважити вклад  $(\tau_n, I_n)$  в компоненту  $(\tau_a^*, I_a^*)$  без *p- $\text{Ps}$*  з вкладом  $(\tau_{int}, I_{int})$  в  $(\tau_2^*, I_2^*)$ :

$$\tau_n \cdot I_n / \tau_a^* \cdot I_a^* = \tau_{int} \cdot I_{int} / \tau_2^* \cdot I_2^*. \quad (3.8)$$

Фізична параметризація положень, пов'язаних з модифікатором, в кінцевому випадку, може бути взята як відповідні компоненти  $(\tau_n, I_n)$  та  $(\tau_{int}, I_{int})$  узагальненого двостанового розкладу спектру ЧЖАП модифікованої матриці. В цьому випадку друга компонента з дефектно-пов'язаним часом життя  $\tau_{int}$  відображає місця захоплення позитронів, зумовлені впровадженими наночастинками чи сформованими нановключеннями. За таких умов ці об'ємні дефекти можуть бути пов'язані з псевдопустотами на межі між зовнішнім поверхневим шаром агломерованих наночастинок та внутрішнім шаром навколо вихідної матриці [266,267]. Час життя  $\tau_b$ , перерахований відповідно до цих компонент за формулою (3.3), можна пов'язувати з часом життя агломератів модифікатора. У випадку монолітизованих частинок, цей параметр прямує до  $\tau_b$  відповідної речовини, тоді як в середовищах з більшою кількістю пустот це значення є вищим. Швидкості захоплення позитронів пастками  $\kappa_d$ , пов'язаними з модифікатором, також може бути оцінена в рамках двостанового формалізму захоплення позитронів [153,154].

Запропонований підхід дозволяє описувати процеси наноструктурування з точки зору заміщення захоплення позитронів-позитронію в рамках однієї вихідної матриці, тобто, процеси, які відбувається при трансформації місць захоплення *o- $\text{Ps}$*  у вихідній матриці в місця захоплення позитронів у модифікованому матеріалі.

Беручи до уваги тісний взаємозв'язок природи цих місць захоплення позитронів дефектами, запропонований підхід взаємозв'язаного  $x^3-x^2$ -розкладу відмінний від звичайної процедури  $x^3$ -розкладу, де має місце захоплення позитронів дефектами та розпад атомів  $Ps$ . Внаслідок цих перетворень кількісні характеристики самих центрів захоплення позитронів, а також остаточне збалансування компонент ЧЖАП стає не таким важливим. Цей алгоритм може слугувати тест-ідентифікатором для природи наноструктурування різних типів матеріалів, а також розділення процесів модифікації вихідної матриці [227,266].

Розглянемо можливість застосування цього алгоритму для вивчення еволюції вільного об'єму в халькогенідних стеклах  $80GeSe_2-20Ga_2Se_3$ , зумовлену термічним відпалом при  $380\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 10, 25 та 50 год [232]. Це термоопрацювання приводить до контрольованої керамізації стекел, зумовленої можливістю стабілізації кількості нанокристалітів ( $Ga_2Se_3$ ,  $GeSe_2$  та/або  $GeGa_4Se_8$ ) в кінцевій структурі скло-кераміки. В рамках двостанового розкладу спектру ПАС, утворені нанокристаліти модифікують структуру вільного об'єму стекел, приводячи до фрагментації великих пустот (центрів захоплення позитронів) в більшу кількість пустот меншого розміру з попередньою агломерацією пустот на початкових етапах термовідпалу. Ці процеси є складними, оскільки об'єднують два принципово різні типи еволюції вільного простору.

Для застосування алгоритму взаємозв'язаного  $x^3-x^2$ -розкладу анігіляційних спектрів використаний простий  $x^3$ -розклад для вихідних стекел  $80GeSe_2-20Ga_2Se_3$  та модифікованих в процесі відпалу впродовж 10, 25 та 50 год (табл. 3.8). Третя компонента спектру, яка відображає розпад атомів  $o-Ps$ , не відіграє значної ролі в процесах наноструктурування стекел, оскільки її інтенсивність знаходиться на рівні статистичних відхилень ( $I_3 \cong 0,031$ ), хоча час життя  $\tau_3$  дещо зростає у всіх частково закристилізованих зразках. Як зазначалося вище, на противагу третій компоненті, час життя другої компоненти  $\tau_2$  демонструє збільшення при одночасному зменшенні інтенсивності  $I_2$  на початкових етапах відпалу (10 год) завдяки початковому розширенню пустот (їх агломерації), та подальшому зменшенні  $\tau_2$  з одночасним збільшенням  $I_2$  при тривалому відпалі (25 та 50 год). Це свідчить про збільшення

кількості дрібних пустот (їх фрагментації). У традиційному змішаному захопленні позитронів та  $o$ - $Ps$ , всі зразки ХС демонструють близькі значення часів життя  $\tau_{av}$  та  $\tau_b$  (0,291 та 0,260 нс, відповідно). Таке значення  $\tau_b$  свідчить про щільне упакування структури, зумовлене принциповою неможливістю розділення вкладу від компонентів, пов'язаних із захопленням позитронів та  $o$ - $Ps$ .

Описаний формалізм взаємозв'язаного  $x_3$ - $x_2$ -розкладу спектрів дозволяє відділити параметри захоплення позитронів, сформовані модифікатором, із загального процесу, як це продемонстровано щодо вихідного зразка та відпаленого впродовж 10 год (табл. 3.9).

Таблиця 3.9

Параметри захоплення позитронів для ХС  $80\text{GeSe}_2$ - $20\text{Ga}_2\text{Se}_3$

до та після відпалу при  $380\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 10, 25 та 50 год,

одержані в рамках взаємозв'язаного  $x_3$ - $x_2$  алгоритму

(щодо вихідної матриці стекел та матриці стекел, відпалених впродовж 10 год)

Від-пал, год	$\tau_n$ , нс	$\tau_{int}$ , нс	$I_{int}$ , в.о.	$\tau_b$ , нс	$\kappa_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_n$ , нс	$\tau_{int}$ , нс	$I_{int}$ , в.о.	$\tau_b$ , нс	$\kappa_d$ , нс <sup>-1</sup>
0	-	-	-	-	-	0,160	0,298	0,092	0,205	1,37
10	0,160	0,298	-0,092	0,194	1,10	-	-	-	-	-
25	0,181	0,302	-0,106	0,197	1,04	0,189	0,332	-0,014	0,226	0,87
50	0,158	0,269	-0,064	0,191	1,09	0,163	0,370	0,025	0,203	1,20

Стале значення інтенсивності третьої компоненти ( $I_3$  в табл. 3.8) свідчить про формування місць захоплення позитронів, додатково до розпаду атомів  $o$ - $Ps$ , в проміжних місцях між ними. Від'ємне значення компоненти  $I_{int}$  відображає реалістичність процесу, пов'язаного із зникненням пустот внаслідок їх агломерації. За умови, що  $I_3^* \cong I_3^{host}$ , зменшення інтенсивності  $I_2^*$  в рівнянні (3.6) приведе до від'ємного значення  $I_{int}$ . Таким чином, в повній відповідності до  $x_2$ -розкладу спектрів ЧЖАП, інтенсивність  $I_{int}$  досягає від'ємного значення, і цей процес швидко насичується в зразках, відпалених впродовж 50 год.

Якщо переглянути ці результати щодо зразків, відпалених впродовж 10 год, то можна спостерігати дві принципово різні тенденції еволюції нанооб'єктів пустоти. Для стекол, відпалених впродовж 25 год, все ще властива агломерація пустот, тоді як у вихідних зразках та відпалених впродовж 50 год відбувається фрагментація пустот (з'являються нові місця захоплення позитронів). Значення часу життя позитронів, пов'язаного з внутрішніми властивостями бездефектного матеріалу, для всіх зразків стекол є меншим ніж у випадку розкладу на дві компоненти  $\tau_b \approx 0,26$  нс [10], що відображає захоплення позитронів лише в самій нанокристалічній частинці. Міжфазні пустоти, які з'явилися або зникли, не є дуже великими, оскільки характерне значення 0,27-0,30 нс може бути пов'язане в ХС з об'ємними моно- та бі-вакансіями [154].

Також слід відзначити, що вільно-об'ємні міжфазові пустоти в зразках стекол з істотною фрагментацією (відпалених впродовж 50 год в порівнянні з стеклами, відпаленими 10 год) є більшими в порівнянні з агломерованими пустотами (0,370 нс). Цей висновок добре узгоджується з відомими тенденціями збільшення цих нанооб'єктів пустоти при зменшенні розміру нановключень [268].

### **3.5. Вплив кристалізаційних процесів на оптичні властивості стекол Ge-Ga-Se**

Очевидно, що наноструктурування халькогенідних стекол  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  зумовлене їх кристалізацією при  $380^\circ\text{C}$  впродовж різних тривалостей впливатиме на їх оптичні властивості. Спектри оптичного пропускання плоско-паралельних зразків ХС у видимому діапазоні спектру зображені на рис. 3.23. Базовий зразок системи Ge-Ga-Se характеризується пропусканням на рівні 65 %, однак вже незначна тривалість термічного підпалу (10 год) призводить до зниження оптичного пропускання. Ці перетворення продовжують спостерігатися у зразках, відпалених впродовж 25 та 50 год. Однак значний термічний відпал впродовж 80 та 100 год призводить до втрати оптичного пропускання досліджуваних стекол, яке становить лише 9 % та 3 %, відповідно.

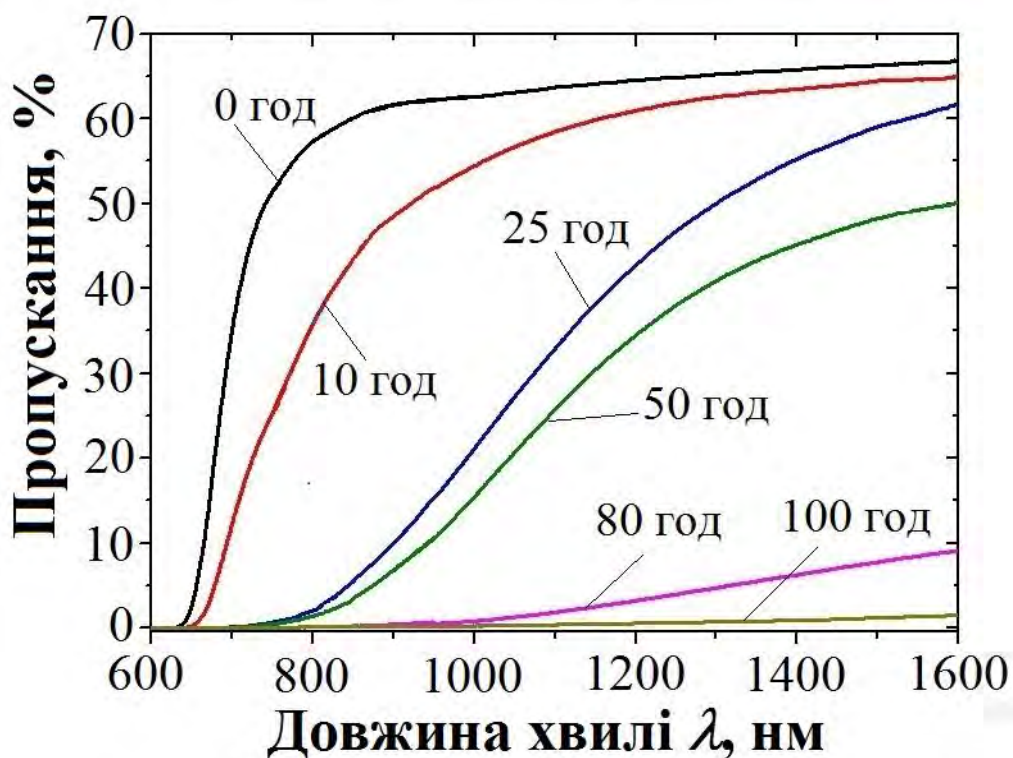


Рис. 3.23. Спектри оптичного пропускання ХС  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  до та після відпалу при  $380^\circ\text{C}$  впродовж 10-100 год.

Також при збільшенні тривалості відпалу спостерігається чіткий зсув краю фундаментального оптичного поглинання в довгохвильову область спектру. Як видно з рис. 3.14 та рис. 3.19, на поверхні стекол  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  внаслідок процесу «холодної» кристалізації формуються кристаліти  $\text{GeSe}_2$ . Зростання кількості кристалітів призводить до легкого розсіювання на коротких довжинах хвиль. Значне збільшення тривалості керамізаційного процесу (80 та 100 год) провокує додатковий контрольований ріст великих кристалів, який сприяє зниженню пропускання, але покращенню міцності матеріалу [233,254,269].

Додатково, для вивчення радіаційної стійкості стекол системи Ge-Ga-Ge, було проведено  $\gamma$ -опромінення впродовж  $\sim 2$  місяці. Поглинута доза радіації становила  $\sim 0,8$  МГр. Відомо, зсув краю фундаментального оптичного поглинання у короткохвильову область спектру після  $\gamma$ -опромінення свідчить про ефекти фізичного старіння, а в довгохвильову область – з дефектоутворенням.

Вибрані експериментально одержані спектри оптичного пропускання неопромінених та  $\gamma$ -опромінених зразків ХС  $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  зображено на рис. 3.24 та рис. 3.25.

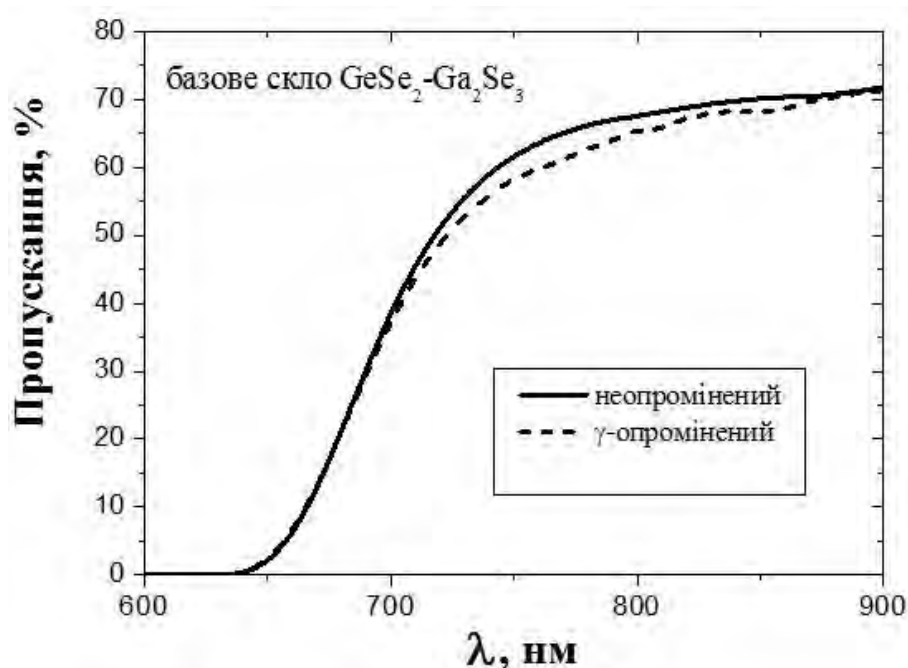


Рис. 3.24. Спектри оптичного пропускання неопромінених та  $\gamma$ -опромінених ХС  $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  до термічного відпалу.

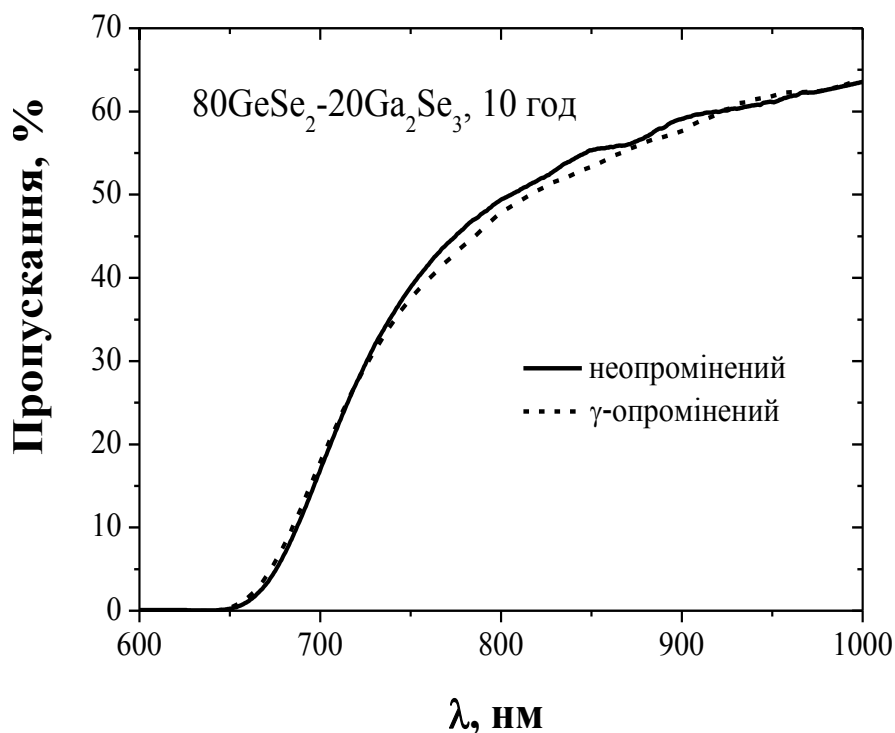


Рис. 3.25. Спектри оптичного пропускання неопромінених та  $\gamma$ -опромінених ХС  $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , відпалених впродовж 10 год.



Як видно з представлених результатів,  $\gamma$ -опромінення практично не модифікує спектри оптичного пропускання ХС у невідпалених стеклах  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  та відпалених впродовж 10 год. В даних залежностях співпадають не лише положення краю фундаментального оптичного поглинання, а й поведінка спектрів на ділянці насичення.

Така радіаційна стійкість стекол  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  робить їх придатними для використання як радіаційно-стійких оптичних сенсорів у видимій та ІЧ ділянці спектру.

### 3.6. Висновки до розділу 3

1. Вивчені ефекти наноструктурування в халькогенідних стеклах Ge-Ga-Se, зумовлені процесами їх «холодної» кристалізації з використанням традиційних РД, АСМ, СЕМ, а також альтернативних методів позитронної анігіляційної спектроскопії у варіанті ЧЖАП та ДРАЛ.

2. Встановлено, що кристалізаційні процеси в ХС  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  зумовлені відпалом при  $380\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 10, 25, 50, 80 та 100 год, вказують на формування кристалів  $\text{GeGa}_4\text{Se}$  (фаза високотемпературної та низькотемпературної модифікацій),  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  ( $\alpha$ -модифікація) та  $\text{GeSe}_2$  ( $\gamma$ -модифікація) розміром 9-10 нм. Зростання тривалості термовідпалу стекол  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  супроводжується додатковою кристалізацією  $\text{GeSe}_2$  на поверхні. Розмір цих кристалітів голкоподібної форми довжиною 1-2,5 мкм нерівномірно розподіляється по поверхні скла, сприяючи додатковому перерозподілу внутрішнього вільного об'єму.

3. Показано, що «холодна» кристалізація або керамізація стекол  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  приводить до фрагментації великих вільно-об'ємних включень (пустот, де захоплюються позитрони) в більшу кількість пустот меншого розміру. Таким процесам передують нуклеація кристалітів на початкових етапах та агломерація пустот. Виявлені ефекти відображаються в змінах значень часів життя та інтенсивностей другої компоненти анігіляційних спектрів. Зміна  $S$ - $W$  параметрів відповідає нормальній тенденції. Показано, що стекла  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  не можуть

класифікуватися як типові псевдо-бінарні системи через неадетивність часу життя позитронів  $\tau_b$  його компонентів  $\text{GeSe}_2$  та  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .

4. Використано алгоритм взаємозв'язаного  $x^3-x^2$ -розкладу анігіляційних спектрів, який дозволяє відділити параметри захоплення позитронів в модифікованій матриці, створені нанокристалітами, із загального процесу. Цей алгоритм слугує тест-ідентифікатором природи наноструктурування стекол, а також розділенням процесів модифікації вихідної матриці  $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Показано, що сформовані модифікатором об'ємні пустоти в зразках стекол підданих фрагментації (відпалених впродовж 50 год в порівнянні з стеклами, відпаленими 10 год) є більшими в порівнянні з агломерованими пустотами.

5. Збільшення тривалості термовідпалу стекол  $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  приводить до зсуву краю фундаментального оптичного поглинання в довгохвильову область спектру та зниження пропускання. Зростання кількості кристалітів у внутрішній частині склуватої матриці призводить до легкого розсіювання на коротких довжинах хвиль. Значне збільшення тривалості керамізаційного процесу провокує додатковий контрольований ріст великих кристалів, який і призводить до зниження пропускання, але покращення міцності матеріалу. Показано, що  $\gamma$ -опромінення практично не модифікує спектри оптичного пропускання ХС, що робить їх придатними для приладних застосувань як активних елементів оптичних радіаційно-стійких сенсорів та телекомунікаційних систем.

## РОЗДІЛ 4

### НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ГЕРМАНОСУЛЬФІДНИХ СТЕКОЛ Ge-Ga-S ТА МОДИФІКОВАНОЇ СКЛО-КЕРАМІКИ Ge-Ga-S-CsCl

Як зазначалося в розділі 1, бурхливий розвиток ІЧ оптоелектроніки та сенсорики поставив актуальною проблему пошуку нових функціональних середовищ для ефективної передачі електромагнітного випромінювання широкого спектрального діапазону, а також розробки технологій мініатюризації для різноманітних приладних застосувань, серед яких сенсори, оптичні хвилеводи, волокна, резонатори, детектори, підсилювачі та перетворювачі сигналів. Значні успіхи у цій сфері пов'язані з можливістю наноструктурування шляхом хіміко-технологічної модифікації середовищ на основі халькогенідних стекол та халькогалогенідної скло-кераміки завдяки компонентам, які надають їм нових унікальних властивостей. Так, базову функціональність ХС, що виражається в їх високій ІЧ прозорості (в діапазоні спектру, що охоплює обидва атмосферні телекомунікаційні вікна 3-5 та 8-12 мкм аж до вікна космічної телекомунікації 20-25 мкм) можна ефективно поєднати з високою прозорістю галогенідів у видимій ділянці спектру, створивши змішані халькогенідно-галогенідні скла та скло-кераміку [26-29]. Поєднання унікальних оптичних властивостей з гнучкістю у виборі складу та технології синтезу робить їх незамінними у фотоніці.

Сьогодні дуже важливим є пошук кращих складів стекол та скло-кераміки для прикладних застосувань. Існує два альтернативні шляхи для вирішення цієї проблеми. Перший – розширення номенклатури складів завдяки зміні технології синтезу щодо режиму охолодження розплаву та вихідних хімічних компонентів. На жаль, така хімічно-технологічна модифікація є екстенсивною. Більш ефективним розв'язанням цієї проблеми є структурна модифікація відомих складів ХС, окрім зовнішніх факторів, шляхом додавання до основної матриці додаткових компонентів, що дає можливість одержати матеріал з наперед заданими фізичними властивостями та розширеною функціональністю. В нашому випадку, наноструктурна модифікація ХС була проведена шляхом зміни їх композиційного складу у системі Ge-Ga-S та додаванні CsCl до основної матриці  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

#### 4.1. Вивчення структурних особливостей стекел Ge-Ga-S методом рентгенівської дифрактометрії

На рис. 4.1 представлено дифрактограму досліджених базових стекел  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ . З огляду на напіваморфні піки-гало, структура скла характеризується лише ближнім порядком.

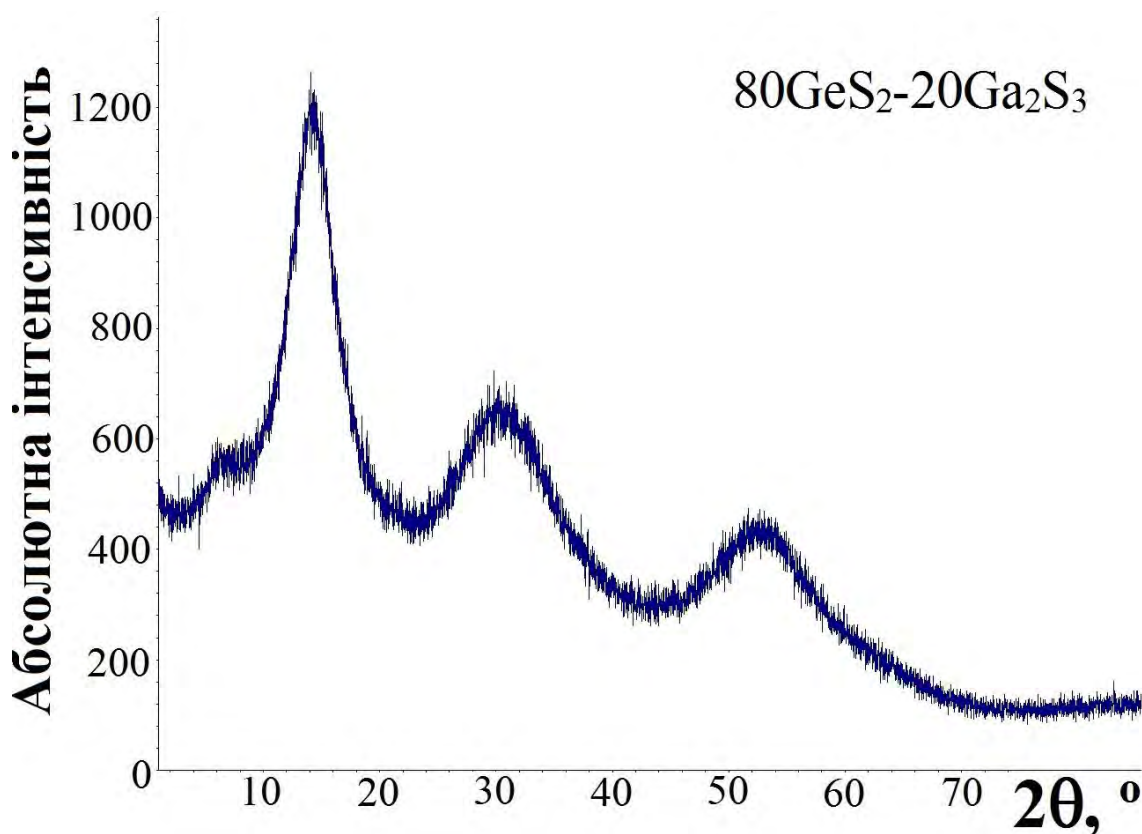


Рис. 4.1. Рентгендифрактограма для ХС  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

Максимальний пік-гало при  $\sim 14.2^\circ 2\theta$  відповідає модифікації фази  $\text{GeS}_2$ , стабільній при кімнатній температурі. Для неї встановлена ромбічна та моноклінна структури, які є практично ідентичними, однак варіант із моноклінною сингонією є ймовірнішими з огляду на більшу достовірність даних. Інші два напіваморфні гало відповідають модифікації фази  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  моноклінної сингонії (стабільній при кімнатній температурі) власного структурного типу [270], або ж високотемпературній модифікації фази  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  гексагональної сингонії власного структурного типу [271] (рис. 4.2).

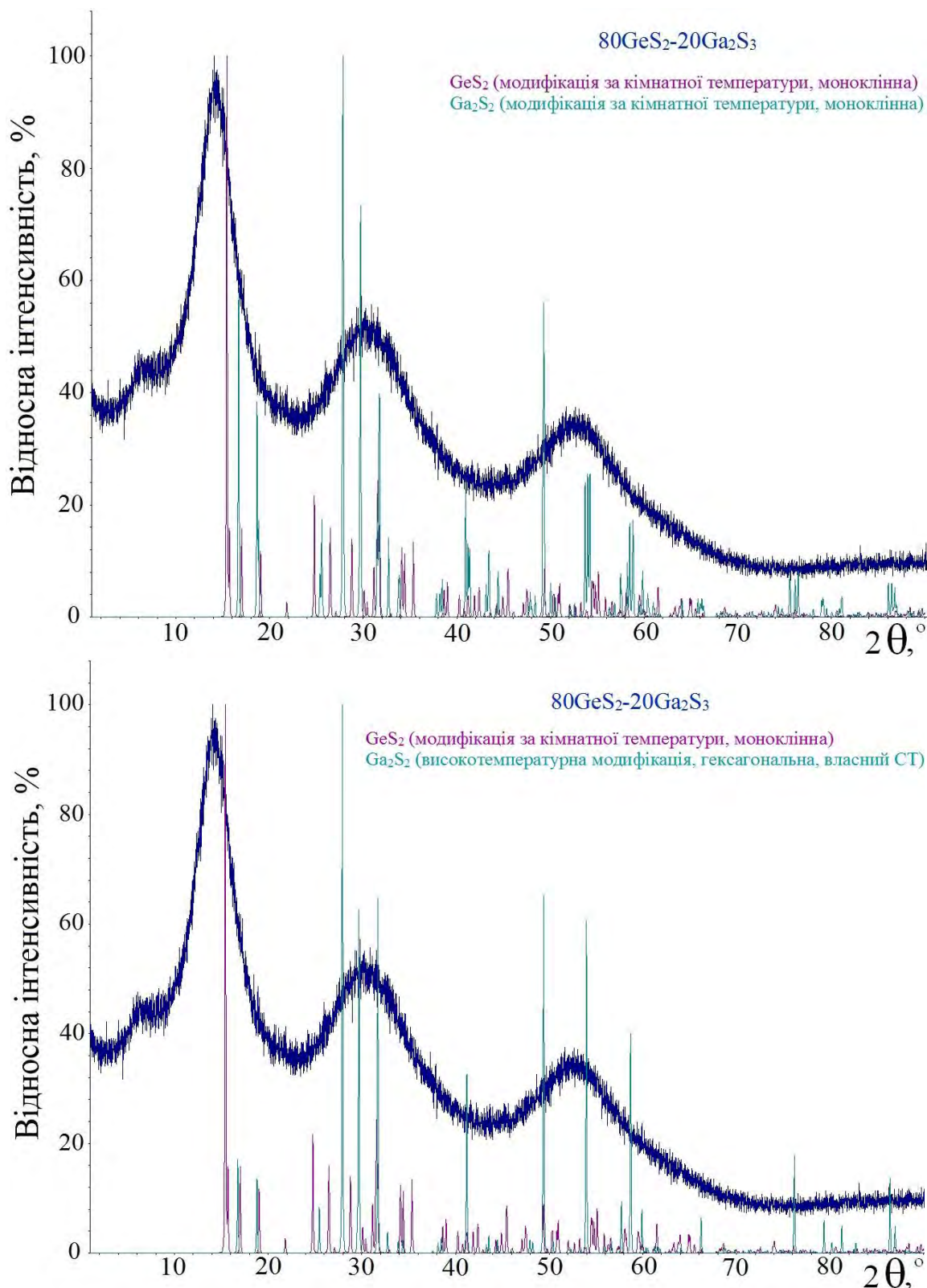


Рис. 4.2. Порівняння експериментальної дифрактограми ХС 80GeS<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> із теоретичними рефlekсами фаз GeS<sub>2</sub> та Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> різних модифікацій.

З огляду на напіваморфний характер 80GeS<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, важко визначити, яка саме модифікація проявляється в досліджуваних стеклах, оскільки кристалічні

структури всіх фаз-модифікацій  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  є спорідненими (рис. 4.3). Очевидно, що кожна з модифікацій може рівнозначно служити оцінкою фазового складу стеклої системи Ge-Ga-S.

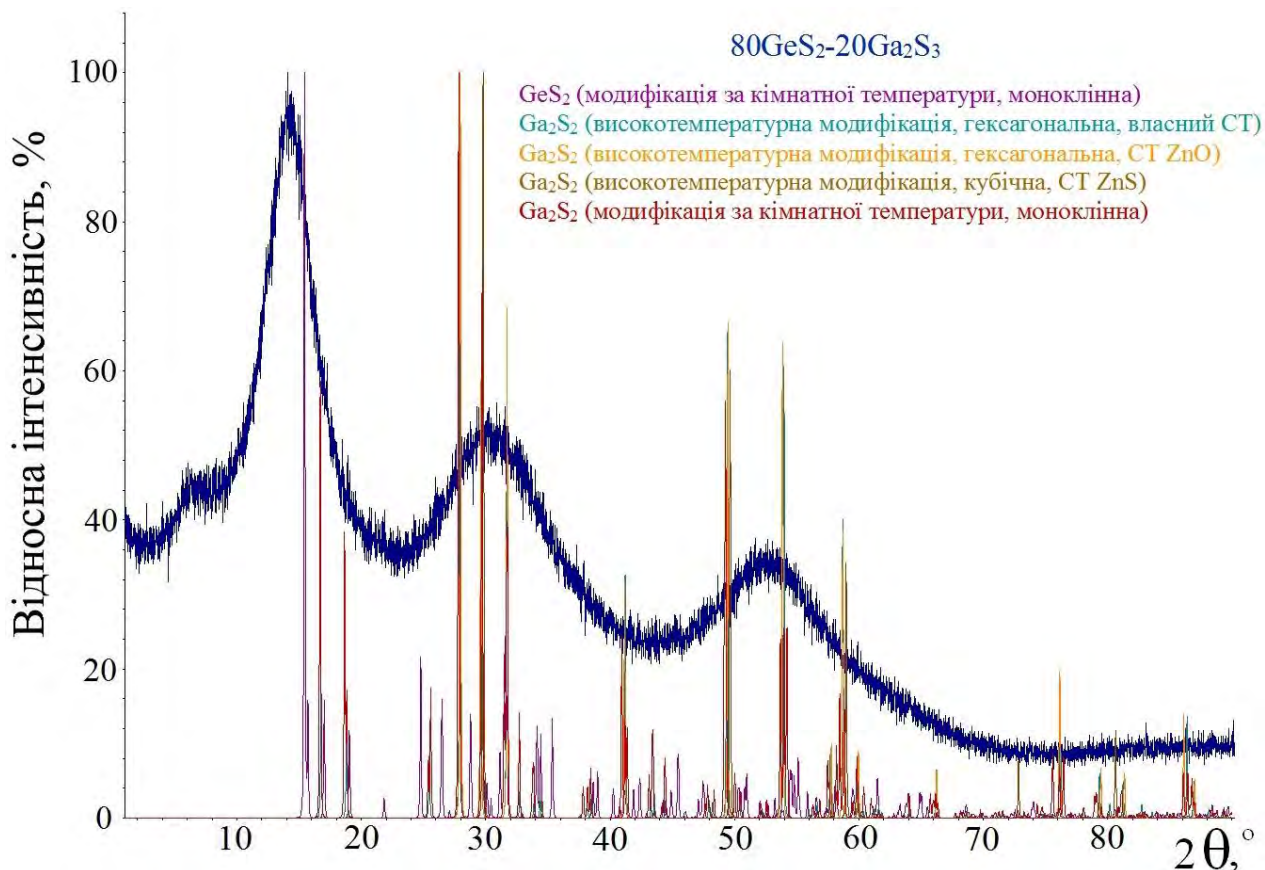


Рис. 4.3. Порівняння експериментальної дифрактограми скла  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  із теоретичними рефlekсами всіх фаз-модифікацій  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

Значення основних мікроструктурних параметрів досліджуваних стеклої  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ , таких як позиція максимуму гало ( $2\theta$ ); стандартне відхилення ( $\sigma_{2\theta}$ ); площа піку ( $I$ ); повна ширина дифракційного піку на половині його висоти (FWHM); максимальна інтенсивність піку ( $I_{max}$ ); середній максимальний розмір доменів ( $AS_{av}$ ); середня максимальна внутрішня напружка ( $S_{av,max}$ ); радіуси координаційних сфер ( $R$  (Ернеста)); позиція гало ( $Q$ ); FWHM для гало ( $\Delta Q$ ) представлено в табл. 4.1 та зображені на рис. 4.4 (їх опис наведений в розділі 3.1).



Мікроструктурні параметри ХС  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ , одержані методом РД

№ піку	$2\theta$ , °	$\delta 2\theta$ , °	$I$	$\delta I$	FWHM, ° $2\theta$	$\delta\text{FWHM}$	$I_{max}$	$AS_{av}$ , Å
1	6,304281	0,056314	77,03	5,98	1,542403	0,138426	562,84	51,22
2	14,302515	0,008077	3336,32	15,66	4,527415	0,021726	1160,02	17,54
3	30,96928	0,021183	2354,17	13,2	7,957786	0,05676	645,18	10,27
4	52,994869	0,026339	1493,21	10,82	7,724249	0,06599	432,02	11,4
№ піку	$R(\text{Ернеста}), \text{Å}$		$S_{av,max}, \%$		$Q, \text{Å}^{-1}$		$\Delta Q, \text{Å}^{-1}$	
1	17,23060835		1367,49		0,448522637		0,109787438	
2	7,610844371		1763,64		1,015435019		0,322184926	
3	3,548833806		1404,03		2,177706345		0,565992967	
4	2,12361612		757,34		3,639225483		0,549408327	
№ піку	$R, \text{Å}$		$L, \text{Å}$		$D, \text{Å}$		$V, \text{Å}^3$	
1	14,00862471		57,23045726		10,50114222		606,5039818	
2	6,187678368		19,50179787		4,638406114		52,26733386	
3	2,885230745		11,10117204		2,162826044		5,29893763	
4	1,726517175		11,43627606		1,29423143		1,135428688	

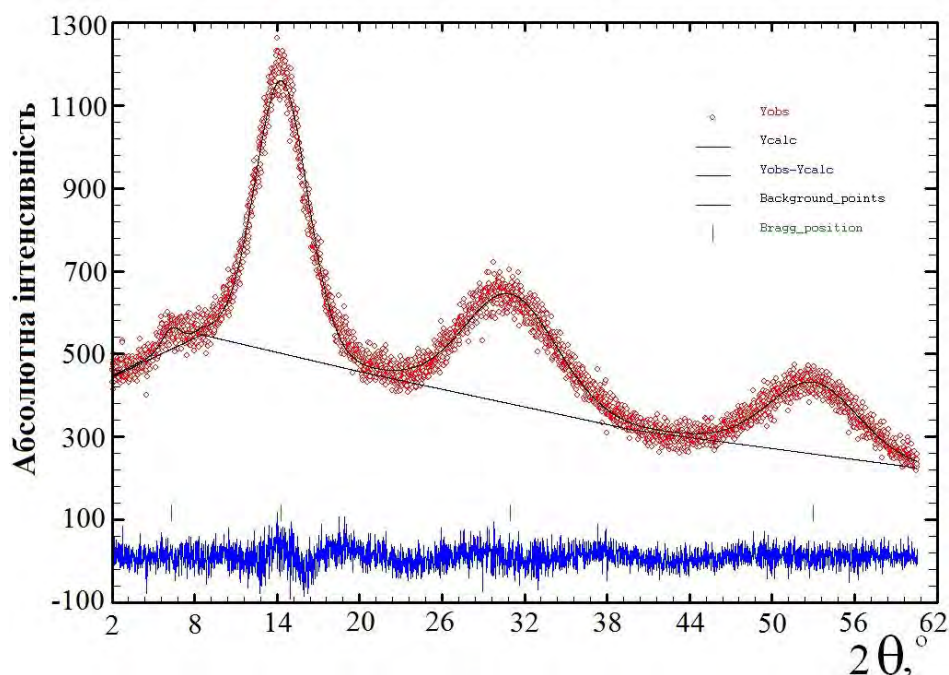


Рис. 4.4. Опис preFSDP та FSDP для ХС  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  за допомогою WinPLOTR.

Подібні дифрактограми з напіваморфними піками-гало характерні і для інших зразків халькогенідних стекол  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  з різним вмістом  $\text{GeS}_2$  та  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , зокрема,  $82\text{GeS}_2\text{-18Ga}_2\text{S}_3$  та  $84\text{GeS}_2\text{-16Ga}_2\text{S}_3$ .

#### 4.2. Калориметричні дослідження базових стекол Ge-Ga-S

Кристалізаційну здатність ХС системи Ge-Ga-S з різним вмістом Ge та Ga в склуватій матриці ( $80\text{GeS}_2\text{-20Ga}_2\text{S}_3$ ,  $82\text{GeS}_2\text{-18Ga}_2\text{S}_3$  та  $84\text{GeS}_2\text{-16Ga}_2\text{S}_3$ ) вивчали з використанням методу ДСК. Ці зразки стекол були обрані з огляду на їх вологостійкість та перспективу контрольованої модифікації в однорідну скло-кераміку.

Калориметричні дослідження проведені для кількох зразків ХС одного і того ж складу за допомогою мікрокалориметра NETZSCH 404/3/F (Німеччина), попередньо відкаліброваного шляхом вимірювання температур плавлення серії стандартних зразків (In, Sn, Zn і Al) [272]. ДСК-рефлекси записували за допомогою термопар типу E в режимі нагрівання зразків на повітрі. Як опорний зразок використовувався порожній тигель з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Швидкість нагрівання становила 5 К/хв., максимальна температура не перевищувала область склування. У деяких випадках, максимальна температура була збільшена для можливого спостереження області так званої «холодної» кристалізації. Зразки також піддавали процедурі відновлення, яка включає нагрів до температури, що на  $\sim 50$  °C вища температури переходу скло-переохолоджена рідина, з наступним охолодженням одержаної переохолодженої рідини до кімнатної температури для одержання скла в стані, який є близьким до його початкового стану. Нагрівання проводилося в декілька циклів з різними тривалостями (5, 10 та 20 год).

Схематичне зображення ідеального ДСК-рефлексу зображено на рис. 4.5. Одержаний пік параболічної форми, відповідає за фазовий перехід, структурні зміни або хімічні реакції в досліджуваному матеріалі. У залежності від природи змін такий пік може мати ендо- або екзотермічну природу. У випадку такого ідеального ДСК-рефлексу початкова та кінцева ділянки лягатимуть на одну пряму та утворюватимуть базову лінію.



З ДСК-рефлексів можна визначити декілька видів характеристичних температур: стартову температуру  $T_{onset}$  (або  $T_c$ ) – положення першого суттєвого відхилення ДСК-кривої від базової лінії; екстрапольовану стартову температуру  $T_g$  (або  $T_{EC}$ ) – положення перетину інтерпольованої базової лінії та дотичної до початкового фронту ДСК-кривої; температуру піка  $T_{II}$  – положення максимального відхилення ДСК-кривої від базової лінії;  $T_{EK}$  – екстрапольовану кінцеву температуру – положення перетину інтерпольованої базової лінії та дотичної до кінцевого фронту ДСК-кривої;  $T_K$  – кінцеву температуру – положення останнього суттєвого відхилення ДСК-кривої від базової лінії [273].

Для аналізу одержаних результатів використовувався пакет програм фірми NETZSCH. Температуру  $T_g$  визначали на ділянці початку переходу скло-переохолоджена рідина шляхом проведення дотичних до двох ділянок ДСК кривої (так звана екстрапольована стартова температура, рис. 4.5). Максимальна похибка її визначення, враховуючи точність вимірювальної апаратури, не перевищувала  $\pm 0,3$  К.

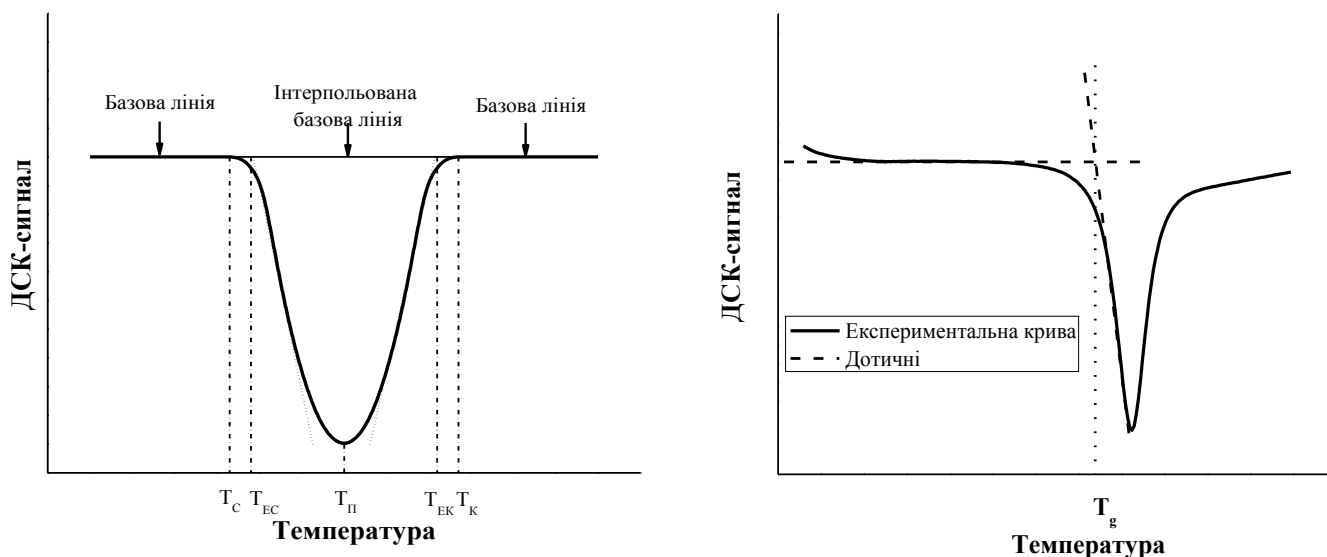


Рис.<sup>Т</sup> 4.5. Схематичне зображення ідеальних ДСК-рефлексів та методики визначення температури  $T_g$  ХС.

ДСК-криві ХС системи Ge-Ga-S для складів ХС  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $82\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{S}_3$  та  $84\text{GeS}_2\text{-}16\text{Ga}_2\text{S}_3$ , представлені на рис. 4.6 – рис. 4.12. Визначені з них

параметри наведено у табл. 4.2 та табл. 4.3. Одержані значення  $T_g$  узгоджуються із літературними даними, наведеними в роботі [37]. Слід зауважити, що збільшення питомої теплоємності при переході ХС у стан переохолодженої рідини проявляється на кривих ДСК у вигляді ендотермічного зсуву базової лінії [274].

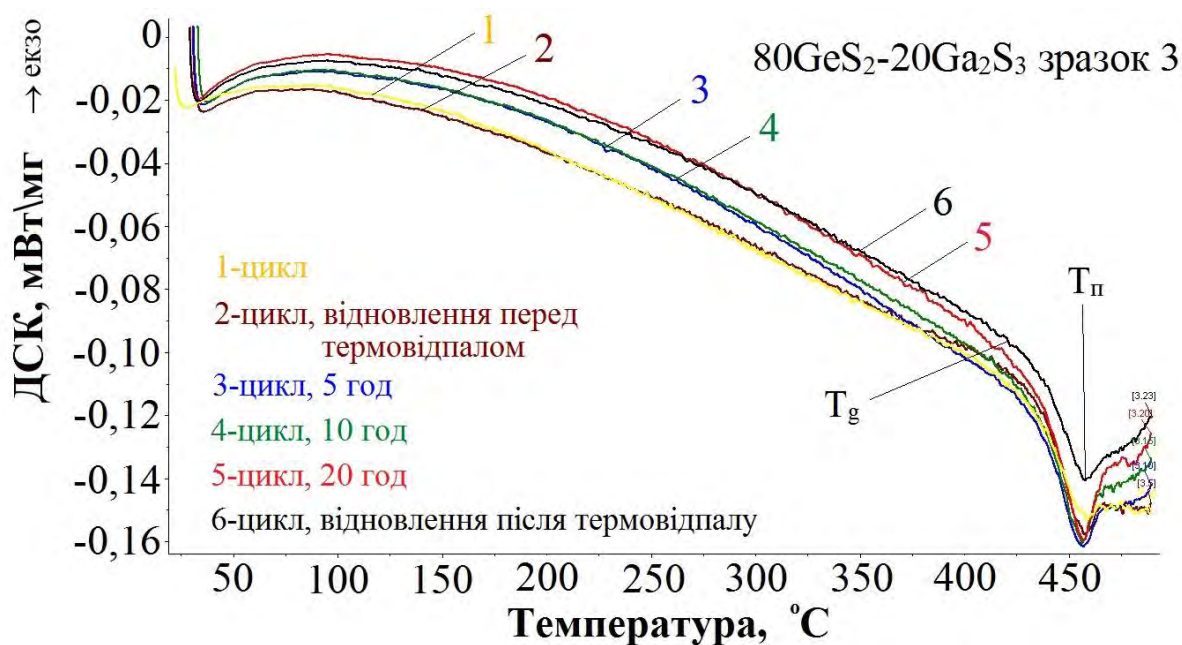


Рис. 4.6. ДСК-криві нагрівання на ділянці переходу скло-переохолоджена рідина, одержані з швидкістю 5 К/хв, для ХС 80GeS<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Поява на ДСК-кривих стекл 80GeS<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ендотермічних піків на ділянці переходу скло-переохолоджена рідина (рис. 4.6) зумовлена гістерезисом, який спостерігається між кривими охолодження та нагрівання в результаті релаксаційних процесів. Величина цих піків суттєво залежить від різниці між швидкістю охолодження зразків ХС в процесі їх синтезу та нагрівання при реєстрації ДСК кривих: чим більша ця різниця, тим різкішим є пік. Якщо вище вказані швидкості відрізняються слабо, то ендотермічний пік зникає практично повністю і на кривій ДСК залишається лише пік у формі невеликої сходинки (рис. 4.6). Збільшення площі ендотермічних піків (рис. 4.6) свідчить про наближення відповідного їм метастабільного стану до екстрапольованих термодинамічно рівноважних станів

переохолодженої рідини. Подібні ендотермічні піки спостерігаються і для зразків ХС складів  $82\text{GeS}_2-18\text{Ga}_2\text{S}_3$  та  $84\text{GeS}_2-16\text{Ga}_2\text{S}_3$  (рис. 4.8).

На відміну від подвійних систем ХС (наприклад, As-Se та As-S) [275], система Ge-Ga-S володіє здатністю до кристалізації. На термограмах зразків стекл  $80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3$ , окрім ендотермічного піку, який відповідає  $T_g$ , спостерігаються ще два екзотермічні кристалізаційні піки  $T_{c1}$  та  $T_{c2}$  (рис. 4.7). Відповідно до даних, представлених в [27], перший пік може бути пов'язаний з кристалізацією  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , а другий – із залишковою кристалізацією  $\text{GeS}_2$  в скляній матриці.

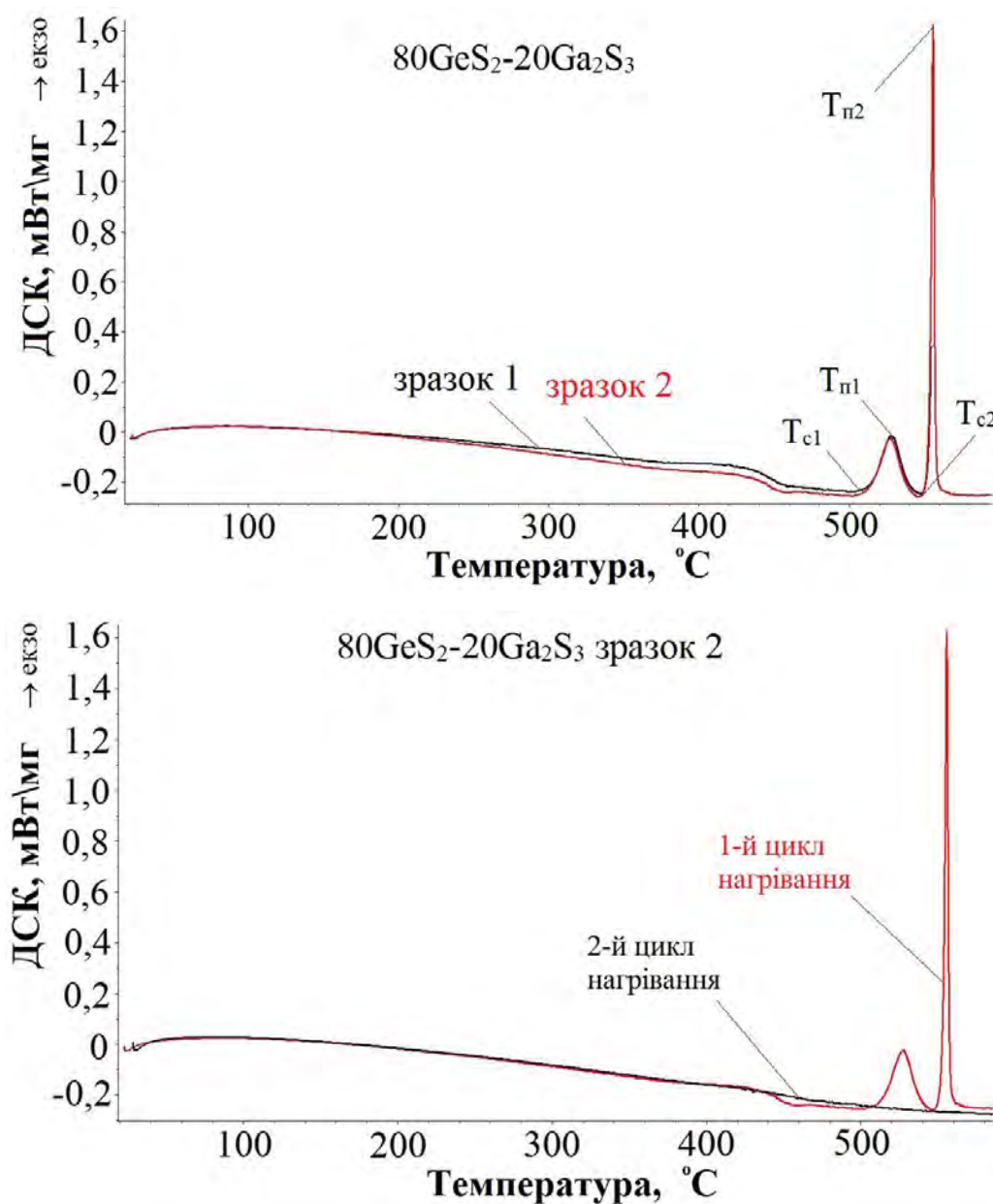


Рис. 4.7. ДСК-криві нагрівання на ділянці кристалізації, одержані з швидкістю 5 К/хв, для скла  $80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

Побідні ДСК-криві на ділянці переходу скло-переохолоджена рідина та на ділянці кристалізації одержані для зразків  $82\text{GeS}_2-18\text{Ga}_2\text{S}_3$  та  $84\text{GeS}_2-16\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

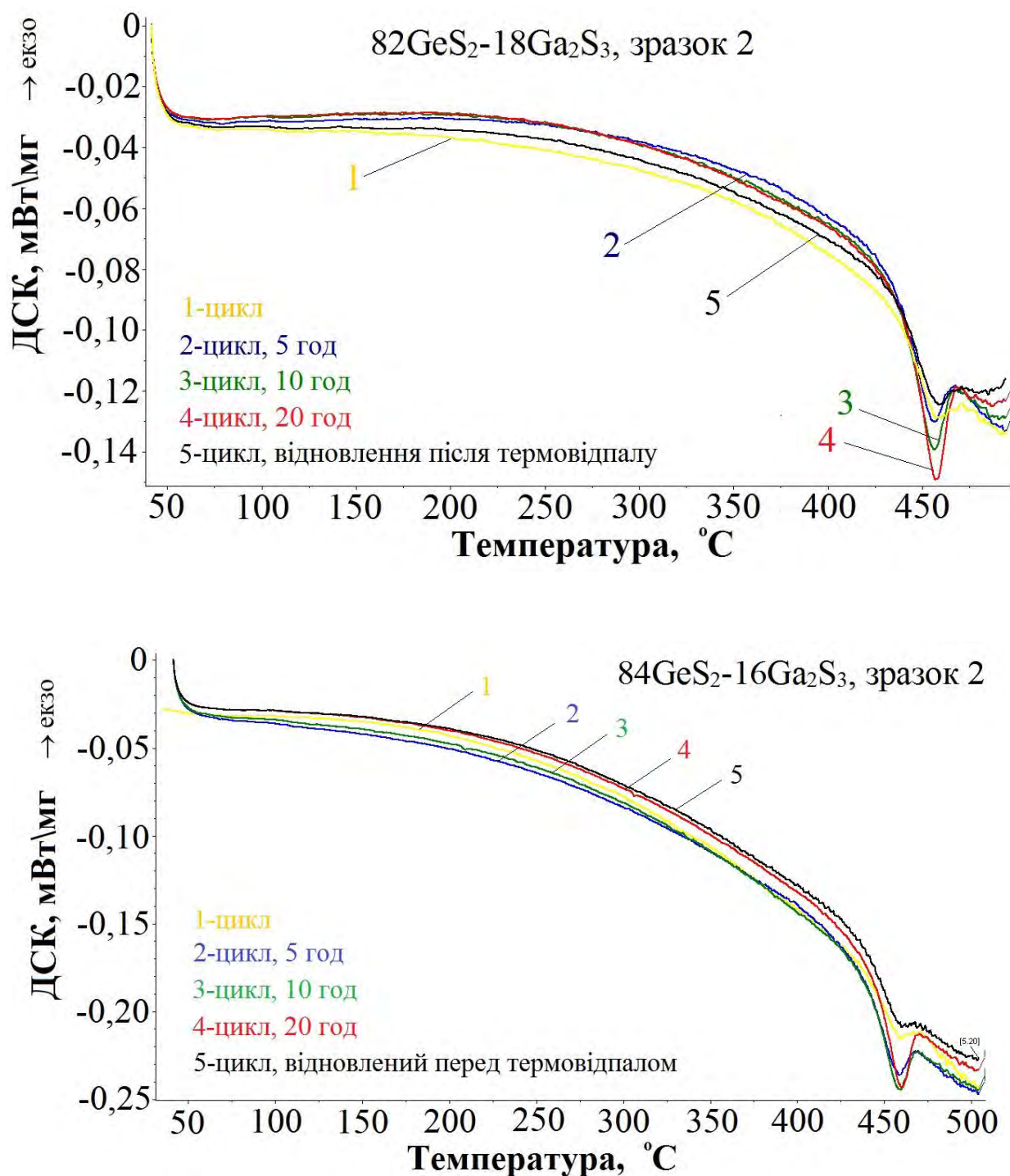


Рис. 4.8. ДСК-криві нагрівання на ділянці переходу скло-переохолоджена рідина, одержані з швидкістю 5 К/хв, для стекол  $82\text{GeS}_2-18\text{Ga}_2\text{S}_3$  та  $84\text{GeS}_2-16\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

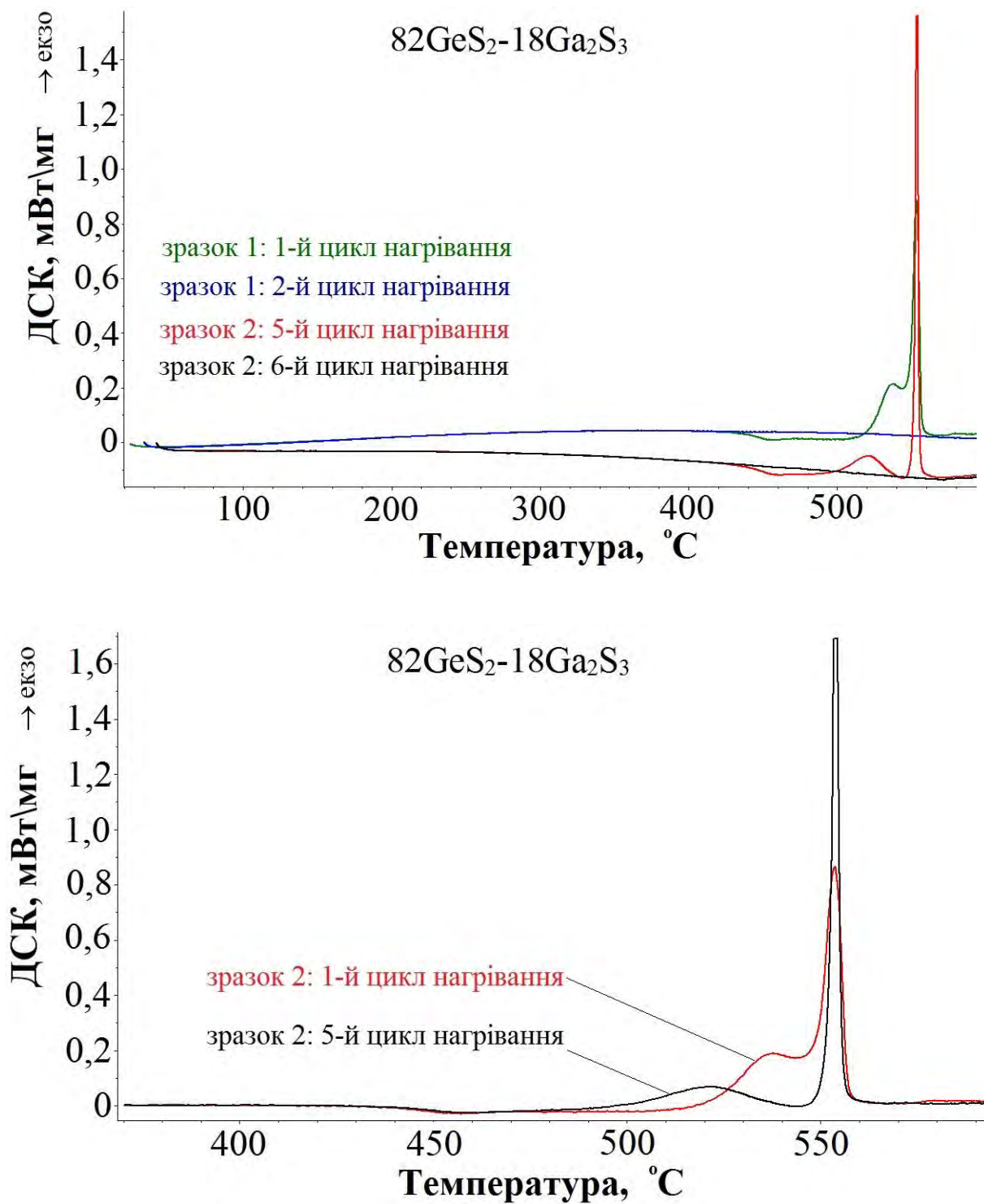


Рис. 4.9. ДСК-криві нагрівання на ділянці кристалізації, одержані з швидкістю 5 К/хв, для скла  $82\text{GeS}_2-18\text{Ga}_2\text{S}_3$ .



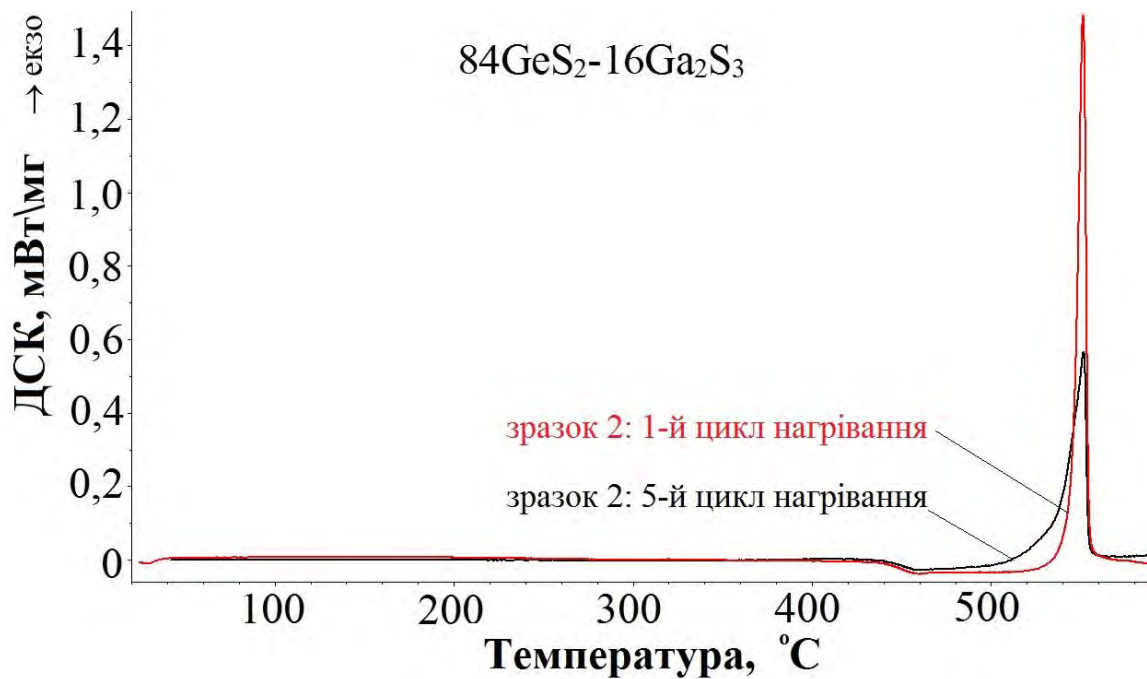
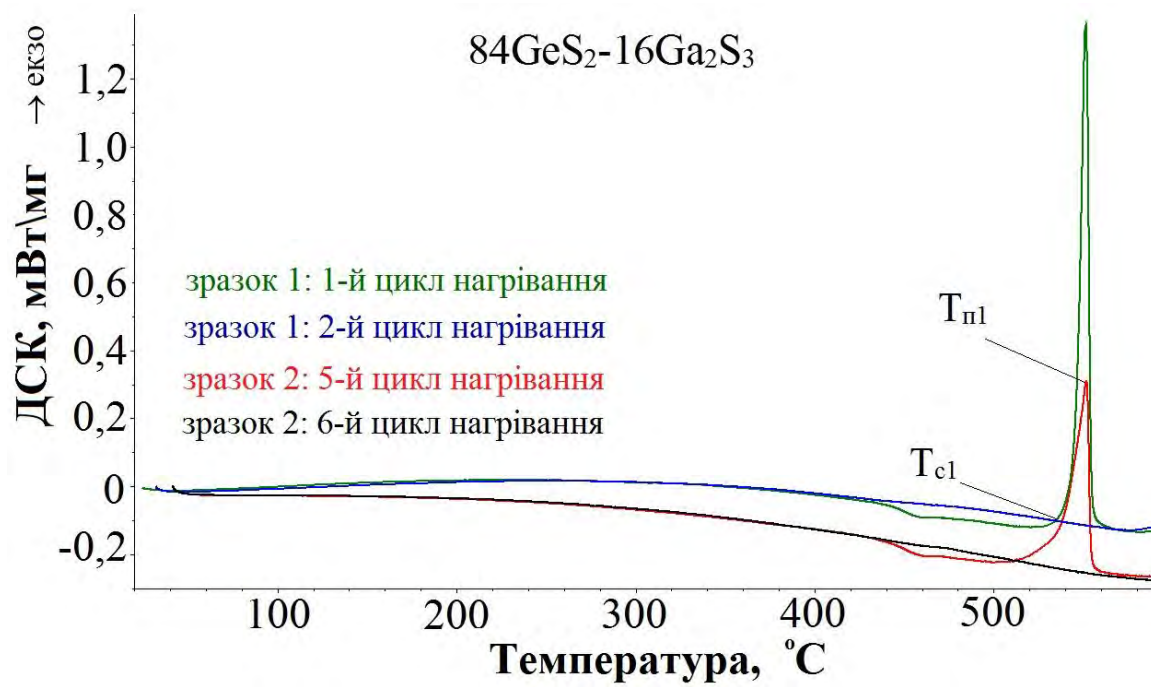


Рис. 4.10. ДСК-криві нагрівання на ділянці кристалізації, одержані з швидкістю 5 К/хв, для скла  $84\text{GeS}_2-16\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

Параметри ендотермічних ДСК-піків а ділянці переходу скло-переохолоджена рідина для стекол  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $82\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{S}_3$  та  $84\text{GeS}_2\text{-}16\text{Ga}_2\text{S}_3$

Склад стекол	зразок	цикл нагрівання	перехід скло-переохолоджена рідина				
			$T_{onset}$	$T_g$	$T_n$	$\Delta C_n$	$\Delta H$
			°C	°C	°C	Дж/(г·К)	-Дж/г
$80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ $T_{відпалу} = 374\text{ °C}$	1	1	423,8	437,2	459,1	0,447	0
	2	1	445,4	445,7	456,9	0,157	0
	3	1	434,2	443,0	459,1	0,429	0,40
		2	438,2	445,0	458,0	0,428	0
		3 <sub>5год</sub>	435,9	443,2	457,7	0,405	1,52
		4 <sub>10год</sub>	436,5	443,4	456,7	0,458	2,41
		5 <sub>20год</sub>	434,7	441,5	457,5	0,414	4,22
6	435,3	445,2	458,1	0,452	1,39		
$84\text{GeS}_2\text{-}16\text{Ga}_2\text{S}_3$ $T_{відпалу} = 394\text{ °C}$	1	1	432,4	440,3	455,0	0,335	0
	2	1	442,5	448,7	460,4	0,331	0
		1	438,6	446,7	459,4	0,188	0
		2 <sub>5год</sub>	441,6	446,4	458,3	0,322	3,03
		3 <sub>10год</sub>	442,2	446,6	458,1	0,368	4,26
		4 <sub>20год</sub>	445,3	448,4	460,5	0,357	5,46
		5	438,7	450,7	460,3	0,296	0
6	443,5	451,1	460,7	0,337	0		
$82\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{S}_3$ $T_{відпалу} = 387\text{ °C}$	1	1	435,9	442,5	458	0,303	0
	2	1	434,9	442,8	457,4	0,287	0
		2 <sub>5год</sub>	433,3	439,5	456	0,335	2,15
		3 <sub>10год</sub>	435,7	441,0	456,1	0,356	3,73
		4 <sub>20год</sub>	439,2	443,7	457,3	0,376	4,89
		5	436,1	444,6	458,9	0,339	0
6	435,3	445,9	459,1	0,349	0		

Параметри екзотермічних ДСК-піків на ділянці кристалізації  
для стекол  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $82\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{S}_3$  та  $84\text{GeS}_2\text{-}16\text{Ga}_2\text{S}_3$

Склад стекол	зразок	цикл нагрівання	кристалізація						
			$T_{c1}$	$T_{n1}$	$\Delta H_1$	$T_{c2}$	$T_{n2}$	$\Delta H_2$	$\Delta H_{total}$
			°C	°C	Дж/г	°C	°C	Дж/г	Дж/г
$80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ $T_{відпалу} = 374\text{ °C}$	1	1	514,7	528	45,0	-	-	-	-
	2	1	513,3	528,1	46,0	553,9	556,2	64,1	110,1
$82\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{S}_3$ $T_{відпалу} = 387\text{ °C}$	1	1	520,9	537,5			553,7		105,2
	2	6	499,1	521,3	22,96	550,6	554,0	52,23	75,1
$84\text{GeS}_2\text{-}16\text{Ga}_2\text{S}_3$ $T_{відпалу} = 394\text{ °C}$	1	1	-	-	-	545,0	550,8	118,0	-
	2	1	-	-	-	545,9	551,6	110,6	-
		6	-	-	-	538,8	552	86,8	-

Порівняльний аналіз ДСК-піків ХС системи Ge-Ga-S з різним вмістом  $\text{GeS}_2$  та  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  на ділянці кристалізації та на ділянці переходу скло-переохолоджена рідина зображені на рис. 4.11 та 4.12, відповідно. Перший екзотермічний кристалізаційний пік, який відображає кристалізацію  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  при  $\sim 500\text{-}520\text{ °C}$ , спостерігається для зразків стекол  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  та  $82\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{S}_3$ . При зменшенні вмісту  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  в склуватій матриці, цей ДСК-пік суттєво зменшується в ХС  $82\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{S}_3$  та повністю зникає в стеклах  $84\text{GeS}_2\text{-}16\text{Ga}_2\text{S}_3$  (рис. 4.10). Другий екзотермічний кристалізаційний пік, який відповідає кристалізації  $\text{GeS}_2$  при  $\sim 540\text{-}554\text{ °C}$ , спостерігається у всіх трьох базових матрицях  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ . Наявність двох кристалізаційних піків в стеклах  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  та  $82\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{S}_3$  може бути пов'язана з різними фазовими перетвореннями, або різними кристалізаційними механізмами. Найбільш ймовірно, що  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  кристалізується в основному в об'ємі склуватої матриці, тоді як  $\text{GeS}_2$  – на поверхні стекол [27], подібно як і кристалізація  $\text{GeSe}_2$  в системі Ge-Ga-Se. Площа другого кристалізаційного піку зростає при збільшенні  $\text{GeS}_2$  в склуватій матриці при відсутності кристалізації  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (рис. 4.11).



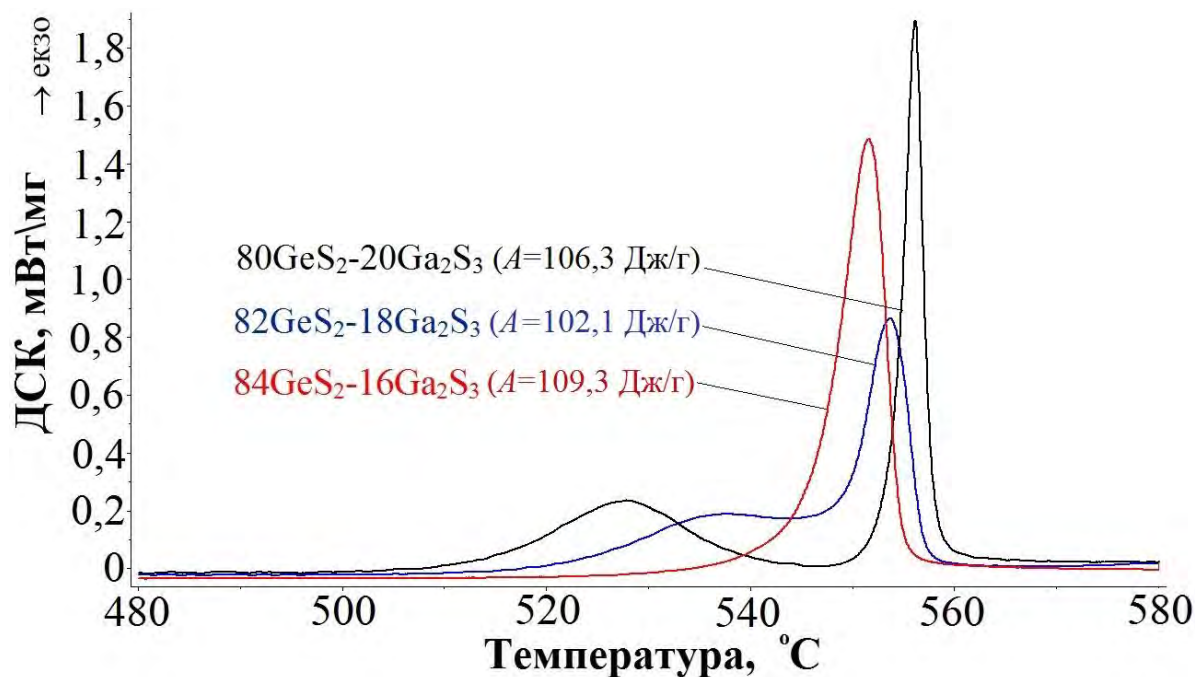


Рис. 4.11. Порівняння ДСК-кривих нагрівання на ділянці кристалізації, одержані з швидкістю 5 К/хв, для зразків ХС системи Ge-Ga-S: 80GeS<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 82GeS<sub>2</sub>-18Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> та 84GeS<sub>2</sub>-16Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

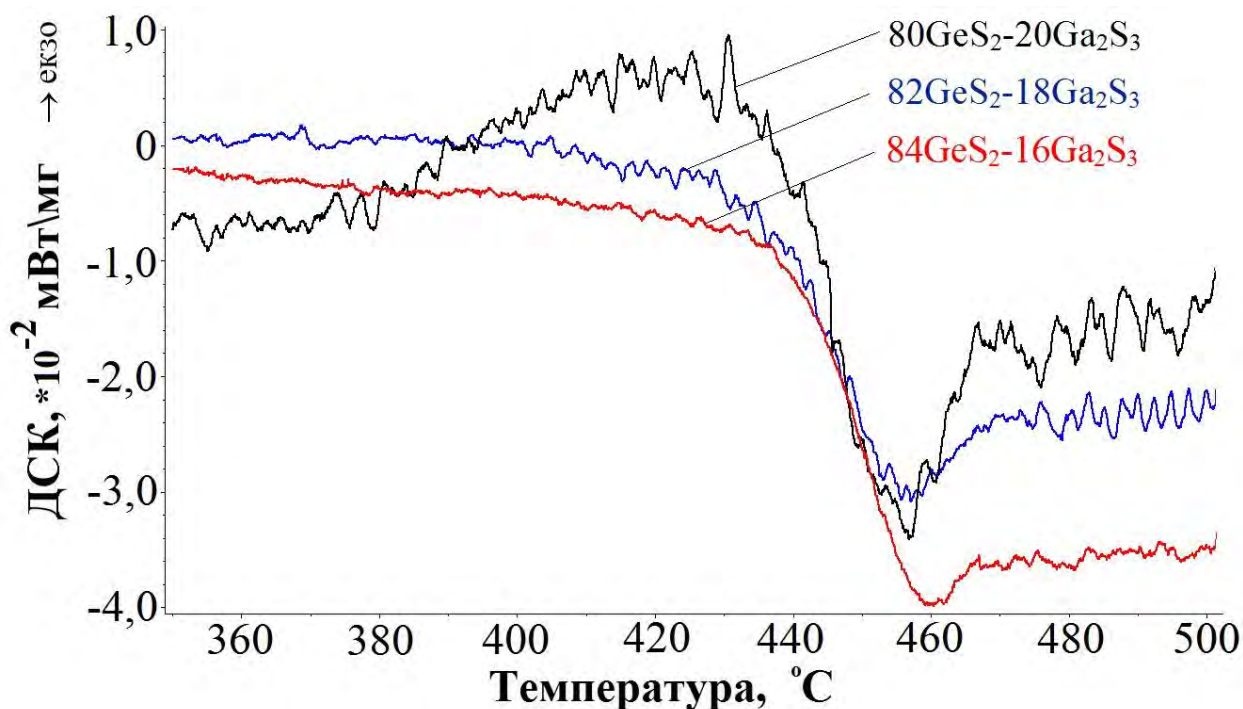


Рис. 4.12. Порівняння ДСК-кривих нагрівання на ділянці переходу скло-переохолоджена рідина, одержані з швидкістю 5 К/хв, для зразків ХС системи Ge-Ga-S: 80GeS<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 82GeS<sub>2</sub>-18Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> та 84GeS<sub>2</sub>-16Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

### 4.3. Еволюція вільного простору в стеклах $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ під впливом $\text{Ga}$

Різний вміст  $\text{GeS}_2$  та  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  в базових стеклах  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  спричиняє зміни в їх атомно-дефіцитній (пустотній) структурі, призводячи до утворення структурних неоднорідностей, таких як виділені внутрішні фази, нуклеати та агломерати кристалітів, тощо, та до перерозподілу їх внутрішнього вільного простору. Такі зміни в халькогенідних стеклах  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $82\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{S}_3$  та  $84\text{GeS}_2\text{-}16\text{Ga}_2\text{S}_3$  вивчені з допомогою методу ПАС (комбінації ЧЖАП та ДРАЛ). Особливості експериментальних досліджень та математичного опрацювання одержаних результатів описані в розділі 2.

Зміни в атомній структурі стекол системи  $\text{Ge-Ga-S}$ , зумовлені різним вмістом  $\text{GeS}_2$  та  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , пов'язані з відповідною модифікацією атомно-дефіцитної структури, яка описується хімічними особливостями захоплення середовищем пустот. Як відзначалося вище, зміни вільного об'єму внутрішніх пустот впливають на швидкість захоплення позитронів  $\kappa_d$ . Концентрація пустот, де захоплюються позитрони, відіграє вирішальну роль в загальних процесах анігіляції, подібно до захоплення позитронів об'ємними дефектами. Наведені нижче результати, одержані з використанням досліджень методами ПАС та ДРАЛ, підтверджують таку поведінку позитронного захоплення пустотами в досліджуваних базових халькогенідних стеклах  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ .

Типовий спектр ЧЖАП для ХС  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  зображений на рис. 4.13. Він характеризується вузьким піком та ділянкою довгого плавного затухання кількості злічень в часі. Відповідно до математичного розкладу, запропонованого в [197], дотичні до кожної з ділянок спектру ЧЖАП відповідають часам життя  $\tau_1$  та  $\tau_2$  (як для типових ХС), а площа під кожною з цих кривих пропорційна до інтенсивностей  $I_1$  та  $I_2$ . Також представлені криві, які відповідають різним вкладом джерел:  $\tau_{1s}=372$  пс та  $\tau_{2s}=2$  нс.

Розклад спектрів ЧЖАП для ХС  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $82\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{S}_3$  та  $84\text{GeS}_2\text{-}16\text{Ga}_2\text{S}_3$  проводився на дві компоненти (x2-розклад) в рамках двостанової моделі захоплення позитронів дефектами [154,276]. Параметри припасування з похибками

вимірювань, вклади компонент та параметри захоплення позитронів наведені в табл. 4.4 та табл. 4.5 та на рис. 4.14.

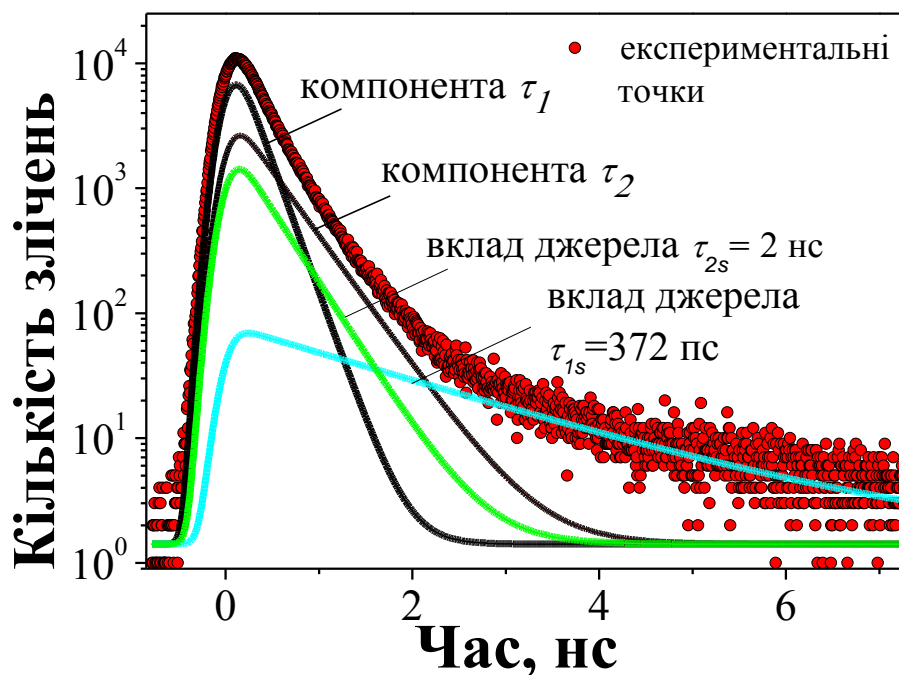


Рис. 4.12. Типовий x2-розклад нормалізованого спектру ЧЖАП для ХС 80GeS<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Таблиця 4.4

Параметри припасування та вклади компонент для ХС 80GeS<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 82GeS<sub>2</sub>-18Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> та 84GeS<sub>2</sub>-16Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, одержані в рамках розділеного x2-розкладу спектрів

Зразки ХС	Параметри припасування				Вклади компонент	
	$\tau_1$ , нс	$I_1$ , в.о.	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , в.о.	$\tau_{av.}^1$ , нс	$\tau_{av.}^2$ , нс
80GeS <sub>2</sub> -20Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,201±0,004	0,62± 0,01	0,429± 0,004	0,38± 0,01	0,12	0,16
82GeS <sub>2</sub> -18Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,216±0,004	0,72± 0,01	0,466± 0,004	0,28± 0,01	0,15	0,13
84GeS <sub>2</sub> -16Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0,244±0,004	0,69± 0,01	0,505± 0,004	0,31± 0,01	0,17	0,16

Параметри захоплення позитронів для досліджуваних  
ХС  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $82\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{S}_3$  та  $84\text{GeS}_2\text{-}16\text{Ga}_2\text{S}_3$

Зразки ХС	$\tau_{av.}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$\kappa_d$ , нс	$\tau_2 - \tau_b$ , нс	$\tau_2/\tau_b$	$\eta$
$80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$	0,288	0,253	1,01	0,18	1,70	0,20
$82\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{S}_3$	0,286	0,255	0,70	0,21	1,83	0,15
$84\text{GeS}_2\text{-}16\text{Ga}_2\text{S}_3$	0,325	0,291	0,66	0,21	1,73	0,16

Оскільки перша компонента в розкладі спектру ЧЖАП ( $\tau_1$ ,  $I_1$ ) служить для збалансування (як і для ХС системи Ge-Ga-Se), подальший аналіз буде зосереджений на компоненті ( $\tau_2$ ,  $I_2$ ). Час життя другої компоненти  $\tau_2$  відображає суттєве збільшення від 0,429 нс в ХС  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  до 0,505 нс в стеклах  $84\text{GeS}_2\text{-}16\text{Ga}_2\text{S}_3$ , тоді як інтенсивність  $I_2$  спадає від 0,38 до 0,28 та дещо зростає до 0,31 [276] (табл. 4.4 та рис. 4.14).

Однак, відповідні точки на кореляційних залежностях  $S$ - $W$  параметрів, одержаних методом ДРАЛ, демонструють майже лінійну залежність (рис. 4.14). Захоплення позитронів об'ємними дефектами великого розміру в досліджуваних стеклах є близьким до насичення [153,167].

Спостережувані зміни швидкості захоплення позитронів  $\kappa_d$  пов'язані в основному із зниженням інтенсивності  $I_2$ . При зміні Ge- та Ga-вмістких компонентів посилюється роль внутрішньо-структурних станів, і значення обидвох параметрів  $\kappa_d$  та  $\eta$  знижуються до 0,66 нс<sup>-1</sup> та 0,15-0,16, відповідно. Однак часи життя  $\tau_b$  та  $\tau_{av.}$  залишаються практично незмінними (особливо для зразків  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  та  $82\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{S}_3$ ) та дещо вищими для стекол  $84\text{GeS}_2\text{-}16\text{Ga}_2\text{S}_3$ , їх середні значення становлять  $\tau_b \cong 0,26$  нс та  $\tau_{av.} \cong 0,3$  нс (табл. 4.5). Такий результат свідчить про незмінність природи відповідних вільно-об'ємних пустот, де захоплюються позитрони, тоді як концентрація цих пасток є об'єктом істотних змін в досліджуваних композиційних складах ХС [276].

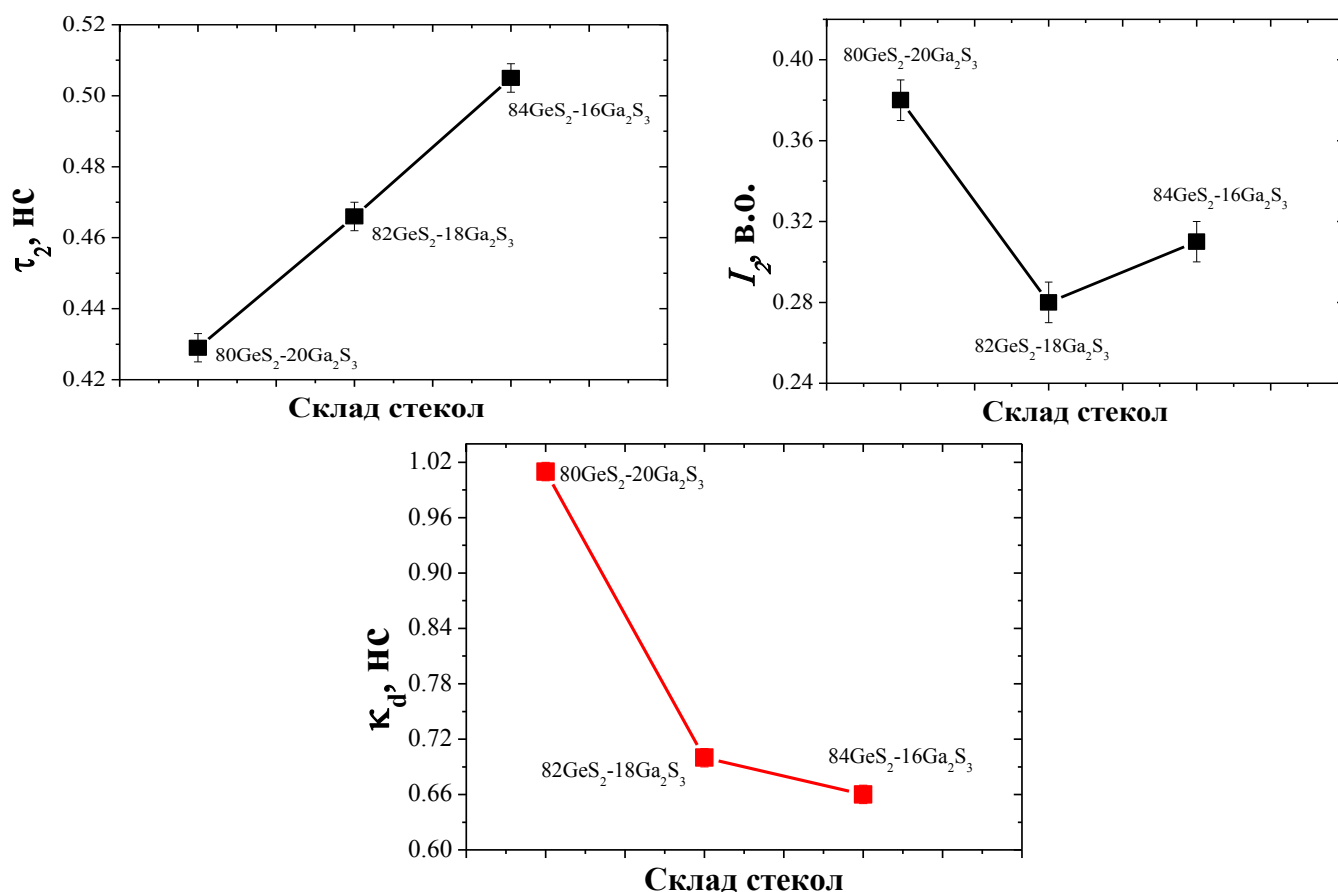


Рис. 4.14. Параметри припасування другої компоненти анігіляційного спектру та швидкість захоплення позитронів для ХС GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Таким чином, можна стверджувати, що спостережувані зміни спектрів ЧЖАП для стекл GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> різних композиційних складів в основному пов'язані з вільно-об'ємними дефектами з приблизно однаковим коефіцієнтом захоплення, незважаючи на їх різне хімічне оточення, яке відображене у вкладі інтенсивності другої компоненти  $I_2$ .

Дослідження методом ДРАЛ проводилися шляхом подвійних вимірювань (по дві точки обведені в кола на рис. 4.15). Зважаючи на те, що вивчалися лише три композиційні склади ХС, важко зробити однозначний висновок про лінійність еволюції  $S$ - $W$  параметрів, однак можна стверджувати, що вона є близькою до лінійної. Таким чином, згруповані точки подвійних вимірювань на кореляційній залежності  $S$ - $W$  параметрів лежать на одній прямій від складу 80GeS<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, до 82GeS<sub>2</sub>-18Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> та до 84GeS<sub>2</sub>-16Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в напрямку зниження параметра  $S$  та зростання параметра  $W$ . Така поведінка відображає аномальну тенденцію в кореляції

швидкості захоплення позитронів дефектами та щільності стеклок  $k_d$ - $\rho$  (за якого зменшення  $\rho$  супроводжується зменшенням  $k_d$ , тоді як при нормальній тенденції збільшення щільності супроводжується зниженням швидкості захоплення позитронів) [255,276-280]. При цьому всі дефектні компоненти та параметри захоплення позитронів демонструють очевидні відхилення, які можуть бути пов'язані із змінами дефектного оточення.

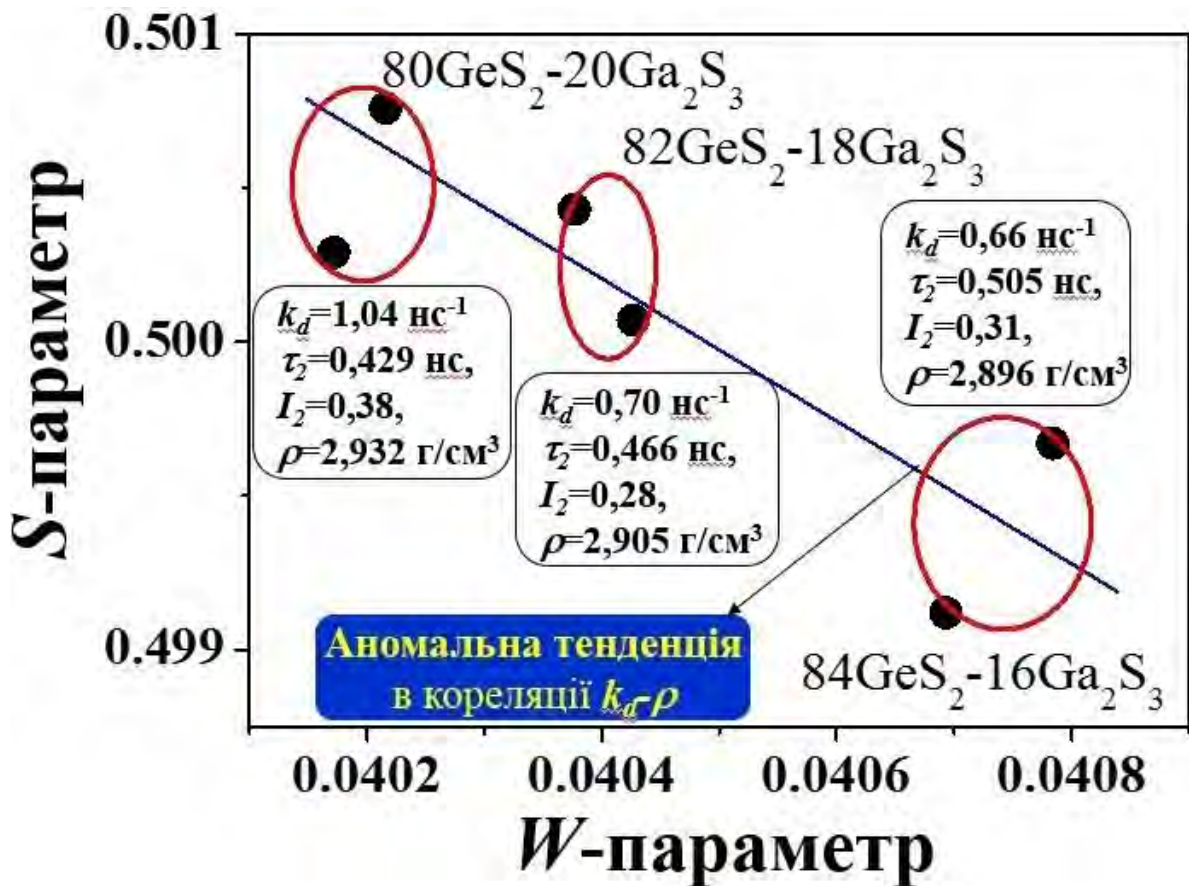


Рис. 4.15. Зміна  $S$ - $W$  параметрів ДРАЛІ для ХС GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> різного композиційного складу (згруповані точки обведені колами).

Таким чином, при композиційних змінах у халькогенідних стеклах GeSe<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Ga-вмістка підсистема відіграє вирішальну роль в процесі захоплення позитронів, тоді як зміна щільності, в цілому, визначається підсистемою, пов'язаною з Ge [276].

#### 4.4. Зміни внутрішнього вільного простору в модифікованих стеклах $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$

Стекла та скло-кераміка  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ , як і ХС системи  $\text{Ge-Ga-Se}$ , були одержані шляхом сплавлення суміші високочистих матеріалів  $\text{Ge}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{S}$  (попередньо очищеної динамічною дистиляцією) та  $\text{CsCl}$  в запаяній кварцовій ампулі у вакуумі під тиском  $10^{-4}$  мбар [26,37,38]. Сировина з вихідних матеріалів нагрівалася до  $850\text{ }^\circ\text{C}$  та витримувалася при цій температурі впродовж 8 год для завершення реакції та уникненню вибуху через високий тиск парів  $\text{S}$ . Після цього кварцова трубка охолоджувалася у воді при кімнатній температурі, відпалювалася при температурі близькій до температури склування  $T_g$  впродовж 3 год для зменшення внутрішніх напружень та повільно охолоджувалася за кімнатної температури. Для даного матеріалу також властиве обмеження ділянки склування в рамках псевдо-подвійних систем  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$  [37]. Фізичні властивості одержаних стекол  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$ , та їх елементний склад подано в табл. 4.6. та табл. 4.7, відповідно. Щільність визначалася за методом Архімеда [281].

Таблиця 4.6

Фізичні властивості стекол  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$

Склад ХС	$T_g$ , °C [37]	$T_x$ , °C [37]	$\Delta T$ , °C [37]	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$V_m$ , см <sup>3</sup> ·мол <sup>-1</sup> [37]
$80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$	442	520	78	2,932	54,45
$(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}(\text{CsCl})_5$	416	532	116	2,954	53,61
$(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$	396	526	130	2,966	53,32
$(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$	378	521	143	2,972	53,20

Як видно з табл. 4.6, додавання  $\text{CsCl}$  до базового скла  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  приводить до значного зниження його температури склування  $T_g$ , тоді як температура кристалізації  $T_x$  залишається практично без змін незалежно від вмісту  $\text{CsCl}$ . Тому для оцінки термічної стабільності стекол, зумовленої впровадженням  $\text{CsCl}$ , та досягнення максимуму для окремих композитів, наприклад,  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$ , використаний параметр  $\Delta T = T_x - T_g$ . Введенням хлориду в склад

базового скла спричиняє руйнування зв'язків Ge-S або Ga-S та формування тетраедрів  $\text{GaS}_{3/2}\text{Cl}^-$  [37,269,280]. При цьому Ga залишається чотирьох-координуваним [282], але ступінь зв'язаності вузлів сіткових стекол знижується. З іншої сторони, утворення цього комплексу аніонів сприяє формуванню стекол. Щільність стекол  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$  зростає з вмістом CsCl, що зумовлено великою атомною масою Cs.

Таблиця 4.7

Елементний склад стекол  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$ 

Композиційний склад стекло	Теоретичний стехіометричний склад	Експериментально визначений елементний склад стекол (методом ЕДРС)				
		Ge	Ga	S	Cs	Cl
$80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3$	$\text{Ge}_{23,53}\text{Ga}_{11,76}\text{S}_{64,71}$	22,18	11,70	66,12	0	0
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}(\text{CsCl})_5$	$\text{Ge}_{23,17}\text{Ga}_{11,59}\text{S}_{63,72}\text{CsCl}_{1,52}$	28,48	10,97	63,53	1,38	1,65
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$	$\text{Ge}_{22,79}\text{Ga}_{11,39}\text{S}_{62,66}\text{CsCl}_{3,16}$	21,11	10,46	62,51	2,95	2,97
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$	$\text{Ge}_{22,37}\text{Ga}_{11,18}\text{S}_{61,51}\text{CsCl}_{4,93}$	20,89	10,41	59,56	4,39	4,74

Очевидно, що такі зміни в атомній структурі стекол, спричинені додаванням CsCl до базової матриці  $80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3$ , будуть супроводжуватися модифікацією їх атомно-дефіцитної структури. Зміни внутрішнього вільного простору відобразатимуться у параметрах захоплення позитронів, одержаних при дослідженні даного матеріалу методом ЧЖАП.

Для загальної оцінки трансформацій об'єктів нанопустоти стекол  $80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{CsCl}$ , спектри ЧЖАП початково розкладалися на дві компоненти (x2-розклад) в рамках двостанової моделі захоплення позитронів, як для типових ХС. Параметри припасування та захоплення позитронів для ХС  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$ , подано в табл. 4.8 та табл. 4.9.



Таблиця 4.8

Параметри припасування спектрів ЧЖАП для досліджуваних  
ХС  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$  (x2-розклад)

Склад ХС	Параметри припасування				Вклад компонент	
	$\tau_1$ , нс	$I_1$ , в.о.	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , в.о.	$\tau_{av.}^1$ , нс	$\tau_{av.}^2$ , нс
$80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3$	0,201	0,62	0,429	0,38	0,12	0,16
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}(\text{CsCl})_5$	0,233	0,66	0,466	0,34	0,15	0,16
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$	0,248	0,71	0,501	0,29	0,18	0,15
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$	0,239	0,73	0,499	0,27	0,17	0,13

Таблиця 4.9

Параметри захоплення позитронів  
для досліджуваних ХС  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$  (x2-розклад)

Склад ХС	$\tau_{av.}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$K_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , нс	$\tau_2/\tau_b$	$\eta$
$80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3$	0,288	0,253	1,01	0,18	1,70	0,20
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}(\text{CsCl})_5$	0,312	0,281	0,72	0,19	1,66	0,17
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$	0,322	0,291	0,59	0,21	1,72	0,15
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$	0,309	0,278	0,59	0,22	1,79	0,14

Основна увага (як і у попередніх випадках для ХС) буде зосереджена на аналізі другої дефектно-пов'язаної компоненти ( $\tau_2$ ,  $I_2$ ). Як видно з табл. 4.8, збільшення вмісту CsCl в базовому склі  $80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3$  приводить до значного зростання часу життя  $\tau_2$  (від 0,429 нс для ХС  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}(\text{CsCl})_5$  до 0,501 нс для стекел  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$ ) та зниження інтенсивності  $I_2$  від 0,38 до 0,27. Такі зміни параметрів другої компоненти свідчать про очевидні процеси агломерації внутрішніх пустот, зумовлені появою та збільшенням CsCl в структурі скла  $\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Середній час життя  $\tau_{av.}$  та час життя  $\tau_b$  корелює з параметрами припасування компонент. Атомне ущільнення структури базових стекел  $\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ , зумовлене

наявністю CsCl, найсуттєвіше відображається в швидкості захоплення позитронів  $\kappa_d$  внутрішніми нанооб'єктами порожнечі. Значення цього параметра спадає від  $1,01 \text{ нс}^{-1}$  до  $0,72 \text{ нс}^{-1}$  з появою CsCl в структурі скла  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ . Подальше збільшення CsCl супроводжується зменшенням  $\kappa_d$  до  $0,59 \text{ нс}^{-1}$ , тоді як геометричні розміри відповідних вільно-об'ємних порожнеч, де захоплюються позитрони, зростають, що відображається у збільшенні значення співвідношення  $\tau_2/\tau_b$ . Еволюція частки порожнеч, які захоплюються позитрони  $\eta$ , корелює зі змінами швидкості  $\kappa_d$  [261,277-280].

Результати, одержані методом ЧЖАП, добре узгоджуються з дослідженнями ДРАЛ, представленими у вигляді кореляційних залежностей  $S$ - $W$  параметрів (рис. 4.15). Незважаючи на те, що були проведені лише два виміри для трьох різних складів стекол  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  (марковані як  $(\text{CsCl})_0$ ),  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}(\text{CsCl})_5$  (марковані як  $(\text{CsCl})_5$ ) та  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$  (марковані як  $(\text{CsCl})_{10}$ ), можна стверджувати, що еволюція  $S$ - $W$  параметрів прямує до лінійної в напрямку зниження  $S$  та збільшення  $W$  для вихідних стекол  $(\text{CsCl})_0$  (з атомною щільністю  $\rho = 2,932 \text{ г/см}^3$ ) та зразків  $\text{CsCl}_{10}$  (з атомною щільністю  $\rho = 2,966 \text{ г/см}^3$ ) [277].

Така поведінка, як і у випадку керамізаційно-кристалізаційних процесів на початкових етапах в стеклах  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , відповідає нормальній тенденції в зміні  $S$ - $W$  параметрів [233], коли сумарний вільний об'єм порожнеч, де захоплюються позитрони, в основному супроводжується атомним ущільненням зразків (швидкість захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$  спадає, а атомна щільність  $\rho$  зростає). Нормальна тенденція в кореляції параметрів  $\kappa_d$ - $\rho$  демонструє агрегацію порожнеч при додаванні CsCl в структуру стекол  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ .

Виняток становить зразок ХС  $(\text{CsCl})_{15}$ , для яких властива аномальна тенденція еволюції  $S$ - $W$  параметрів (рис. 4.16), яка проявляється у відхиленні від лінійності (рис. 4.16), що може бути пов'язано із зменшенням об'єму порожнеч, де захоплюються позитрони.

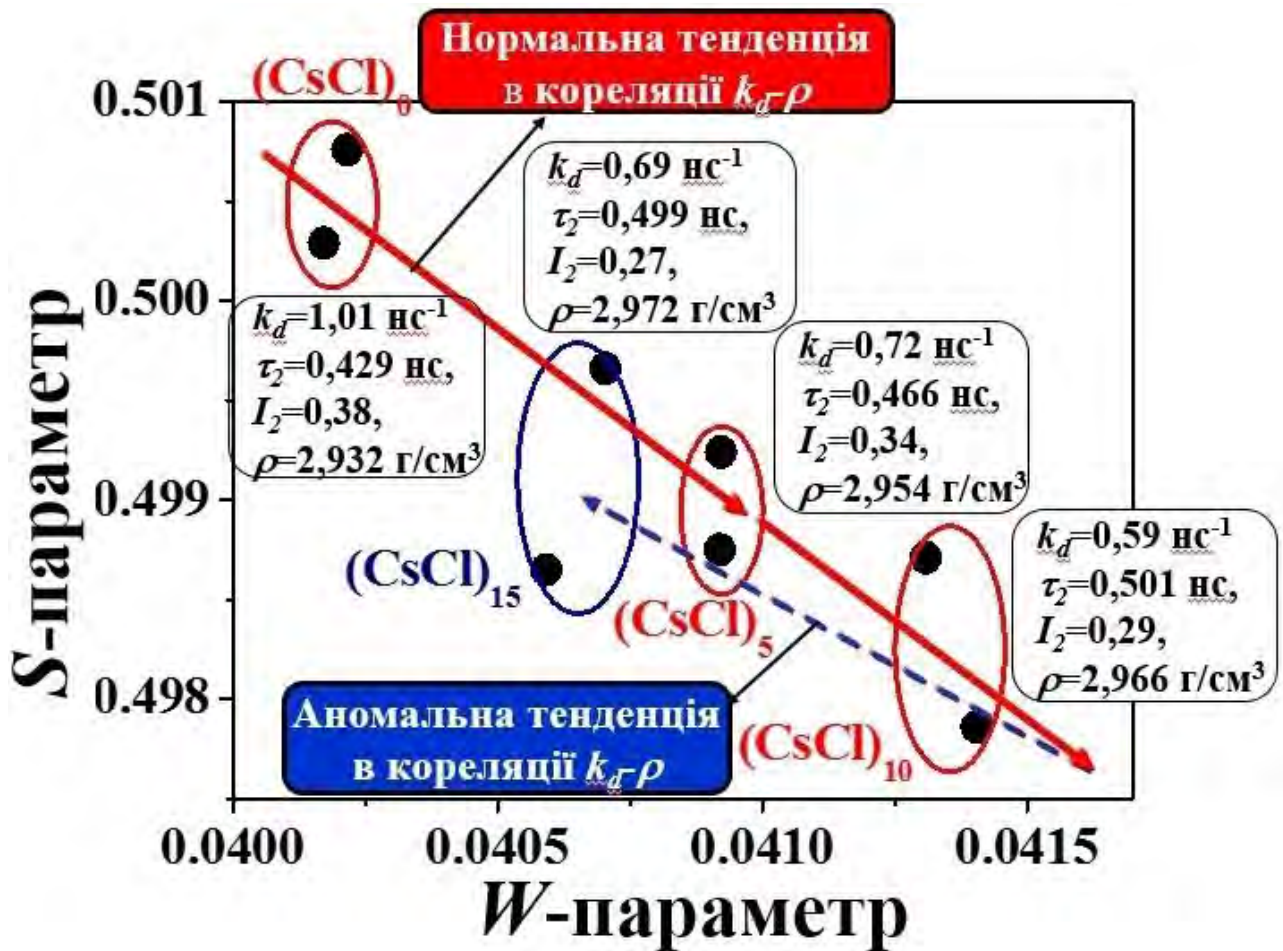


Рис. 4.16. Зміна  $S$ - $W$  параметрів ДРАЛ для ХС

$80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ , модифікованих CsCl (згруповані точки обведені колами).

Таким чином, результати, одержані методами ЧЖАП та ДРАЛ, свідчать про агломерацію внутрішніх нано-об'єктів пустоти в стеклах  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  при їх модифікації CsCl, тоді як концентрація цих пустот є предметом найістотніших змін при зміні композиційного складу (проявляється в швидкості захоплення позитронів дефектами  $k_d$ ).

#### 4.5. Наноструктурування об'єктів пустоти в стеклах $\text{Ge-Ga-S-CsCl}$ , вивчене в рамках взаємозв'язаного $x_3$ - $x_2$ -розкладу анігіляційних спектрів

Для вивчення еволюції нанооб'єктів пустоти в ХС  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , зумовленої додаванням CsCl, проводилися дослідження методом ЧЖАП при розкладі на три компоненти (розділений  $x_3$ -розклад) з часами життя  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  та інтенсивностями  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ . Як зазначалося вище, довготривала компонента спектру ЧЖАП ( $\tau_3$ ,  $I_3$ ) виникає

з розпаду триплетного стану  $o\text{-Ps}$  в вільно-об'ємних пустотах матеріалів. Запропонований взаємозв'язаний  $x_3\text{-}x_2$ -розклад анігіляційних спектрів дозволяє описувати процеси наноструктурування з точки зору заміщення позитронієвих пасток позитронними в рамках однієї матриці. Після проведення процедури позитронієво-позитронного заміщення у вихідній та модифікованій матриці вдається оцінити параметри вільного об'єму, створені модифікатором (в даному випадку CsCl).

Параметри припасування спектрів ЧЖАП, одержані при розділеному  $x_3$ -розкладі, для ХС  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$  подано в табл. 4.10.

Таблиця 4.10

## Параметри припасування спектрів ЧЖАП

для досліджуваних ХС  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$  ( $x_3$ -розклад)

Склад ХС	$\tau_1$ , нс	$I_1$ , в.о.	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , в.о.	$\tau_3$ , нс	$I_3$ , в.о.
$80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$	0,201	0,581	0,426	0,387	1,958	0,032
$(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}(\text{CsCl})_5$	0,234	0,639	0,462	0,339	1,978	0,022
$(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$	0,249	0,696	0,499	0,290	2,029	0,014
$(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$	0,240	0,712	0,496	0,270	2,206	0,018

Третя компонента спектру, яка відображає розпад атомів  $o\text{-Ps}$ , не відіграє значної ролі в процесах наноструктурування стекел, оскільки її інтенсивність знаходиться на рівні статистичних відхилень та зменшується від 0,032 в базових стеклах  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  до 0,018-0,014 в стеклах  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$  та  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$ . При цьому час життя  $\tau_3$  зростає при збільшенні вмісту CsCl. Це свідчить про зростання розмірів пустот, де відбувається розпад атомів  $o\text{-Ps}$  при одночасному зменшенні їх кількості. Наявність компоненти ( $\tau_3$ ,  $I_3$ ) є необхідною при застосуванні алгоритму  $x_3\text{-}x_2$ -розклад анігіляційних спектрів.

Зміни параметрів другої дефектної компоненти спектру ( $\tau_2$ ,  $I_2$ ) корелюють зі змінами, одержаними при  $x_2$ -розкладі, і відображають агломерацію внутрішніх

нанооб'єктів пустоти при додаванні CsCl до основної матриці ХС  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  (рис. 4.17). Параметри другої компоненти для ХС  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$  демонструють відхилення від виявленої тенденції. В таких стеклах відбувається агломерація пустот в порівнянні з базовими стеклами, однак в порівнянні із ХС  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$  має місце зменшення об'єму нанопустот. Окрім цього, розділений х3-розклад дав можливість виявити і інший процес, який має місце у ХС  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$ . Збільшення інтенсивності третьої компоненти  $I_3$  та зменшення інтенсивності другої компоненти  $I_2$  свідчить про анігіляцію  $o\text{-Ps}$  у адсорбованій воді. Схематична ілюстрація еволюції пустот в ХС Ge-Ga-S-CsCl зображена на рис. 4.18.

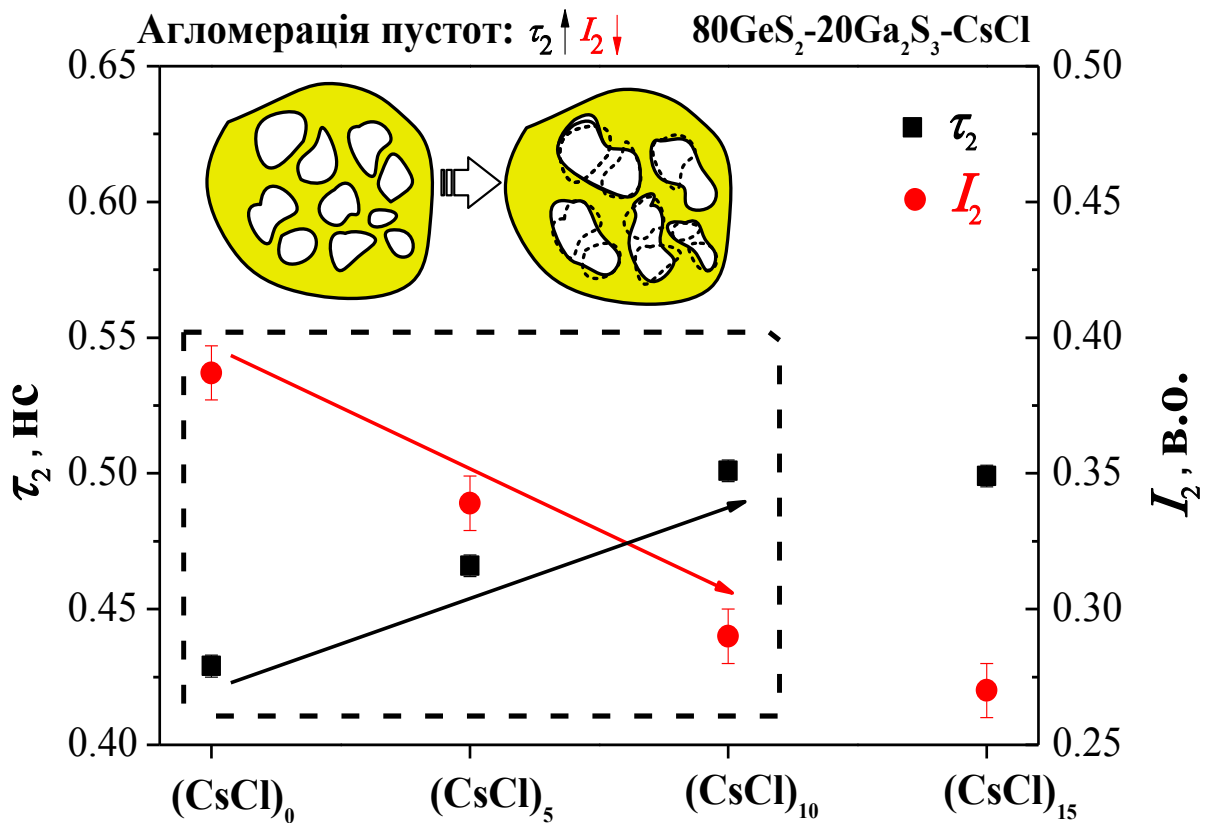


Рис. 4.17. Зміна параметрів другої компоненти спектрів ЧЖАП при модифікації ХС  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  різним вмістом CsCl, яка відображає агломерацію внутрішніх нанооб'єктів пустоти.

У традиційному змішаному захопленні позитронів та  $o\text{-Ps}$ , всі зразки ХС демонструють близькі значення часів життя  $\tau_{av}$  та  $\tau_b$  (табл. 4.11). Таке високе

значення  $\tau_b$  свідчить про щільне упакування структури ХС, зумовлене принциповою неможливістю розділення вкладу від компонентів, пов'язаних з захопленням позитронів та  $o$ - $Ps$ . Інші параметри захоплення позитронів відповідають тим, які одержані при  $x_2$ -розкладі, що свідчить про відтворюваність результатів досліджень та коректність проведених експериментів (див. табл. 4.9 та табл. 4.11).

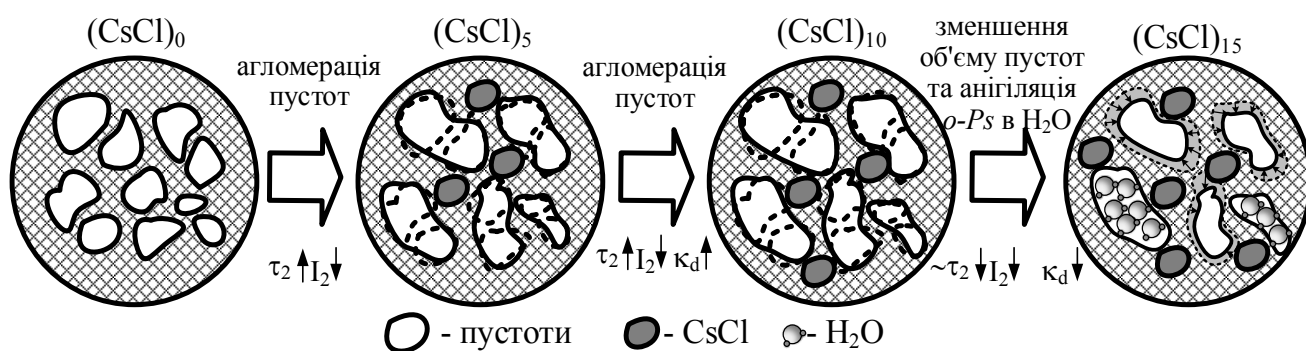


Рис. 4.18. Схематичне зображення трансформації нанооб'єктів пустоти в ХС  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$ .

Таблиця 4.11

#### Параметри захоплення позитронів

для досліджуваних ХС  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$

(обчислені в рамках двостанової моделі)

Склад стекол	$\tau_{av.},$ нс	$\tau_b,$ нс	$K_d,$ нс <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b,$ нс	$\tau_2/\tau_b$	$\eta$
$80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3$	0,291	0,255	1,05	0,17	1,67	0,21
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}(\text{CsCl})_5$	0,313	0,282	0,73	0,18	1,64	0,17
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$	0,322	0,292	0,59	0,21	1,71	0,15
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$	0,310	0,279	0,59	0,22	1,77	0,14

Описаний у розділі 2 формалізм алгоритму взаємозв'язаного  $x_3$ - $x_2$ -розкладу анігіляційних спектрів дозволяє відділити параметри захоплення позитронів пустотами, сформованими модифікатором, із загального процесу. Для одержання значень цих параметрів необхідно здійснити перетворення  $x_3$ -розкладу спектрів

ЧЖАП у x2-розклад для вихідної матриці та матриці, модифікованої CsCl, з урахуванням збалансування каналів.

Спочатку даний аналіз застосований до вихідної матриці – ХС 80GeS<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> без вмісту CsCl з вкладами  $(\tau_1, I_1)$ ,  $(\tau_2, I_2)$  та  $(\tau_3, I_3)$  в рамках потрібної декомпозиції спектру ЧЖАП ( $I_1 + I_2 + I_3 = 1$ ). Даний розклад трансформується у подвійний шляхом видалення вкладу  $I_p=I_3/3$  з анігіляції  $p$ -Ps з часом життя  $\tau_p=0,125$  нс з першого каналу, а також вкладу  $(\tau_3, I_3)$  з третього каналу до загального каналу захоплення позитронів дефектами (табл. 4.12). Таким чином, вклад  $(\tau_a, I_a)$  в перший канал без  $p$ -Ps:  $I_a = I_1 - I_p$ ,  $I_a = I_1 - I_p$  [226].

Для зразків стекол 80GeS<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> з різним вмістом CsCl вкладам  $\epsilon$   $(\tau_1^*, I_1^*)$ ,  $(\tau_2^*, I_2^*)$  та  $(\tau_3^*, I_3^*)$  в рамках розділеного x3-розкладу спектрів ЧЖАП ( $I_1^* + I_2^* + I_3^* = 1$ ). Вклад з додаткового каналу захоплення позитронів дефектами  $(\tau_{int}, I_{int})$  за умови, що другий канал складається з «int» центрів та залишкової кількості центрів захоплення  $o$ -Ps, подібно як для вихідної матриці:  $I_2^* = I_{int} + I_3^* \cdot (I_2/I_3)$ ,  $\tau_2^* \cdot I_2^* = \tau_{int} \cdot I_{int} + \tau_2 \cdot (I_2^* - I_{int})$ . Перетворюючи потрібний спектр ЧЖАП в подвійний з компонентами  $(\tau_a^*, I_a^*)$  та  $(\tau_t^*, I_t^*)$ , подібно як для вихідної матриці, знайдено компенсаційний вклад  $(\tau_n, I_n)$ , який впливає з додаткового каналу захоплення  $(\tau_{int}, I_{int})$ . Зрівноважений вклад  $(\tau_n, I_n)$  в компоненту  $(\tau_a^*, I_a^*)$  без  $p$ -Ps з вкладом  $(\tau_{int}, I_{int})$  в  $(\tau_2^*, I_2^*)$ :  $\tau_n \cdot I_n / \tau_a^* \cdot I_a^* = \tau_{int} \cdot I_{int} / \tau_2^* \cdot I_2^*$ .

Таким чином, фізична параметризація положень, пов'язаних з доданим CsCl до вихідної матриці 80GeS<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> відображена компонентами  $(\tau_n, I_n)$  та  $(\tau_{int}, I_{int})$  в рамках узагальненого двостанового розкладу спектрів ЧЖАП. При такому підході дефектна компонента з часом життя  $\tau_{int}$  відображає місця захоплення позитронів, зумовлені додаванням CsCl в скляну матрицю. Ці об'ємні пастки можуть бути пов'язані з псевдопустотами на межі між зовнішнім поверхневим шаром агломерованих пустот, сформованих CsCl, та внутрішнім шаром навколо вихідної матриці.

Як видно з табл. 4.12, час життя  $\tau_{int}$  зростає при збільшенні CsCl в структурі скла 80GeS<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, як при агломерації внутрішніх пустот. Однак інтенсивність

Параметри припасування та захоплення позитронів  
 для вихідних та модифікованих зразків ХС  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$ ,  
 обчислені в рамках алгоритму взаємозв'язаного x3-x2 розкладу

<b>Вихідна матриця: ХС <math>80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3(\text{CsCl})_0</math></b>										
Розділений x3-розклад							Трансформований x2-розклад			
зразок	$\tau_1$ , НС	$I_1$ , В.О.	$\tau_2$ , НС	$I_2$ , В.О.	$\tau_3$ , НС	$I_3$ , В.О.	$\tau_a$ , НС	$I_a$ , В.О.	$\tau_t$ , НС	$I_t$ , В.О.
$(\text{CsCl})_0$	0,201	0,581	0,426	0,387	1,958	0,032	0,202	0,570	0,533	0,430
	$\tau_{av.}$ , НС	$\tau_b$ , НС	$K_d$ , НС <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , НС	$\tau_2/\tau_b$	$\tau_{av.}$ , НС	$\tau_b$ , НС	$K_d$ , НС <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , НС	$\tau_2/\tau_b$
	0,291	0,255	1,05	0,17	1,67	0,344	0,276	1,32	0,26	1,93
<b>Модифікована матриця: ХС <math>(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x</math>, <math>0 \leq x \leq 15</math></b>										
зразок	$\tau_1^*$ , НС	$I_1^*$ , В.О.	$\tau_2^*$ , НС	$I_2^*$ , В.О.	$\tau_3^*$ , НС	$I_3^*$ , В.О.	$\tau_a^*$ , НС	$I_a^*$ , В.О.	$\tau_t^*$ , НС	$I_t^*$ , В.О.
$(\text{CsCl})_5$	0,234	0,639	0,462	0,339	1,978	0,022	0,235	0,632	0,546	0,368
$(\text{CsCl})_{10}$	0,249	0,696	0,499	0,290	2,029	0,014	0,250	0,691	0,563	0,309
$(\text{CsCl})_{15}$	0,240	0,712	0,496	0,270	2,206	0,018	0,241	0,706	0,593	0,294
зразок	$\tau_{av.}$ , НС	$\tau_b$ , НС	$K_d$ , НС <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , НС	$\tau_2/\tau_b$	$\tau_{av.}$ , НС	$\tau_b$ , НС	$K_d$ , НС <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , НС	$\tau_2/\tau_b$
$(\text{CsCl})_5$	0,313	0,282	0,731	0,18	1,64	0,350	0,298	0,891	0,25	1,83
$(\text{CsCl})_{10}$	0,323	0,292	0,592	0,21	1,71	0,346	0,302	0,687	0,26	1,87
$(\text{CsCl})_{15}$	0,310	0,280	0,591	0,22	1,77	0,345	0,292	0,724	0,30	2,03
<b>Параметри захоплення позитронів, спричинені модифікацією CsCl</b>										
зразок	Параметри корегуючої моделі		Параметри припасування				Параметри захоплення			
	$\tau_a'$ , НС	$I_a'$ , В.О.	$\tau_n$ , НС	$I_n$ , В.О.	$\tau_{int}$ , НС	$I_{int}$ , В.О.	$\tau_{av.}$ , НС	$\tau_b$ , НС	$K_d$ , НС <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , НС
$(\text{CsCl})_5$	0,202	0,531	0,409	0,100	<b>0,593</b>	<b>0,073</b>	0,487	0,471	0,319	0,123
$(\text{CsCl})_{10}$	0,202	0,425	0,326	0,266	<b>0,601</b>	<b>0,121</b>	0,412	0,380	0,439	0,221
$(\text{CsCl})_{15}$	0,202	0,582	0,422	0,124	<b>0,787</b>	<b>0,052</b>	0,530	0,489	0,326	0,298



цієї компоненти  $I_{int}$ , як і час життя  $\tau_{int}$  зростають для зразка  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$  в порівнянні із зразком  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_5$ , що може свідчити про процеси розростання пустот сформованих CsCl, яке призвело до збільшення швидкості захоплення позитронів (рис. 4.19).

Зменшення інтенсивності третьої компоненти модифікованої матриці  $I_3^*$  в порівнянні з інтенсивністю вихідної матриці  $I_3$  підтверджує зниження розпаду атомів  $o\text{-Ps}$  та формування місць захоплення позитронів в проміжних місцях між ними. Значення  $I_{int}$  не зменшується, чи набуває від'ємного значення, як для випадку агломерації пустот у скло-кераміці  $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  внаслідок їх кристалізації, а дещо зростає, відображаючи збільшення об'єму пустот, сформованих додаванням CsCl.

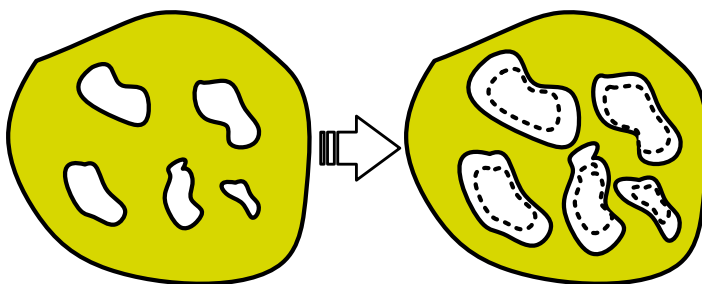


Рис. 4.19. Схематичне зображення збільшення об'єму пустот в стеклах  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$

(відображається в збільшенні часу життя та інтенсивності компоненти ( $\tau_{int}$ ,  $I_{int}$ )).

Встановлені тенденції підтверджуються збільшенням часу життя  $\tau_b$  та швидкості захоплення позитронів  $\kappa_d$ , яка закономірно зростає від  $0,319 \text{ нс}^{-1}$  до  $0,439 \text{ нс}^{-1}$  при збільшенні вмісту CsCl. Стекла  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$  випадають із загальної тенденції, через адсорбцію вологи частиною пустот. Розміри пустот, де захоплюються позитрони, зростають, однак їх кількість зменшується.

Якщо переглянути ці результати щодо зразків стекол  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}(\text{CsCl})_5$ , то, окрім загального процесу агломерації пустот, можна спостерігати дві принципово різні тенденції їх еволюції (табл. 4.13).

Параметри захоплення позитронів пустотами, сформованими CsCl, обчислені в рамках алгоритму взаємозв'язаного  $x^3-x^2$  розкладу спектрів ЧЖАП (щодо зразка  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}(\text{CsCl})_5$  щодо зразка  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100}(\text{CsCl})_0$ )

Зразок ХС	$\tau_n$ , нс	$\tau_{int}$ , нс	$I_{int}$ , В.О.	$\tau_b$ , нс	$\kappa_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_n$ , нс	$\tau_{int}$ , нс	$I_{int}$ , В.О.	$\tau_b$ , нс	$\kappa_d$ , нс <sup>-1</sup>
$(\text{CsCl})_0$	-	-	-	-	-	0,409	0,593	-0,106	0,484	0,376
$(\text{CsCl})_5$	0,409	0,593	0,073	0,471	0,319	-	-	-	-	-
$(\text{CsCl})_{10}$	0,326	0,601	0,121	0,380	0,439	0,290	0,606	0,074	0,516	0,516
$(\text{CsCl})_{15}$	0,787	0,052	0,530	0,489	0,326	-0,785	-0,007	1,959	0,184	-3,508

В стеклах  $(\text{CsCl})_5$  виникають пустоти, яких не було в зразках без вмісту CsCl, про що свідчить від'ємна інтенсивність  $I_{int} = -0,106$  в  $(\text{CsCl})_0$ . З іншої сторони видно, що збільшення CsCl в склуватій матриці приводить до розростання агломерованих нанооб'єктів пустоти. Від'ємні значення часів життя для  $(\text{CsCl})_{15}$  в порівнянні з  $(\text{CsCl})_5$  свідчить про обмеженість застосування алгоритму  $x^3-x^2$  розкладу.

Таким чином, алгоритм взаємозв'язаного  $x^3-x^2$  розкладу анігіляційних спектрів дає можливість оцінити загальний вільний об'єм в ХС  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 10$ , сформований модифікатором, що відображається у збільшенні розмірів нанооб'єктів пустоти при зростанні CsCl.

У випадку застосування даного алгоритму для стекол  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$  (вихідна матриця) та ХС  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$  (модифікована матриця) було одержано такі значення параметрів припасування та захоплення позитронів:  $\tau_n = 0,276$  нс,  $I_n = 0,175$ ,  $\tau_{int} = 0,507$  нс,  $I_{int} = 0,08$ ,  $\tau_{av.} = 0,348$  нс,  $\tau_b = 0,322$  нс,  $\kappa_d = 0,517$  нс<sup>-1</sup>. Додатне значення інтенсивності  $I_{int}$  свідчить про те, що у зразках стекол  $(\text{CsCl})_{10}$  є пустоти, в яких анігілюють позитрони. У зразках ХС  $(\text{CsCl})_{15}$  цими пустотами адсорбується волога і відбувається розпад *o-Pos* в бульбашках води. При цьому закономірно зменшується кількість пустот, де анігілюють позитрони.

#### 4.6. Процеси суцільної кристалізації в скло-кераміці $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$

Для вивчення еволюції внутрішніх нанопустот в стеклах  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$  під дією зовнішніх впливів, проводився їх термічний відпал при  $(T_g+30)$  °C для кожного складу впродовж 30 год. На відміну від «холодної» кристалізації селенідних стекол  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , який здійснювався при  $(T_g+10)$  °C, процес керамізації ХС Ge-Ga-S-CsCl спричинив їх суцільну кристалізацію. Тому логічно припустити, що еволюція внутрішнього простору при цьому буде відображати дещо інші тенденції, ніж при контрольованій керамізації, що супроводжується утворенням нанокристалітів в стеклах системи Ge-Ga-Se.

З метою одержання інформації про особливості зміни внутрішнього вільного простору при іншому типі кристалізаційних процесів проводилися аналогічні дослідження (як і для вихідних стекол  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$ ) методом ЧЖАП, а одержані спектри розкладали на три компоненти (x3-розклад). Результати досліджень в порівнянні з параметрами для вихідних зразків, які не піддавалися термічним впливам, наведені табл. 4.14.

Перша компонента, як і у попередніх випадках, слугує для збалансування, третя – відображає розпад атомів  $o\text{-Ps}$ , однак її вклад є незначним через низьке значення інтенсивності  $I_3$ , тому основний аналіз буде зосереджений на другій компоненті, яка відображає захоплення позитронів дефектами. З табл. 4.14 та рис. 4.20 видно, що кристалізація базових ХС  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  приводить до незначного зниження часу життя  $\tau_2$ , інтенсивності  $I_2$  та швидкості захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$  від 1,05 до 0,91 нс<sup>-1</sup> для вихідних та закристалізованих зразків, відповідно. У ХС з незначною кількістю CsCl у склуватій матриці –  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}(\text{CsCl})_5$  значення основних параметри, які описують еволюцію нанооб'єктів пустоти, зростають при кристалізації. Очевидно, що відпал при температурах на 30 °C вищих за  $T_g$  приводить до суцільної кристалізації стекол, що, в свою чергу, спричиняє стиснення внутрішніх пустот (рис. 4.21). Іншими словами, вільно-об'ємні пустоти потрапили в несприятливе середовище, а ефективність захоплення позитронів знизилася через виключення чи скорочення певної частини вільного об'єму. Слід відзначити, що в зразках  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}(\text{CsCl})_5$  цей процес є більш очевидним. У стеклах з

Параметри припасування для досліджуваних зразків стекло/скло-кераміки  
 $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$  до та після кристалізації

Параметри припасування						
Історія разка	$\tau_1$ , нс	$I_1$ , в.о.	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , в.о.	$\tau_3$ , нс	$I_3$ , в.о.
$80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3$						
початковий	0,201	0,581	0,426	0,387	1,958	0,032
кристалізований	0,217	0,598	0,401	0,380	1,904	0,022
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}(\text{CsCl})_5$						
початковий	0,234	0,639	0,462	0,339	1,978	0,022
кристалізований	0,221	0,699	0,424	0,287	2,026	0,014
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$						
початковий	0,249	0,696	0,499	0,290	2,029	0,014
кристалізований	0,232	0,695	0,446	0,292	1,948	0,013
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$						
початковий	0,240	0,712	0,496	0,270	2,206	0,018
кристалізований	0,221	0,605	0,431	0,380	1,952	0,015
Параметри захоплення позитронів						
Історія разка	$\tau_{av.}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$K_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , нс	$\tau_2/\tau_b$	$\eta$
$80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3$						
початковий	0,291	0,255	1,05	0,17	1,67	0,21
кристалізований	0,282	0,255	0,91	0,15	1,57	0,18
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}(\text{CsCl})_5$						
початковий	0,313	0,282	0,73	0,18	1,64	0,17
кристалізований	0,280	0,257	0,63	0,17	1,65	0,14
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$						
початковий	0,322	0,292	0,59	0,21	1,71	0,15
кристалізований	0,295	0,270	0,61	0,18	1,65	0,14
$(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$						
початковий	0,310	0,279	0,59	0,22	1,77	0,14
кристалізований	0,302	0,272	0,85	0,16	1,59	0,19

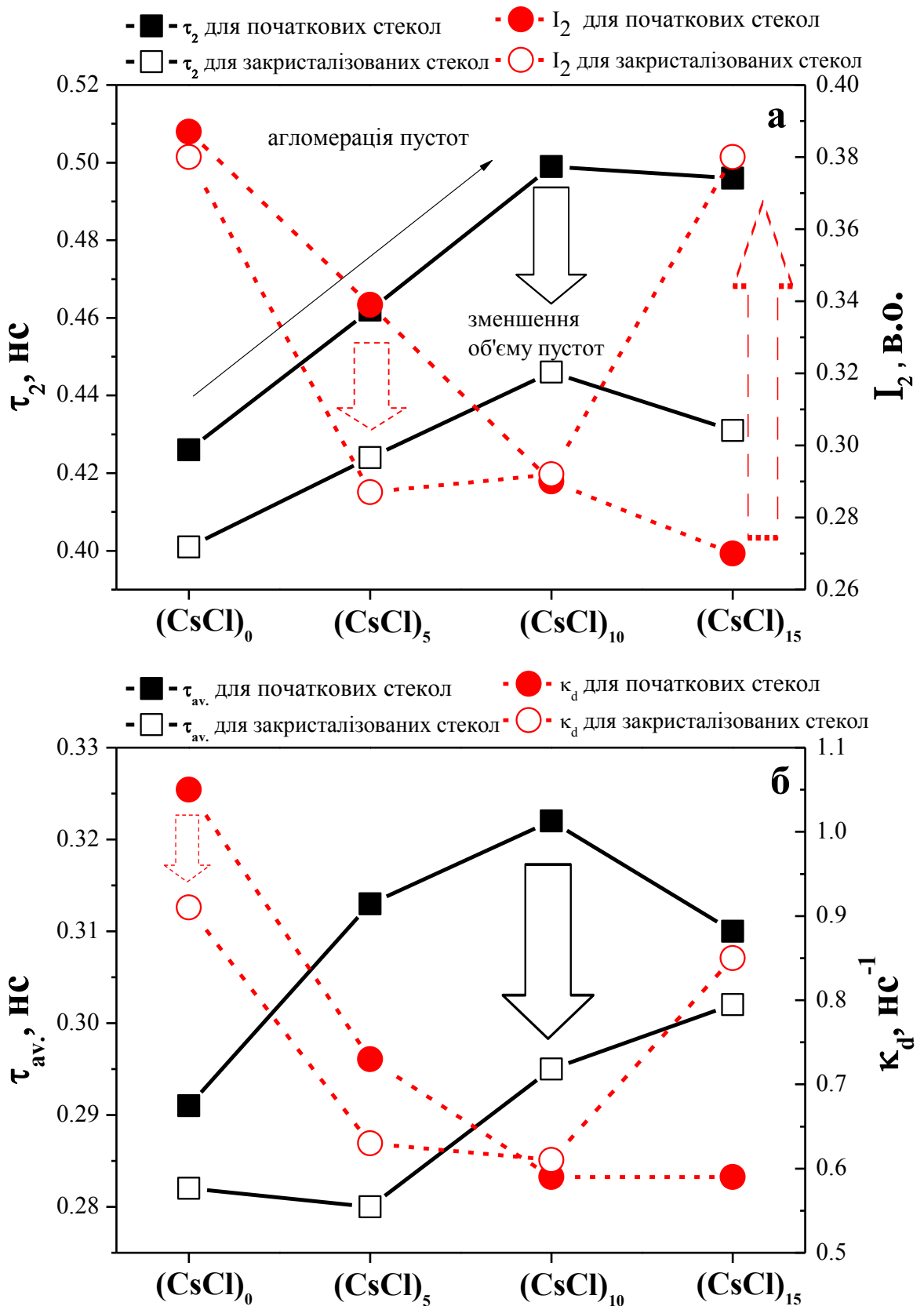


Рис. 4.20. Залежність параметрів другої компоненти спектру ЧЖАП  $\tau_2$  та  $I_2$  (а), середнього часу життя  $\tau_{av}$  та швидкості захоплення позитронів  $\kappa_d$  (б) початкових та закристалізованих стекел  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$  від вмісту CsCl.

більшим вмістом CsCl – XC  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$  час життя  $\tau_2$  зростає, а інтенсивності  $I_2$  та параметр  $\kappa_d$  залишаються практично без змін. Такі зміни можуть відображати процес зменшення об'єму пустот через створення умов, які приводить до стиснення їх розмірів без істотних змін в ефективності захоплення позитронів.

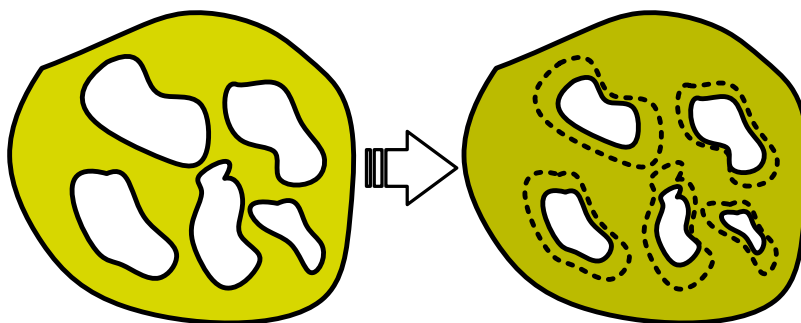


Рис. 4.21. Схематичне зображення процесів зменшення об'єму пустот в скло-кераміці  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$  при суцільній кристалізації.

Таким чином, можна стверджувати, що суцільна кристалізація стекол  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$  з різним вмістом CsCl спричиняє зменшення об'єму пустот (їх стиснення, усадку чи скорочення розмірів) в порівнянні з вихідними зразками, які не піддавалися такому впливу [227,269]. При цьому ефективність захоплення позитронів (можна оцінити за параметрами захоплення) залишається без істотних змін.

Однак в зразках стекол  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$ , які початково були перенасиченими вмістом CsCl, спостерігається зовсім інша тенденція. Так, час життя другої компоненти  $\tau_2$  спадає, а інтенсивності  $I_2$  та параметр  $\kappa_d$  суттєво збільшуються. Такі зміни описують фрагментацію внутрішніх пустот меншого розміру в більшу кількість пустот меншого розміру. Очевидно, що кристалізація зразків стекол з надмірним вмістом CsCl, які зазнали певних внутрішньо-об'ємних трансформацій вже під час синтезу, не була суцільною. Тому їх еволюція відбувається за таким же механізмом як і у випадку стекол Ge-Ga-Se під дією тривалих термічних впливів.

Якщо ж порівнювати параметри другої дефектної компоненти закристалізованих зразків  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 10$ , то час життя  $\tau_2$  зростає, а інтенсивність  $I_2$  – спадає (табл. 4.14, рис. 4.22). Швидкість захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$  при цьому також знижується. Такі трансформації описуються процесами агломерації наноб'єктів пустоти при додаванні CsCl у вихідну матрицю Ge-Ga-S, як і у випадку вихідних стекол.

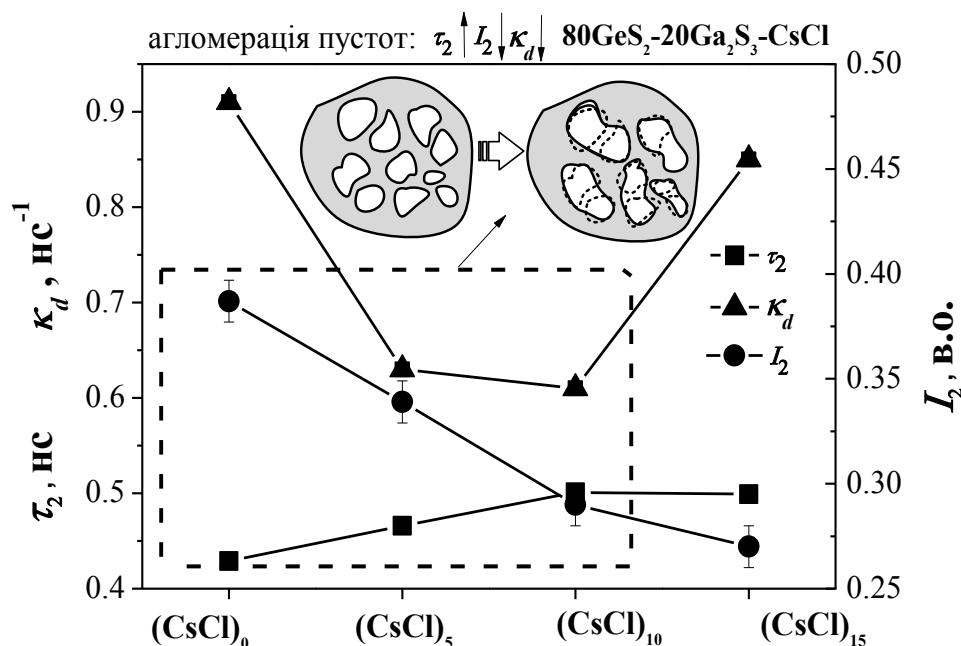


Рис. 4.22. Параметри другої компоненти та швидкість захоплення позитронів як функції вмісту CsCl в закристалізованій скло-кераміці  $80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

Для оцінки параметрів власного захоплення позитронів в суцільно закристалізованих зразках скло-кераміки Ge-Ga-S-CsCl в порівнянні з початковими, використано взаємозв'язаний алгоритм x3-x2 розкладу. За вихідну матрицю взято початкові зразки, які не піддавалися термічним впливам, а за модифіковану – закристалізовані. Результати досліджень наведені в табл. 4.15. Як зазначалося вище, у зразках, маркованих як  $(\text{CsCl})_0$  та  $(\text{CsCl})_5$ , відбувається стиснення (зменшення об'єму) наноб'єктів пустоти внаслідок процесу суцільної кристалізації. Ці зміни відображаються у зниженні значень параметрів  $\tau_{int}$  та  $I_{int}$  при появі CsCl в матриці. У випадку зразка  $(\text{CsCl})_{10}$  кристалізаційний процес спричинив до усадки чи скорочення пустот. При використанні алгоритму x3-x2 розкладу були одержані

від'ємні значення часів життя компонент. Це свідчить про обмеженість застосування даного алгоритму для відділення трансформації, спричинених скороченням нанопустот. Для зразка  $(\text{CsCl})_{15}$  в процесі кристалізації відбувався процес фрагментації внутрішніх пустот. Ці зміни відобразилися в нижчому значення життя  $\tau_{int}$  в порівнянні з вихідним зразком, при цьому час життя  $\kappa_d$  є близькими до закристиалізованих стекол цього складу. Додатне значення  $I_{int}$  свідчить про десорбцію вологи при термічному відпалі.

Таблиця 4.15

Параметри власного захоплення позитронів закристиалізованих ХС  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$ , обчислені в рамках алгоритму х3-х2розкладу (вихідна матриця – початкові зразки складів, модифікована – закристиалізовані)

Зразок	$\tau_n$ , НС	$I_n$ , В.О.	$\tau_{int}$ , НС	$I_{int}$ , В.О.	$\tau_{av.}$ , НС	$\tau_b$ , НС	$\kappa_d$ , НС <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , НС	$\tau_2/\tau_b$
$(\text{CsCl})_0$	0,282	0,117	0,343	0,114	0,312	0,309	0,311	0,034	1,110
$(\text{CsCl})_5$	0,176	0,159	0,309	0,071	0,217	0,203	0,762	0,106	1,524
$(\text{CsCl})_{10}$	-0,189	0,027	-0,182	0,023	-0,186	-0,186	0,092	0,004	0,980
$(\text{CsCl})_{15}$	0,190	0,224	0,337	0,155	0,250	0,231	0,944	0,106	1,458

Якщо ж застосовувати взаємозв'язаний х3-х2 розклад до закристиалізованих стекол  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$  з різним вмістом  $\text{CsCl}$ , то можна побачити, що всі тенденції, які були виявлені для вихідний зразків цих складів, справджуються і для випадку їх суцільної кристалізації (див табл. 4.16 та табл. 4.13).

Час життя  $\tau_{int}$  та інтенсивність  $I_{int}$  зростають при збільшенні  $\text{CsCl}$  в структурі закристиалізованих скекол  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ , що може свідчити про процеси розростання пустот, сформованих  $\text{CsCl}$ . Однак ці значення є нижчими в порівнянні з початковими зразками (табл. див. 4.13), що додатково свідчить про процеси стиснення пустот внаслідок їх суцільної кристалізації.



Параметри власного захоплення позитронів в закристалізованих зразках скло-кераміки  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ , обчислені в рамках  $x_3\text{-}x_2$  розкладу (щодо зразка  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}(\text{CsCl})_5$  та щодо зразка  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100}(\text{CsCl})_0$ )

Зразок	$\tau_n$ , нс	$\tau_{int}$ , нс	$I_{int}$ , В.О.	$\tau_b$ , нс	$K_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_n$ , нс	$\tau_{int}$ , нс	$I_{int}$ , В.О.	$\tau_b$ , нс	$K_d$ , нс <sup>-1</sup>
$(\text{CsCl})_0$	-	-	-	-	-	0,237	0,547	-0,071	0,293	0,812
$(\text{CsCl})_5$	0,237	0,547	0,045	0,277	0,611	-	-	-	-	-
$(\text{CsCl})_{10}$	0,237	0,596	0,067	0,320	0,536	0,345	0,676	0,026	0,403	0,415
$(\text{CsCl})_{15}$	0,228	0,495	0,121	0,284	0,854	0,222	0,461	0,073	0,276	0,867

У стеклах  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$  зниження часу життя  $\tau_{int}$  та зростання інтенсивності  $I_{int}$  в порівнянні з попередніми зразками  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$  свідчить про фрагментацію внутрішніх пустот.

Якщо переглянути ці результати щодо зразків стекол  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}(\text{CsCl})_5$ , то, окрім загального процесу агломерації пустот, також можна спостерігати дві принципово різні тенденції їх еволюції (див. табл. 4.16). Як і у випадку вихідних стекол, в закристалізованих зразках  $(\text{CsCl})_5$  виникають пустоти, яких не було в зразках без вмісту  $(\text{CsCl})_0$ , про що свідчить від'ємна інтенсивність  $I_{int} = -0,071$ . З іншої сторони видно, що зростання  $\text{CsCl}$  в скляній матриці приводить до розростання агломерованих нанооб'єктів пустоти у ХС  $(\text{CsCl})_{10}$ .

Таким чином, суцільна кристалізація стекол  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$  внаслідок термічного впливу при  $(T_g+30)$  °С впродовж 30 год призводить до кількох процесів. В базових стеклах  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  та з незначним вмістом  $\text{CsCl}$   $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{95}(\text{CsCl})_5$  та  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$  відбувається зменшення об'єму внутрішніх пустот, тоді як у зразках з більшим вмістом  $\text{CsCl}$   $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$  відбувається фрагментація нанопустот та десорбція вологи.

При аналізі параметрів дефектно-пов'язаної компоненти в закристалізованих стеклах  $\text{Ge-Ga-S-CsCl}$  встановлено, що виявлений процес агломерації пустот у

початкових зразках  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  при додаванні  $\text{CsCl}$  властивий і для закристалізованих. Однак розміри нанопустот при цьому зменшуються.

#### 4.7. Вплив наноструктурування на оптичні властивості скла та скло-кераміки Ge-Ga-S-CsCl

Наноструктурування халькогалогенідних стекол  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  з різним вмістом  $\text{CsCl}$  супроводжується зміною їх оптичних властивостей. Спектри оптичного пропускання зразків ХС  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$  у видимому діапазоні спектру зображені на рис. 4.23, рис. 4.24. Усі зразки є прозорими до  $\sim 500$  нм. Базові стекла  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  та з вмістом  $(\text{CsCl})_5$  характеризується пропусканням на рівні 70-75 %. При зростанні вмісту  $\text{CsCl}$  в склуватій матриці її пропускання збільшується до 80 % і вище (зразки  $(\text{CsCl})_{10}$  та  $(\text{CsCl})_{15}$ ).

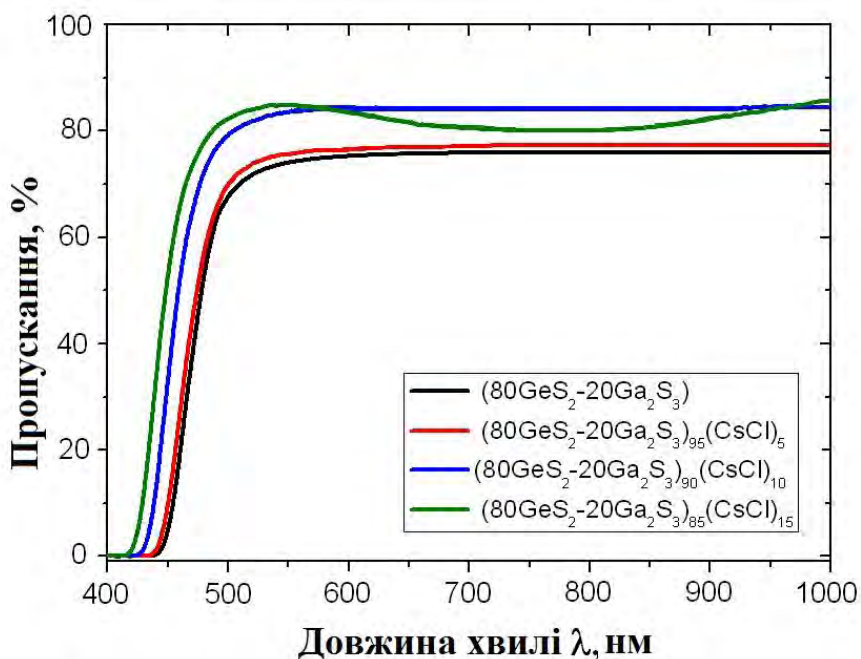


Рис. 4.23. Спектри оптичного пропускання

для зразків ХС  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$  на ділянці 400-1000 нм.

Щодо краю фундаментального оптичного поглинання, то він зсувається в короткохвильову область спектра при зростанні вмісту  $(\text{CsCl})_x$  від  $x = 5$  до  $x = 15$  (рис. 4.24). Іншими словами, збільшення вмісту хлористого цезію в базі склуватої матриці  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  супроводжується зсувом видимого пропускання [37,269].

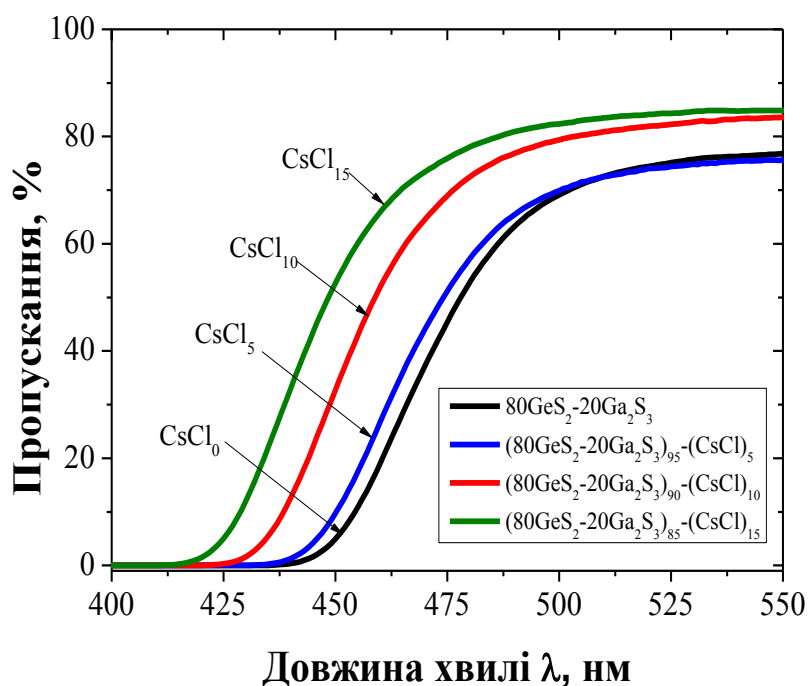


Рис. 4.24. Зсув краю фундаментального оптичного поглинання в зразках ХС  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$ .

Додавання галогенідів в склувату матрицю до 15 ваг. % приводить до зростання енергії забороненої зони від 2,64 еВ до 2,91 еВ. З структурної точки зору це означає, що при наявності CsCl в склуватій матриці не менше ніж 15 %, в структурі стекл формуються дисперговані тетраедри  $\text{GaS}_{4-x}\text{Cl}_x$  [37]. Так, середня кількість зв'язків Ga-S зменшується на користь середньої кількості зв'язків Ga-Cl. Як видно з рис. 4.23, для зразків ХС  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$  спостерігається «провал» оптичного пропускання на ділянці 600-950 нм. Як зазначалося вище, структура цих стекл є перенасичена CsCl і в них відбувається сорбція вологи, яка і призводить до досліджуваних трансформацій.

Спостережувані зміни для стекл  $(\text{CsCl})_{15}$  прослідковуються і на спектрах видимого-ІЧ пропускання (рис. 4.25). Гострий пік на довжині хвилі 4 мкм для базових стекл пов'язаний з S-H коливаннями, які значно затухають в зразках з вмістом CsCl. Піки на довжині хвилі 6,3 мкм відповідають  $\text{H}_2\text{O}$ , а довжина хвилі 6,7 мкм та 2,9 мкм відображає коливання O-H [26]. Інтенсивність цих смуг поглинання пов'язана із збільшенням води в CsCl, що підтверджує його гігроскопічність.

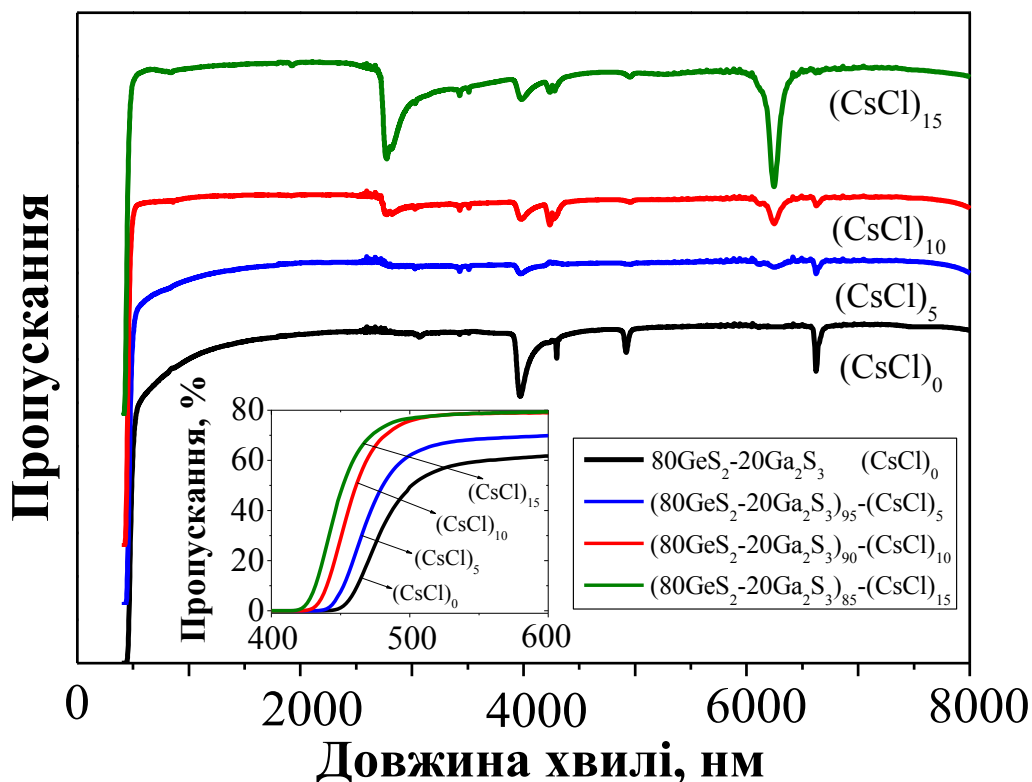


Рис. 4.25. Спектральні залежності оптичного пропускання ХС  $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$  у видимому та ІЧ діапазоні.

Таким чином, стекла  $80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3$ , модифіковані  $\text{CsCl}$ , характеризуються покращеними оптичними властивостями, які проявляються у збільшенні пропускання та зсуві краю фундаментального оптичного поглинання у видимий діапазон спектру.

Відомо, що ХС властиве природне фізичне старіння [272,274]. Для стабілізації властивостей стекол проводять додаткові після-технологічні впливи, зокрема опромінення  $\gamma$ -квантами. Для опромінення можуть використовуватись радіоактивні ізотопи хімічних елементів, які випромінюють моноенергетичні групи  $\gamma$ -квантів, а також прискорювачі електронів, які випромінюють  $\gamma$ -кванти з неперервним спектром при гальмуванні електронів в полі ядер.

В даній роботі як радіоактивне джерело використовувався радіоактивний ізотоп  $^{60}\text{Co}$ . Загалом  $\gamma$ -опромінення тривало  $\sim 2$  місяці, поглинута доза радіації становила  $\sim 0,8$  МГр. Після закінчення  $\gamma$ -опромінення зразки були піддані повторним дослідженням методом оптичної спектроскопії. Експериментально одержані

спектри оптичного пропускання опроміненого та неопроміненого базового скла  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  зображені на рис. 4.26.

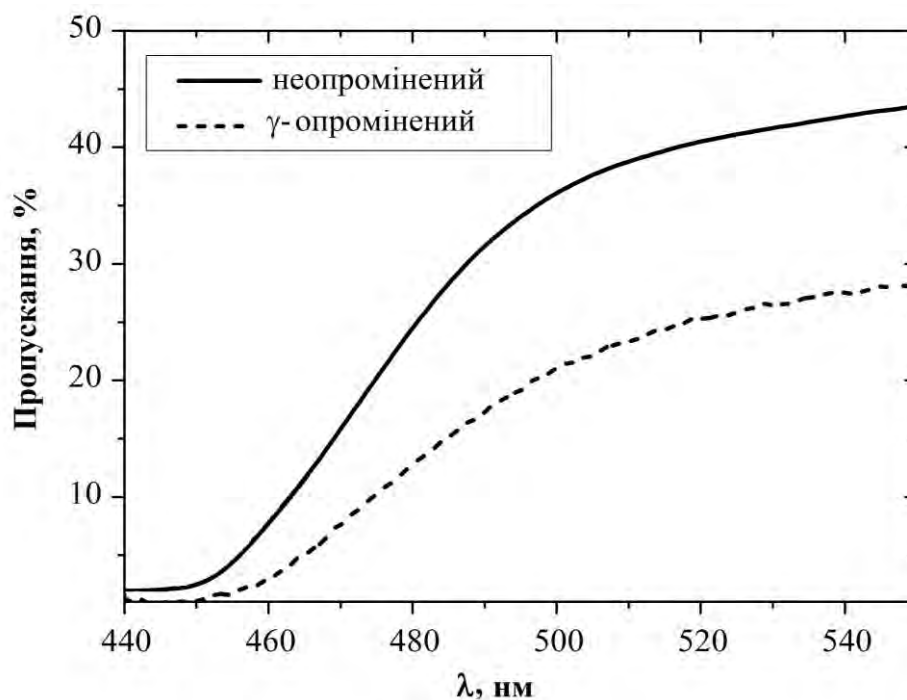


Рис. 4.26. Спектри пропускання вихідних та  $\gamma$ -опромінених зразків базового скла  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

Як видно з рис. 4.26, після  $\gamma$ -опромінення спостерігається незначний зсув краю фундаментального оптичного поглинання в довгохвильову область спектру та зниження пропускання від 54 % до 28 %. Це може свідчити про можливе додаткове формування дефектів після опромінення та очевидний ефект потемніння базового скла.

Таким чином, проведені дослідження вказують на можливість використання стекол Ge-Ga-S як радіаційно-стійких оптичних середовищ, в основному, у ІЧ області. Стекла є стабільними, оскільки,  $\gamma$ -опромінення практично не модифікує краю фундаментального оптичного поглинання.

#### 4.8. Висновки до розділу 4

1. Вивчено ефекти наноструктурування в германосульфідних стеклах Ge-Ga-S та наноструктурно-модифікованій халькогалогенідній скло-кераміці Ge-Ga-S-CsCl.

Методами РД та ДСК показано кристалізаційну здатність ХС системи Ge-Ga-S з різним вмістом Ge та Ga в склуватій матриці  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $82\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{S}_3$  та  $84\text{GeS}_2\text{-}16\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Показано наявність двох кристалізаційних піків в стеклах  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  та  $82\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{S}_3$ , які пов'язані з різними фазовими перетвореннями, або різними кристалізаційними механізмами.  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  кристалізується, в основному, в об'ємі скляної матриці, а  $\text{GeS}_2$  – на поверхні. Площа кристалізаційного піку зростає при збільшенні  $\text{GeS}_2$  в склуватій матриці при відсутності кристалізації  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

2. Методами позитронної анігіляційної спектроскопії вивчено закономірності організацію внутрішнього вільного об'єму в стеклах  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  внаслідок різного вмісту Ga.  $S\text{-}W$  залежності відображають аномальну тенденцію в кореляції швидкості захоплення позитронів дефектами та щільності стекол  $\kappa_d\text{-}\rho$ , за якого зменшення  $\rho$  супроводжується зниженням значення  $\kappa_d$  (при нормальній тенденції збільшення щільності матеріалу супроводжується зниженням швидкості захоплення позитронів). Показано, що в композиційних змінах халькогенідних стекол  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$  Ga-вмістка підсистема відіграє вирішальну роль в процесі захоплення позитронів, тоді як зміна щільності визначається підсистемою, пов'язаною з Ge.

3. Досліджено еволюцію вільного об'єму в стеклах та скло-кераміці Ge-Ga-S під впливом її модифікації різним вмістом CsCl. Результати, одержані методами ЧЖАП та ДРАЛ, свідчать про агломерацію внутрішніх нанооб'єктів пустоти в стеклах  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  внаслідок додавання CsCl, при незмінності їх природи, тоді як концентрація цих пустот є предметом найістотніших змін при зміні композиційного складу (проявляється в швидкості захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$ ). Така поведінка відповідає нормальній тенденції в зміні  $S\text{-}W$  параметрів, коли зміна сумарного вільного об'єму пасток, де захоплюються позитрони, супроводжується атомним ущільненням зразків. Нормальна тенденція в кореляції параметрів  $\kappa_d\text{-}\rho$  демонструє агломерацію пустот при додаванні CsCl в структуру стекол  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ . Для стекол  $(\text{CsCl})_{15}$  властива аномальна тенденція еволюції  $S\text{-}W$  параметрів, яка проявляється у відхиленні від лінійності при зменшенні щільності  $\rho$  та може бути пов'язана зі зміною дефектного середовища.

3.3 використанням алгоритму взаємозв'язаного  $x^3-x^2$  розкладу анігіляційних спектрів оцінено загальний вільний об'єм, сформований CsCl у склуватій матриці  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ . У випадку перенасичення стекел  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$  хлоридом цезію відбувається адсорбція вологи. Суцільна кристалізація стекел  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 10$  супроводжується зменшення об'єму пустот та їх фрагментації при десорбції вологи у зразках  $(\text{CsCl})_{15}$ .

4. Стекла  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ , модифіковані CsCl, покращують свою оптичні властивості завдяки збільшенню пропускання та зсуву краю фундаментального оптичного поглинання у видимий діапазон спектру. Показано, що після  $\gamma$ -опромінення в халькогенідно-халькогплогенідних стеклах спостерігається незначний зсув краю фундаментального оптичного поглинання в довгохвильову область спектру та зниження пропускання від 44 % до 28 %, що може свідчити про можливе додаткове формування дефектів після опромінення та очевидний ефект потемніння базового скла.

5. Досліджені ХС  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  та скло-кераміка  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ ,  $0 \leq x \leq 15$  можуть успішно використовуватися як оптичні радіаційно-стійкі сенсорні елементи та як компоненти складних кібер-фізичних систем.

## РОЗДІЛ 5

### НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ОБ'ЄМНОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ - $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ - $\text{MnCo}_2\text{O}_4$

Як зазначалося вище, напівпровідникова шпінельної кераміка з терморезисторними властивостями на основі оксидів перехідних металів Cu, Ni та Co вважається одним з перспективних матеріалів для сенсорів температури [283,284]. Роботи над одержанням такої кераміки були розпочаті Б.Т. Коломійцем, а згодом продовжені Й.Т. Шефтелем [285]. Цією школою здійснено комплексне дослідження фазового складу та електричних властивостей напівпровідників у потрійних оксидних системах Cu – Co– Mn, Cu – Ni – Mn та Ni – Co – Mn. Встановлена можливість формування в цих системах при відповідних режимах термічного синтезу фази змінного катіонного складу – твердих розчинів зі структурою кубічної шпінелі з широкими ділянками гомогенності, тощо.

Роботи над одержання та дослідженням оксиманганітної кераміки різного фазового складу проводяться тривалий час. Більшість з них зосереджувалася на проблемі функціональної стабільності та надійності кераміки [286,287]. Як зазначалося в роботах [288,289], для уникнення негативного впливу ефектів деградації в електрокераміці з терморезисторними властивостями, необхідно використовувати методи її хіміко-технологічної модифікації. Ці додаткові компоненти зменшують теплоактивовані процеси старіння. В результаті, хімічно-модифікована кераміка характеризується кращою стабільністю.

Дослідження також показали, що дисперсність вихідних компонентів, кількість додаткових фаз в одержаній кераміці, а також їх розподіл в об'ємі матеріалу залежить і від температурно-часових режимів її спікання та впливає на її внутрішнє наноструктурування [290,291]. Зокрема, зменшення вмісту додаткової фази NiO в кераміці неочікувано призводило до зниження процесів термічного старіння кераміки. Стабільність та надійність термочутливого матеріалу, одержаного з різних вихідних компонентів при оптимальних режимах спікання, залежить і від процесів внутрішнього вільно-об'ємного наноструктурування.



### 5.1. Наноструктурування кераміки $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ різної дисперсності

Термпературно-чутливу кераміку  $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  різної дисперсності («мікро» та «макро» модифіковану кераміку) одержували методом спікання при максимальній температурі 1100 °С з порошоків вихідних компонентів, просіяних через дрібне та груде сито [292-296].

Дослідження методом РД показали, що в обох випадках кераміка є однофазною, тобто містить лише основну фазу – кубічну шпінель (просторова група  $Fd\bar{3}m$ ), параметр комірки  $a$  становить 8,36504(19) Å та 8,36505(20) Å для «мікро» та «макро» кераміки  $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ , відповідно. Співставлені експериментальні та теоретичні рентгенівські дифрактограми для кристалічної фази кераміки  $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  «мікро» та «макро» модифікацій, одержані на автоматичному дифрактометрі HZG-4a (FeK $\alpha$ -випромінювання, крок 0,05°  $2\theta$ , 15,00 $\leq 2\theta\leq 140,00$ ), зображені на рис. 5.1 та 5.2.

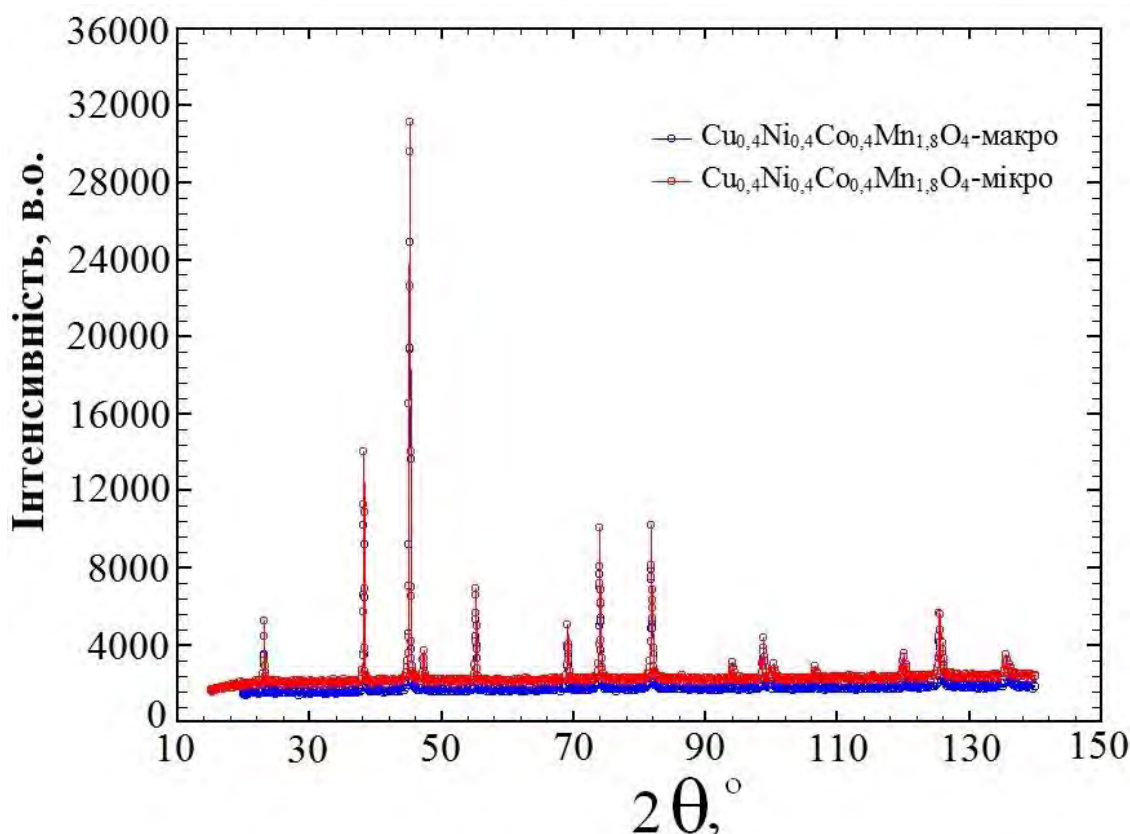


Рис. 5.1. Співставлення експериментальних рентгенівських профілів дифракційних картин для кристалічної фази кераміки складу  $\text{Cu}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  різної дисперсності («мікро» та «макро» модифікація).

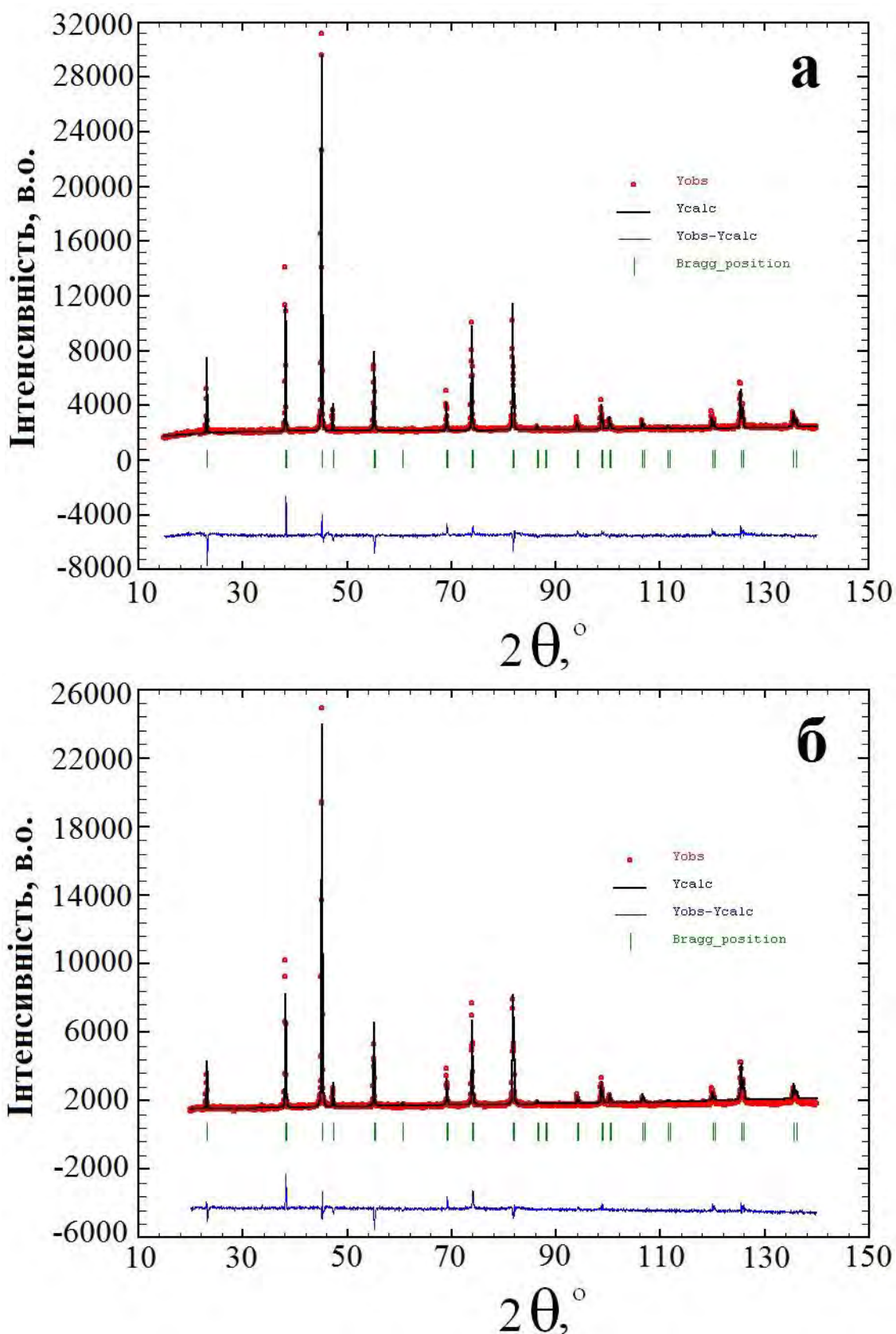


Рис. 5.2. Експериментальна (кільця), теоретична (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми для кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  «мікро» (а) та «макро» (б) модифікацій (ряд відміток рефлексів – основна фаза шпінелі).

Для одержання детальнішої інформації про мікроструктурні особливості кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  різної дисперсності проводилося дослідження методом СЕМ. Як видно з мікрофотографій сколів (рис. 5.3), температурно-чутлива кераміка різних модифікацій володіє розгалуженою структурою зерен, міжзеренних границь та пор.

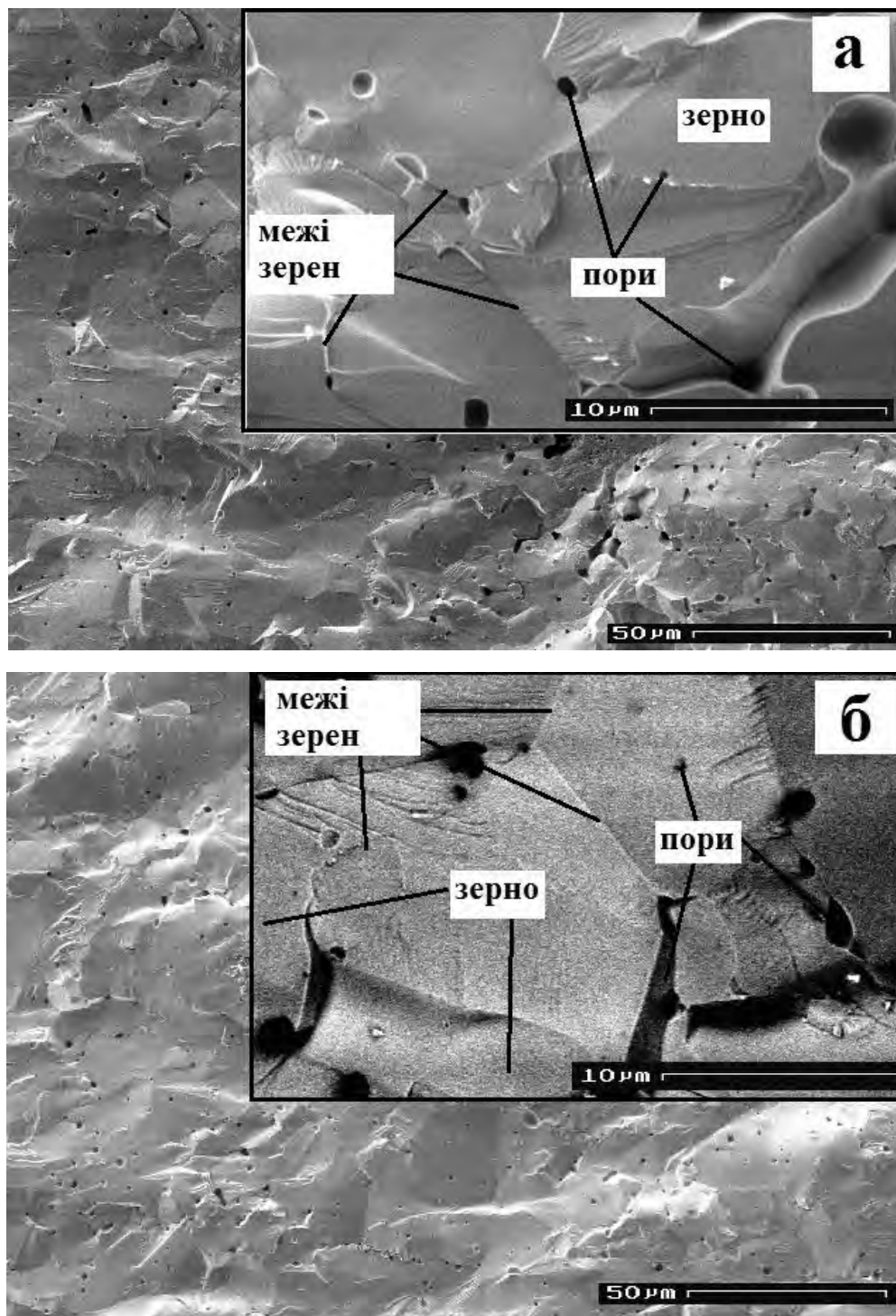


Рис. 5.3. СЕМ мікрофотографії досліджуваної температурно-чутливої кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  «макро» (а) та «мікро» (б) модифікацій.

Великі зерна розміром  $\sim 10$  мкм щільно прилягають один до одного та межують з порами сферичних форм. Як видно з рис. 5.3, різна модифікація кераміки відображається, в основному, в розмірі та формі пор. У «мікро» кераміці  $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  відбувається інтенсивніше зростання площі контакту між зернами, збільшується питома площа їх поверхні, зерна об'єднуються в агломерати. Чітко сформовані зерна з порівняно невеликими порами ( $\sim 1$  мкм) характерні для зразків «мікро» кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ , тоді як «макро» кераміка  $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  містить кристалічні зерна з порами, розмір яких досягає до  $\sim 10$  мкм [297]. Дослідження елементного складу зерна кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  вказує на його стехіометричність (рис. 5.4.) Однак основний вплив на процеси наноструктурування в матеріалі чинять як відкриті, так і закриті пори, сформовані шляхом модифікації на етапі спікання.

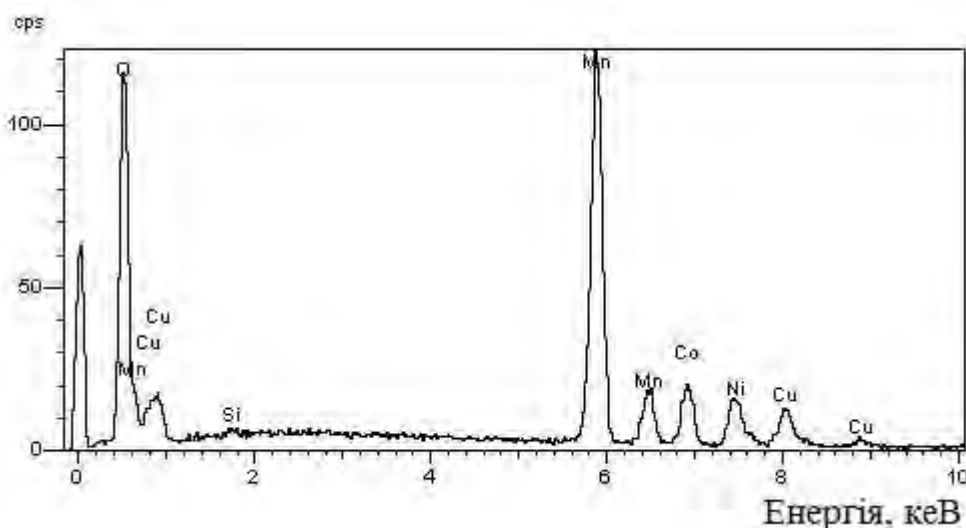


Рис. 5.4. Елементний склад зерна кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ .

Розподіл відкритих пор за розмірами для кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ -«макро» (а) та  $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ -«мікро» (б) зображений на рис. 5.5. Було встановлено, що для волого-чутливих керамічних матеріалів шпінельного типу властивий чітко сформований три-модальний розподіл за розмірами, який би містив достатню кількість великих так званих транспортних макропор, комунікаційних мезпор (або транспортних пор), а також нанопор, де відбуваються процеси капілярної конденсації (або нанопор перенесення заряду) [91]. Однак розподіл пор

за розмірами для температурно-чутливої кераміки характеризується дещо іншою формою. На відміну від волого-чутливої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , кераміка  $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  різної модифікації практично не містить транспортних макропори, наявність яких залежить від питомої поверхні вихідних порошків [298]. На ділянці, яка відповідає за комунікаційні пори, певна кількість мезопор присутня, однак без чіткого піку. Для досліджуваної «макро» кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  властивий лише один пік, який відповідає розміру нанопор  $\sim 2$  нм (рис. 5.5,а) та подвійний максимум для «мікро» кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  біля  $\sim 2,3$  та  $5,5$  нм (рис. 5.5,б).

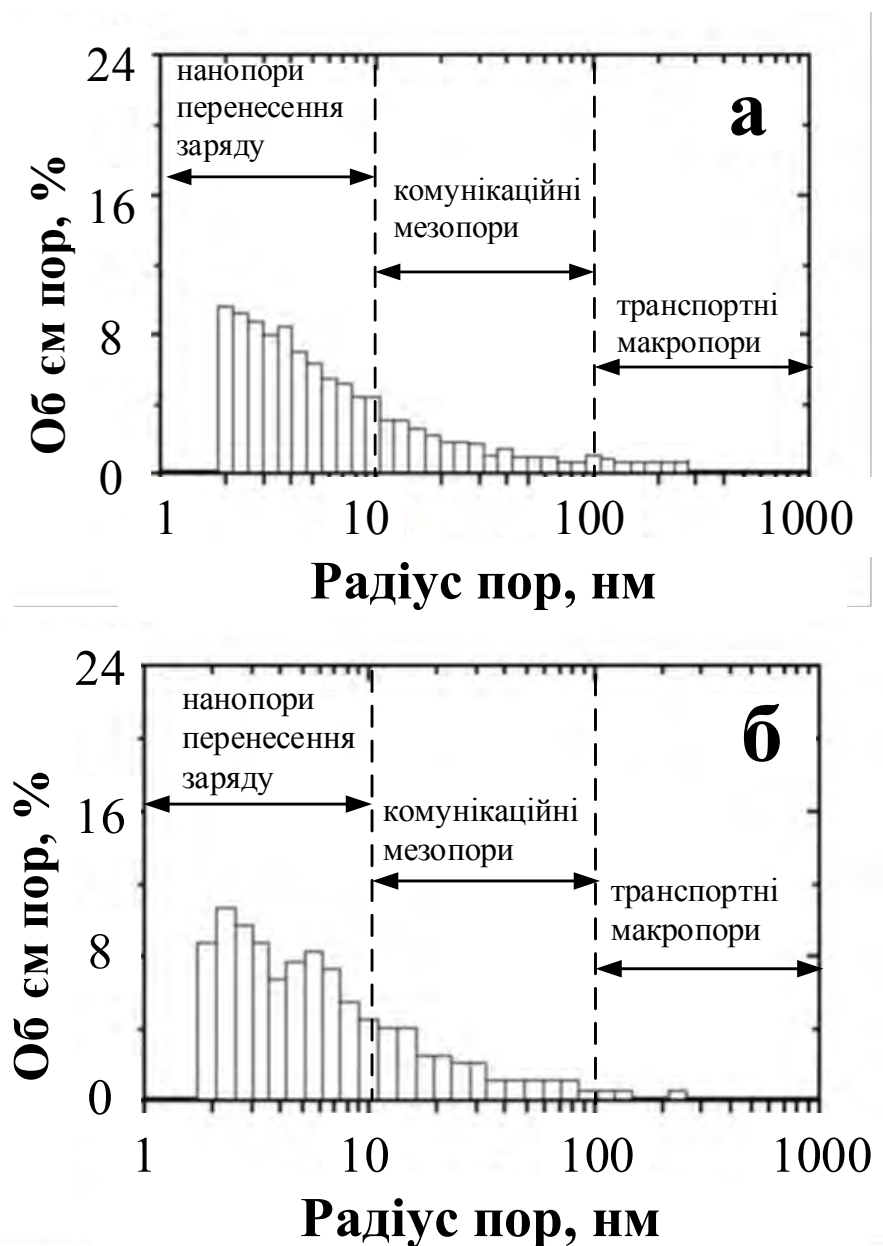


Рис. 5.4. Розподіл пор за розмірами для кераміки

$\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  «макро» (а) та  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  «мікро» (б) модифікацій.

Закономірності наноструктурування та розподілу вільного об'єму в матриці температурно-чутливої кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  різної дисперсності вивчалися методом ЧЖАП. Співставлені спектри часів життя позитронів для кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  «макро» та «мікро» модифікацій зображені на рис. 5.6.

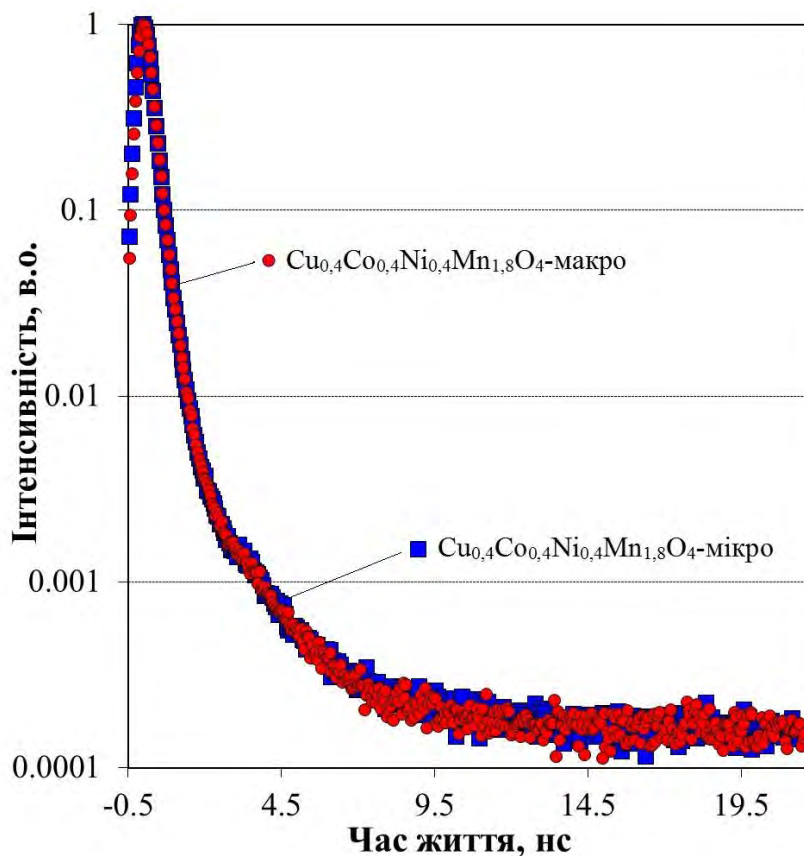


Рис. 5.6. Спектри часів життя позитронів для кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  «макро» та  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  «мікро» модифікацій.

Спектри характеризуються вузьким піком та ділянкою довгого плавного затухання кількості злічень (або інтенсивності) в часі. Як видно з рис. 5.6, спектри кераміки «макро» та «мікро» модифікацій практично повністю повторюють один одного, очевидно, що параметри припасування для них будуть мати подібні значення.

Для кращого розуміння можливих процесів наноструктурування в кераміці  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ , опрацювання спектрів ЧЖАП проводилося з допомогою



комп'ютерної програми LT при розділеному одно(х1)-, дво(х2)-, три(х3)- та чотири(х4)-компонентному розкладі спектрів. Особливості математичного опису спектрів детально описані в розділі 2. Одержані результати наведено табл. 5.1. Розклад на одну компоненту не відображає ймовірних процесів внутрішньо-об'ємного наноструктурування, х2-розклад в даному випадку є нетиповим, оскільки інтенсивність другої дефектної компоненти становить 1 %. Лише трикомпонентну процедуру можна в даному випадку використовувати для адекватного опису одержаних результатів, оскільки розклад на чотири компоненти – це спотворений трикомпонентний розклад, в якому час життя та інтенсивність четвертої компоненти відповідають значенням третьої компоненти при трикомпонентному розкладі, а вклади другої та третьої компонент не відображають фізичних процесів в матеріалі (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Параметри припасування, одержані шляхом х1-, х2-, х3- та х4-розкладу анігіляційних спектрів для кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  різної дисперсності

Зразок	[FIT-1]	$\tau_1$ , нс	$I_1$ , в.о.	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , в.о.	$\tau_3$ , нс	$I_3$ , в.о.	$\tau_4$ , нс	$I_4$ , в.о.
$\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ - «макро»	2,41	0,22	1, 0	-	-	-	-	-	-
	0,25	0,25	0,99	2,76	0,01	-	-	-	-
		0,21	<b>0,78</b>	<b>0,37</b>	<b>0,20</b>	<b>1,85</b>	<b>0,02</b>	-	-
	0,65	0,17	0,56	0,30	0,20	0,34	0,22	1,86	0,023
$\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ - «мікро»	1,15	0,24	1, 0	-	-	-	-	-	-
	0,15	0,24	0,99	2,87	0,01	-	-	-	-
		0,22	<b>0,77</b>	<b>0,38</b>	<b>0,21</b>	<b>1,83</b>	<b>0,02</b>	-	-
	0,78	0,25	0,88	0,39	0,04	0,48	0,06	1,84	0,022

Тому основна увага зосереджена на трикомпонентній процедурі математичного припасування. Параметри х3-розкладу спектрів ЧЖАП для кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  різної дисперсності, вклади компонент та параметри захоплення позитронів, одержані в рамках двостанової моделі захоплення позитронів дефектами наведено в табл. 5.2 та табл. 5.3.

Як зазначалося у працях [299,300], на відміну від ХС для яких перша компонента служить для збалансування, в шпінельних керамічних матеріалах ця короткотривала компонента спектру ПАС з часом життя  $\tau_1$  відображає мікроструктурні особливості кераміки. Відповідно до результатів, одержаних методом РД, кераміка  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  рідної дисперсності містить основну фазу шпінелі з параметром комірки  $\sim 8,365 \text{ \AA}$ . Час життя другої компоненти  $\tau_2$  відповідає вільно-об'ємним дефектам (або пасткам для захоплення позитронів) поблизу міжзеренних границь (вакансійним кластерам, агломератам, тощо). Отже, вклад першої компоненти ( $\tau_1, I_1$ ) в розклад спектру ЧЖАП буде частково визначатися розподілом середньої електронної щільності, яка відобразатиме структурну компактність досліджуваного матеріалу. Час життя другої дефектної компоненти  $\tau_2$  безпосередньо пов'язаний з розміром вільно-об'ємних включень (центрів захоплення позитронів), а інтенсивність цієї компоненти  $I_2$  пропорційна до кількості цих дефектів за умови того самого значення часу життя  $\tau_b$  [295,301]. Інтенсивність третьої компоненти ( $\tau_3, I_3$ ), яка відображає утворенню  $Ps$  в нанопорах становить 2 %. Незважаючи на мале значення  $I_3$ , виключити цю компонента без істотних втрат у вибраній процедурі приписування не можна. Подібну компоненту було виявлено в різних поруватих субстанціях різного структурного типу [297,300] та досліджуваних халькогенідних стеклах та скло-кераміці [233,277]. Найбільш ймовірно, ця компонента пов'язана з розпадом атомів  $o\text{-Ps}$  через процес "pick-off" анігіляції. Однак не можна виключати і інших каналів захоплення позитронів в спектрі ЧЖАП, зокрема, каналу розпаду  $p\text{-Ps}$  з характерним часом життя 0,125 нс.

Як видно з табл. 5.2, «мікро» та «макро» модифікації кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  не впливають на параметри приписування спектрів. Як наслідок, такі параметри захоплення позитронів дефектами як середній час життя позитронів  $\tau_{av.}$ , який відображає дефектне середовище, що переважає в матеріалі; час життя  $\tau_b$ , пов'язаний з анігіляцією позитронів у вільній від дефектів області матеріалу, швидкість захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$ , різниця  $(\tau_2 - \tau_b)$ , яка відображає середній розмір дефектів, де захоплюються позитрони, а також



відношення  $\tau_2/\tau_b$  (параметр, що відображає природу об'ємних дефектів) залишаються без змін. Очевидно, що нанопори та дефекти, які є пастками для позитронів, не суттєво модифікують спектри ЧЖАП кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ .

Таблиця 5.2

Параметри припасування та вклад компонент,  
одержані при хЗ-розкладі спектрів ЧЖАП для кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$   
«макро» та «мікро» модифікацій

Зразок	Параметри припасування						Вклад компонент		
	$\tau_1$ , нс	$I_1$ , в.о.	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , в.о.	$\tau_3$ , нс	$I_3$ , в.о.	$\tau_1 I_1$ , нс	$\tau_2 I_2$ , нс	$\tau_3 I_3$ , нс
$\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ - макро	0,21	0,78	0,37	0,20	1,85	0,02	0,16	0,07	0,04
$\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ - мікро	0,22	0,77	0,38	0,21	1,83	0,02	0,17	0,08	0,04

Як зазначалося вище та в роботах [300,302], в шпінельній кераміці короткотривала компонента часів життя позитронів (час життя  $\tau_1$  та інтенсивність  $I_1$ ) відображає основні мікроструктурні особливості шпінелі з характерними октаедричними та тетраедричними вакансіями, які є потенційними місцями захоплення позитронів. Для досліджуваної температурно-чутливої кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ , яка обмежена концентраційним трикутником  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ - $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ - $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , середні радіуси (чи об'єми) цих тетраедрів  $R_{tetra}$  та октаедрів  $R_{octa}$  можуть бути вибрані як основні параметри вільного об'єму основної матриці.

Відомо, що тетраедричні та октаедричні вакансійні положення в структурі шпінелі обчислюються через параметр ґратки  $a$  [209,292,304] за формулами (5.1) та (5.2):

$$R_{tetra} = \sqrt{3} \left( u - \frac{1}{4} \right) a - R_0, \quad (5.1)$$

$$R_{octa} = \left( \frac{5}{8} - u \right) a - R_0, \quad (5.2)$$

де  $R_0$  – радіус атома оксисену (1,32 Å),  $u$  – параметром оксисену.

Для оксидних шпінелей параметр кисню  $u$  слабо залежить від типу катіонів [209] і рівний 0,385. Радіус тетраедричних вакансійних положень, для кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ , обчислений за формулою (5.1), становить, 0,64 Å, а об'єм  $V_{tetra}$  (в сферичній апроксимації) рівний 1,10 Å<sup>3</sup>, радіус октаедричних – 0,69 Å,  $V_{octa}$  – вище 1,37 Å<sup>3</sup> (табл. 5.3).

Таблиця 5.3

Характеристики позитронної анігіляції для кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ , одержані в рамках двостанової моделі та параметри вільного об'єму

Зразок	Характеристики вільного об'єму			Параметри захоплення позитронів				
	$R_{octa}$ , Å	$R_{tetra}$ , Å	$R$ (модель Тао-Ельдруп), нм	$\tau_{av}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$K_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , нс	$\tau_2/\tau_b$
$\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ -макро	0,69	0,64	0,274	0,24	0,23	0,4	0,14	1,6
$\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ -мікро			0,272	0,25	0,24	0,4	0,14	1,6

Отже, захоплення позитронів тетраедричними та октаедричними вакансіями відображається в першій компоненті спектру ЧЖАП. Однак, як було відзначено в [292], позитрони в основному захоплюються октаедричними вакансіями, що свідчить з щільності розподілу заряду в частково інверсній структурі шпінелі. Обчислене співвідношення між вкладом першої компоненти розкладеного спектру ЧЖАП для кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  [300] та досліджуваної кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  становить 0,78, що є ближчим до співвідношення між об'ємами тетраедричних вакансій (0,76), ніж до октаедричних (0,68). Тому в кераміці  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  рідної дисперсності, на відміну від інших матеріалів, зокрема, нанокристалічних феритів [14], захоплення позитронів тетраедричними вакансіями домінує в першій компоненті спектру ЧЖАП, тоді як захоплення позитронів октаедричними вакансіями переважає в інверсній шпінельній структурі.

Додатковим підтвердженням захоплення позитронів октаедричними вакансіями свідчить той факт, що ці дефекти не можуть відігравати вирішальної ролі в другій компоненті спектру ЧЖАП, оскільки значення часу життя  $\tau_2$  є вищим, ніж при

анігіляцій лише в вільно-об'ємних октаедричних пустотах. Цей результат дозволяє припустити, що друга компонента анігіляційного спектру не може бути пов'язаною з захоплення позитронів моновакансіями (як тетраедричними, так і октаедричними), але лише з їх об'ємними агломератами, такими як вакансійні кластери та нанопустоти. Як правило, вони з'являється біля міжзеренних границь, де керамічний матеріал є дефектнішим. Характерний об'єм цих кластерів є вищим в кераміці з більш розгалуженою структурою пор. В місцях, де зерна кераміки межують з дрібними нанопорами, позитрони захоплюються ефективніше.

Зважаючи на описане вище, метод ЧЖАП в основному орієнтований на вивчення внутрішнього вільного простору в структурі матеріалу на субнанометровому рівні. Цей метод також ефективний у випадку формування  $Ps$  в матеріалі, оскільки енергетичні та геометричні характеристики цього електрон-позитронного стану є добре відомими. Як зазначалося в розділі 2, в невпорядкованих твердих тілах  $Ps$  зазвичай формується в двох станах:  $p$ - $Ps$  та  $o$ - $Ps$ , який локалізується в нанопорах.

Нещодавно, метод ЧЖАП почав використовуватися як альтернативна порозиметрична техніка для дослідження вільного об'єму у вигляді закритих і відкритих нанопустот в поруватих матеріалах, зокрема, полімерах та оксидних матеріалах [307,307]. Зазвичай, чисельний аналіз таких пор базується на аналізі часу життя  $o$ - $Ps$ . В нашому випадку, для кераміки  $Cu_{0,4}Co_{0,4}Ni_{0,4}Mn_{1,8}O_4$ , цей час відповідає часу життя третьої компоненти  $\tau_3$  ("pick-off"анігіляція  $o$ - $Ps$ ). Цей процес залежить від розміру пустот та дає додаткову важливу інформацію про структуру вільного простору в твердих тілах. Незважаючи на мале значення інтенсивності третьої компоненти  $I_3$  для кераміки  $Cu_{0,4}Co_{0,4}Ni_{0,4}Mn_{1,8}O_4$ , все ж можливо оцінити середній розмір нанопор за значенням часу життя  $o$ - $Ps$  для цієї кераміки. Беручи до уваги апроксимаційну сферичну форму вільного об'єму, час життя  $o$ - $Ps$  ( $\tau_{o-Ps}$ ) в оксидних матеріалах може бути пов'язаний з середнім радіусом нанопор ( $R$ ) та обчислюватися за напівемпіричною моделлю Тао-Ельдруса [308,309]:

$$\tau_{o-Ps} = \left[ 2 \left( 1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left( \frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right) + 0.007 \right]^{-1}, \quad (5.3)$$

де  $\Delta R$  – емпірично визначений параметр (в класичному випадку  $\Delta R \approx 0.1656$  нм), який описує ефективну товщину електронного шару, що відповідає за “pick-off” анігіляцію  $o$ - $Ps$  в пустотах.

В функціональній кераміці  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  є одна компонента, яка відображає час життя  $o$ - $Ps$  з інтенсивністю 2 %. Тому з використанням часу життя третьої компоненти  $\tau_3$  можна визначити середній розмір нанопор за моделлю Тао-Ельдрупа. Значенню часу життя  $\tau_{o-Ps}$ , яке становить  $\sim 1,8$  нс ( $\tau_3$  в табл. 5.3) відповідають нанопори з радіусом  $R$ , які центруються біля  $\sim 0,27$  нм. Цей результат доповнює дані, одержані з використанням Нг-порозиметрії. Слід відзначити, що порозиметричні методи чутливі лише до відкритих пор розміром більше 2 нм (для Нг-порозиметрії), які мають доступ до певного середовища, тоді як метод ЧЖАП можна використовувати як для вивчення відкритої, так і закритої поруватості в оксидних керамічних матеріалах від атомного розміру до декількох десятків нанометрів [224,300].

Підсумовуючи, слід зазначити, що для вивчення ефектів наноструктурування в температурно-чутливій функціональній кераміці різної дисперсності  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  на основі оксидів перехідних металів ефективним є використання комбінованих методів, зокрема СЕМ, традиційної порозиметрії та альтернативної техніки ЧЖАП. Адекватна методологія характеристики вільно-об’ємних дефектів та пустот в досліджуваній шпінелі може бути розвинена в рамках дво-станової моделі захоплення позитронів з незначним вкладом каналу розпаду атомів  $o$ - $Ps$ . Короткотривала компонента спектру ПАС відображає мікроструктурні особливості структури шпінелі з актаедричними та тетраедричними катіонним вакансіями. Об’ємні дефекти поблизу міжзеренних границь у вигляді агломератів пов’язані з другою компонентою з часом життя  $\sim 0,4$  нс. Час життя третьої компоненти відображає “pick-off” анігіляцію  $o$ - $Ps$  в нанопорах радіусом  $\sim 0,27$  нм, обчислений з використанням моделі Тао-Ельдрупа.

## 5.2. Структурні особливості ефектів монолітизації кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$

Ефективне наноструктурування температурно-чутливої функціональної кераміки на основі оксидів перехідних металів, обмеженої концентраційним трикутником  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ - $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ - $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , можливе не лише завдяки вибору вихідних компонентів різної дисперсності, але й хіміко-технологічній модифікації кераміки [292,294,298,310]. Крім цього, така оптимізація приводить до уникнення негативного впливу ефектів деградації. Так, додаткові компоненти, які формуються на ділянках меж зерен, зменшують термо-активаційні процеси старіння завдяки стабілізації катіонного розподілу в індивідуальних зернах кераміки. В результаті, хімічно модифікована та наноструктурована кераміка характеризується кращою стабільністю. Наступні дослідження зосереджені на вивченні еволюції внутрішнього вільного простору в кераміці  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  під дією процесів монолітизації її структури.

Дослідження проводились для чотирьох партій зразків температурно-чутливої шпінельної кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ , які відрізнялися температурно-часовими режимами одержання (табл. 5.4).

Таблиця 5.4

Температурно-часові режими одержання та термічної обробки кераміки



№ 1		№ 2		№ 3		№ 4	
T, oC	t, хв.	T, oC	t, хв.	T, oC	t, хв.	T, oC	t, хв.
600	350	600	350	600	350	600	350
1040	493	920	454	1200	545	1300	578
1040	673	920	934	1200	605	1300	638
850	1015	1200	1025	850	1235	850	908
25	1115	1200	1095	100	1295	25	1015
		920	1176	100	1350		
		25	1250				

Використані режими відповідають різній кількості термічної енергії, яка передавалася кераміці при спіканні (табл. 5.5). Числове значення цієї енергії визначене як площа під температурно-часовою кривою, розміщеною над горизонтальною лінією, яка відповідає температурі утворення однофазної шпінельної кераміки (рис. 5.7).

Таблиця 5.5

Термічна енергія, передана кераміці  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  при спіканні

Номер партії	Вміст фази NiO, %	Максимальна $T_c$ , °C	Термічно-передана енергія	
			°C · хв.	в.о.
№ 1	1	1040	175	1,0
№ 2	8	1200	255	1,5
№ 3	10	1200	465	2,7
№ 4	12	1300	465	2,7

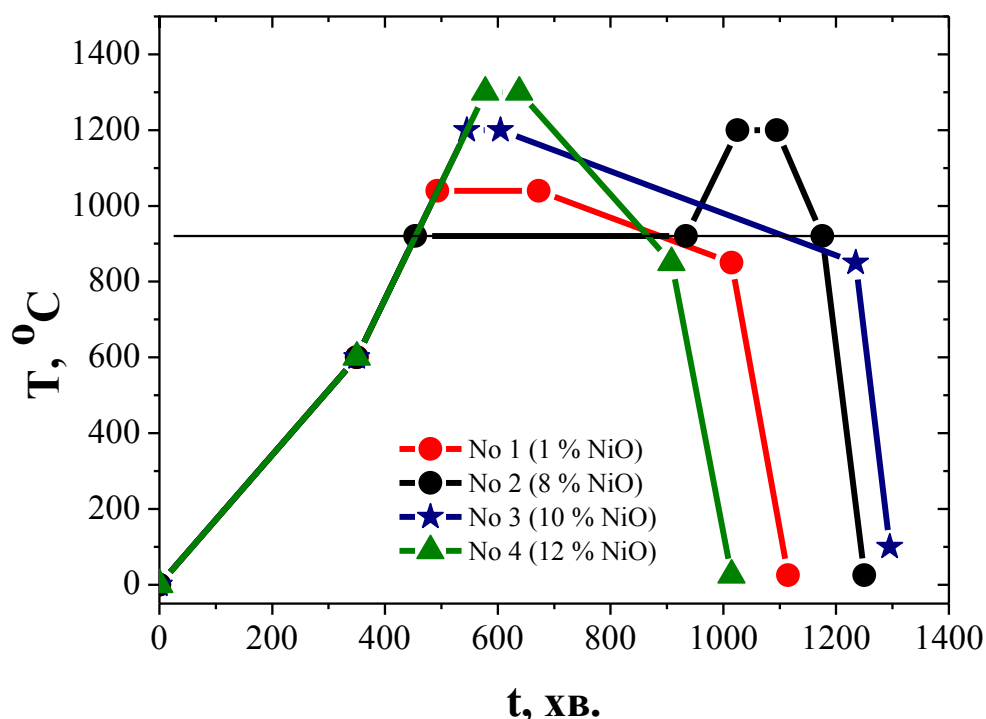


Рис. 5.7. Температурно-часова крива одержання кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  [295].

Як видно з табл. 5.5, керамічні зразки партії № 1 одержані при відносно низькій температурі 1040 °C та швидкості охолодження 33,3 °C/год. Кількість енергії,

переданої кераміці, становить  $175 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{хв}$ . Партія № 2 спікалася за цієї ж швидкості охолодження але вищої температури  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , кількість термічної енергії, переданої кераміці, становила  $255 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{хв}$ . Партія № 3 та партія № 4 спікалися при температурі  $1200$  та  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , відповідно, а кількість переданої енергії –  $465 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{хв}$ .

Як наслідок, одержанні при максимальних температурах спікання  $T_c$   $1040$ ,  $1200$  та  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  партії зразків температурно-чутливої кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  відрізнялися вмістом додаткової фази  $\text{NiO}$  (за даними рентгенівської дифрактометрії): партія № 1 –  $1 \%$   $\text{NiO}$ , партія № 2 –  $8 \%$   $\text{NiO}$ , партія № 3 –  $10 \%$   $\text{NiO}$ , партія № 4 –  $12 \%$   $\text{NiO}$ . При цьому відбувається слабке зростання параметра комірки основної шпінелі від  $8,38$  до  $8,41 \text{ \AA}$  без суттєвої зміни параметра комірки додаткової фази  $\text{NiO}$ , який залишається на рівні  $4,17\div 4,19 \text{ \AA}$  (незважаючи на зростання вмісту цієї фази від  $1$  до  $12 \%$ ). Параметр кисневого балансу не змінюється та залишається на рівні  $0,262\text{-}0,263$ . Також суттєво не змінюються вміст та структурні параметри (стала комірки) основної фази шпінельної та додаткової фази  $\text{NiO}$ , спричинені випробування за температури  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  впродовж  $500$  год.

За результатами мікроструктурних досліджень методом СЕМ, встановлено, що зразки партії № 1 та № 2 мають характерну зернисту структуру із розміром зерен  $1\text{-}3$  мкм та  $5\text{-}10$  мкм, відповідно (рис. 5.8). Тоді як в зразках партії № 3 структура замонолітнюється (видно лише поодинокі пори розміром  $1\text{-}3$  мкм). При збільшенні в кераміці вмісту фази  $\text{NiO}$  до  $12 \%$  (зразки партії № 4) її зернисто-поровата структура практично повністю відсутня. На поверхні прослідковується шар виділеної фази  $\text{NiO}$  товщиною  $\sim 10$  мкм.

Відповідно до результатів мікроструктурної досліджень методом рентгеноспектрального флуоресцентного мікроаналізу, в усіх зразках кераміки суттєво не змінюється вміст кисню в поверхневому шарі. Спостережуване зменшення  $\text{Mn}$  у всіх зразках кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  при одночасному збільшенні вмісту  $\text{Ni}$  можна пов'язати з виділенням додаткової фази  $\text{NiO}$  із зерен основної шпінельної фази (даний процес закономірно наростає при збільшенні фази  $\text{NiO}$ ).

Різний вміст додаткової фази NiO в кераміці  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  та виявлені процеси монолітизації її структури спричинили трансформацію внутрішнього вільного простору. Ефекти такого наноструктурування вивчалися методом ЧЖАП.

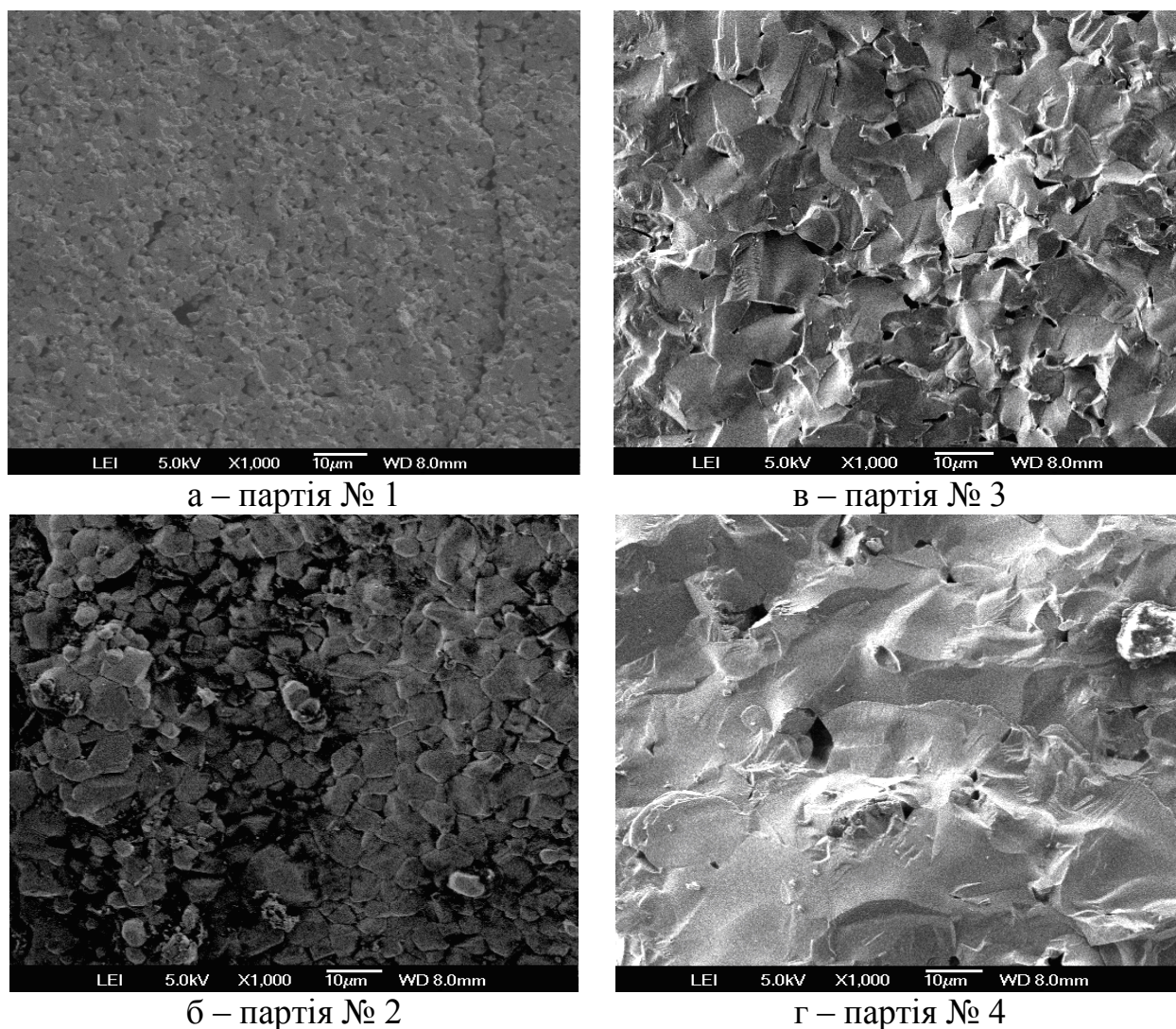


Рис. 5.8. Мікроструктурні особливості кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ , одержані за різних температурно-часових режимів.

### 5.3. Модифікація внутрішнього вільного простору в монолітизованій кераміці $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$

Як зазначалося вище, дослідження методом ЧЖАП проводилося з допомогою спектрометра ORTEC [292,310], використовуючи як джерело позитронів ізотоп  $^{22}\text{Na}$ , розміщений між двома зразками кераміки. Вимірювання здійснювали при температурі навколишнього середовища  $20\text{ }^\circ\text{C}$  та відносній вологості  $\sim 35\%$  [292].



Одержані спектри часів життя позитронів, опрацьовували двокомпонентною процедурою математичного припасування (x2-розкладу спектрів) з допомогою комп'ютерної програми LT [189]. Добре апробований на температурно-чутливій кераміці  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  різної дисперсності трикомпонентний розклад в даному випадку показав високе значення похибки. Отже, в результаті опрацюванні спектру кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ , були одержані числові значення часів життя позитронів ( $\tau_1$ , та  $\tau_2$ ), а також їх відповідні інтенсивності ( $I_1$ , та  $I_2$ ).

Вище та в роботах [292,300] було показано, що для кераміки зі структурою шпінелі перша компонента анігіляційного спектру відображає основні мікроструктурні особливості шпінельної фази, а друга компонента – захопленням позитронів об'ємними дефектами поблизу меж зерен з вмістом на них виділених додаткових фаз. У випадку температурно-чутливої кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  цією додатковою фазою є NiO. Інтенсивність першої компоненти анігіляційного спектру  $I_1$  відображає вміст основної шпінельної фази, тоді як інтенсивність другої компоненти  $I_2$  – вмісту фази NiO.

Характеристики позитронної анігіляції (параметри припасування, вклади компонент та параметри захоплення позитронів дефектами) для чотирьох партій зразків температурно-чутливої кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  подано в табл. 5.6.

Таблиця 5.6

## Характеристики позитронної анігіляції

для кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ 

партія	Параметри припасування				Вклад компонент		Параметри захоплення позитронів				
	$\tau_1$ , нс	$I_1$ , в.о.	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , в.о.	$\tau_{av.}^1$ , нс	$\tau_{av.}^2$ , нс	$\tau_{av.}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$K_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , нс	$\tau_2/\tau_b$
№ 1	0,19	0,82	0,38	0,18	0,16	0,07	0,23	0,21	0,48	0,17	1,8
№ 2	0,17	0,79	0,36	0,21	0,14	0,07	0,21	0,19	0,62	0,17	1,9
№ 3	0,20	0,86	0,37	0,14	0,17	0,05	0,22	0,21	0,34	0,16	1,7
№ 4	0,21	0,84	0,37	0,16	0,18	0,06	0,23	0,22	0,33	0,15	1,7

Часи життя  $\tau_1$  і  $\tau_2$  для зразків партії № 1 є типовими для манганітної кераміки  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ , і становлять 0,19 та 0,38 нс, відповідно. Роль додаткової фази (1 % NiO) в процесі захоплення позитронів найбільш адекватно відображає швидкість захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$ , яка становить  $0,48 \text{ нс}^{-1}$ .

Кераміка партії № 2 особлива тим, що одержана при 8-годинній витримці при температурі спікання монофазної кераміки ( $920 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Така кількість додаткової фази 8 % NiO (зосередженої в основному на міжзеренних границях) зумовлена процесами додаткового зниження температури спікання на завершальному етапі синтезу від  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  до нижчої температури з швидкістю  $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$ . Внаслідок такої процедури час життя першої компоненти  $\tau_1$  спадає до 0,17 нс, а інтенсивність другої компоненти  $I_2$  зростає при незначному збільшенні значення  $\tau_2$  (табл. 5.6). Такі зміни параметрів припасування відображаються в збільшенні швидкості захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$  до  $0,62 \text{ нс}^{-1}$ , тобто майже на 30 %.

При переході до зразків партії № 3 та № 4 суттєво зростає кількість енергії, термічно переданої кераміці при спіканні. Це приводить до активізації інтенсивних процесів монолітизації кераміки, що в свою чергу, псує ідеальність її шпінельної структури, оскільки додаткова фаза виділяється не тільки на межах зерен, але й на поверхні кераміки.

В зразках кераміки партії № 3 вміст додаткової фази NiO збільшується до 10 %, ідеальність шпінельної структури кераміки погіршується і, відповідно,  $\tau_1$  зростає до 0,20 нс, а швидкість захоплення позитронів знижується до  $0,34 \text{ нс}^{-1}$ . Збільшення виділення додаткової фази NiO від 10 до 12 % супроводжується наростанням монолітизації структури кераміки завдяки збільшенні кількості енергії, термічно переданої кераміці при спіканні (в основному при підвищенні  $T_c$  від  $1200$  до  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Ідеальність шпінельної структури кераміки погіршується (кераміка вже «перепечена») і, відповідно,  $\tau_1$  зростає від 0,20 до 0,21 нс, тоді як процес захоплення позитронів об'ємними дефектами практично не змінюється ( $\tau_2$  та  $\kappa_d$  залишаються без змін). Суттєвих змін в  $\tau_{av}$  та  $(\tau_2 - \tau_b)$  також не спостерігається, однак можна відмітити деякі закономірні зміни в  $\tau_2/\tau_b$ . Так, зокрема, зміна типу центрів захоплення

позитронів в процесі монолітизації кераміки при переході зразків партії № 2 до № 3 та від № 2 до № 4 добре ілюструється різким зниженням цього параметра від 1,9 до 1,7 (тобто на 10 %). Однак у всіх випадках природа центрів захоплення позитронів дефектами є однією і тією ж, а розмір об'ємних дефектів поблизу меж зерен, оцінений за різницею  $\tau_2 - \tau_b$ , відповідає одній-двом атомним вакансіям [154].

Основні параметри припасування другої дефектної компоненти ( $\tau_2$ ,  $I_2$ ) та швидкість захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$ , як основні параметри, які відображають еволюцію вільного простору та дефектоутворення шляхом виділення додаткової фази NiO у внутрішній структурі кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  зображені у вигляді графічних залежностей на рис. 5.9.

Таким чином, внутрішнє наноструктурування кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  еволюціонує в залежності від вмісту в матеріалі додаткової фази NiO та її вмісту на межі зерен. Так, зростання вмісту NiO від 1 % до 8 % на межах зерен призводить до зростання кількості дефектів (чи пустот), де захоплюються позитрони, при цьому їх розміри дещо зменшуються (відбувається фрагментація пустот). Швидкість захоплення позитронів при цьому суттєво зростає. При підвищенні вмісту NiO до 10 %, кількість пасток, де захоплюються позитронами та параметр  $\kappa_d$  суттєво зменшується. Такі зміни пов'язані з тим, що більшість додаткової фази NiO зосереджено вже не на границях зерен, а на поверхні кераміки. Зерна зростаються, формуючи монолітну структуру, при цьому зменшується і кількість меж зерен, де виділявся NiO. Подальше зростання додаткової фази до 12 % свідчить про насичення процесу дефектоутворення, при цьому значення параметрів захоплення позитронів залишається практично без змін.

Отже, з точки зору внутрішнього вільно-об'ємного наноструктурування щодо формування дефектів та пустот в кераміці  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ , оптимальною є партія зразків з вмістом фази NiO 10 %. Змінами швидкості захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$  найадекватніше описують еволюцію структури кераміки та ефекти її наноструктурування та монолітизації, що відповідають різній кількості термічної енергії, переданій кераміці при спіканні.

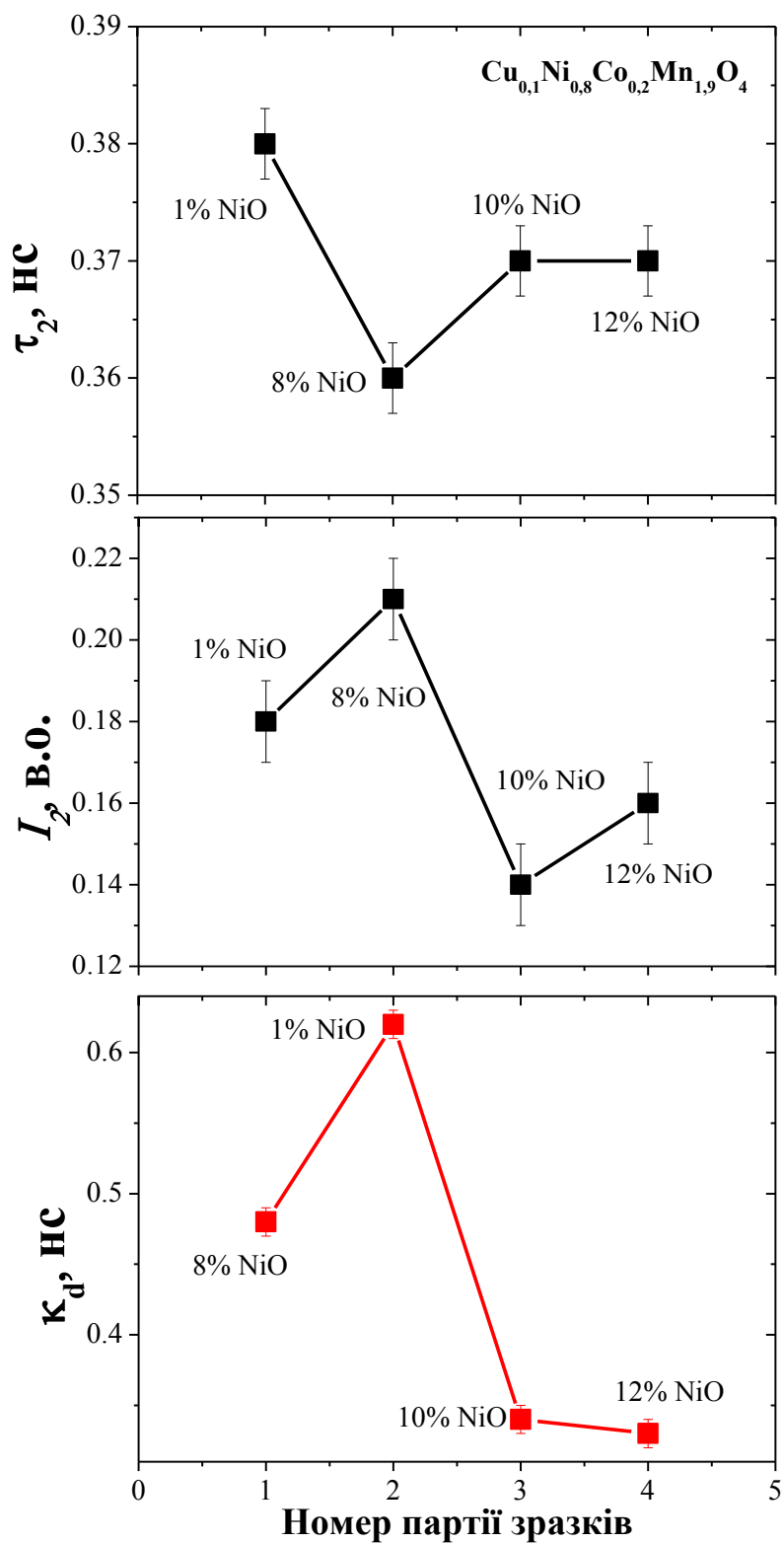


Рис. 5.9. Параметри дефектно-пов'язаної компоненти та швидкість захоплення позитронів дефектами для кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  з різним вмістом NiO.

Додатковим підтвердженням застосування методу ПАС для вивчення ефектів внутрішнього наноструктурування твердих тіл внаслідок виділення додаткових фаз чи додавання компонентів до вихідної матриці продемонстроване на прикладі інших представників –  $\text{CdI}_2$  та  $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$ . Для встановлення механізму формування нанопор, спричиненими додаванням  $\text{BiI}_3$  досліджені спектри ПАС розклалися на дві компоненти ( $\tau_1, I_1$ ) and ( $\tau_2, I_2$ ) [311] в рамках добре апробованої дво-станової моделі. Основна увага приділялася другій, дефектно-пов'язаній компоненті. Результати досліджень подано в табл. 5.7.

Таблиця 5.7.

Характеристики позитронної анігіляції для досліджуваних зразків  $\text{CdI}_2$  та  $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$

зразок	Параметри припасування				Параметри захоплення позитронів				
	$\tau_1$ , нс	$I_1$ , в.о.	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , в.о.	$\tau_{av}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$\kappa_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , нс	$\tau_2/\tau_b$
$\text{CdI}_2$	0,248 ±0,004	0,75 ±0,001	0,451 ±0,004	0,25 ±0,001	0,30	0,28	0,45	0,15	1,0
$\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$	0,267 ±0,005	0,82 ±0,001	0,481 ±0,004	0,18 ±0,001	0,31	0,29	0,30	0,19	1,6

Встановлено, що додавання  $\text{BiI}_3$  до чистого  $\text{CdI}_2$  спричиняє зростання часу життя другої компоненти  $\tau_2$ , при цьому інтенсивність  $I_2$  спадає, що свідчить про зменшення кількості нанопустот. Параметри захоплення позитронів, такі як  $\tau_{av}$  та  $\tau_b$  залишаються без змін, однак швидкість  $\kappa_d$  спадає від 0,45 нс<sup>-1</sup> до 0,30 нс<sup>-1</sup> (табл. 5.7). Такі зміни свідчать про те, що внутрішні вільно-об'ємні пустоти в  $\text{CdI}_2$  трансформуються у меншу кількість пустот більшого розміру після додавання  $\text{BiI}_3$ . Іншими словами, додавання  $\text{BiI}_3$  до кристалів  $\text{CdI}_2$  призводить до агломерації дрібних вільно-об'ємних включень та формуванню комплексів кластерів вакансій [311]. Однак, в обох випадках формується один і той самий тип центрів захоплення позитронів. Характеристичні значення різниці  $\tau_2 - \tau_b$  є співмірними та відповідають розміру 1-2 атомних вакансій [154].

Проведені дослідження дають додаткове підтвердження можливості застосування методу ПАС для вивчення процесів наноструктурування вільного простору в твердих тілах, незалежно від їх структурної організації.

#### 5.4. Вплив ефектів наноструктурування та монолітизації кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ на її термодеградаційні властивості

Відомо, що мірою стабільності електричних параметрів температурно-чутливих матеріалів є величина відносної зміни опору від часу деградаційних випробувань зразків в умовах підвищеної температури [142,143]. Очевидно, що монолітизація структури кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  та її наноструктурування впливають на стабільність матеріалу. Так, в зразках досліджуваної кераміки із найбільшим вмістом фази NiO (12 %) деградація може викликати міжфазові масообмінні процеси в сторону збільшення вмісту основної шпінельної фази. В таких зразках при деградації суттєвими стають термостимульовані структурні перетворення (перерозподіл заселеності тетраедрично-октаедричних порожнин в структурі шпінелі катіонами марганцю).

Для вивчення термостабільності отриманих зразків кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  з різним вмістом NiO проводилися деградаційні випробування в умовах довготривалої ізотермічної витримки зразків (500 год) при температурі 170 °С. Вимірювання номінального електричного опору  $R$  проводили при температурі 25 °С після послідовних етапів термоекспонування зразків впродовж 24, 72, 144, 288 та 500 год. Як контрольований параметр вибрано величину відносної зміни (дрейфу) електричного опору  $\Delta R/R_0$  ( $R_0$  – початкове значення електричного опору,  $\Delta R$  – абсолютна зміна електричного опору, викликана деградаційним тестом) [293,312]. Похибка вимірювань для  $\Delta R/R_0$  становила  $\pm 0,2$  %. Більші відхилення в деяких експериментальних точках зумовлені додатковими похибками при відтворенні деградаційного циклу (режим охолодження від температури деградаційного тесту до температури електричних вимірювань, вплив атмосфери та вологості, тощо). В загальному, похибка електричних вимірювань не перевищувала  $\pm 0,5$  %.

За результатами електрофізичної характеристики збільшення вмісту додаткової фази NiO в кераміці  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  суттєво не змінюється енергія активації електропровідності, залишаючись на рівні  $0,29 \div 0,30$  еВ. Температурна постійна  $B$ , становить 3350-3390 К, а питома електропровідність при 25 °С зростає від 0,17 до  $0,37 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  (табл. 5.8). Після термодеградаційних випробувань при температурі 170

°C впродовж 500 годин практично на цілий порядок зменшується відносна зміна питомої електропровідності в зразках кераміки з різним вмістом NiO (від 26,1 до 2,7 %) та опору при 25 °C (від 30 до 3,5 %). Відносна зміна температурної постійної  $B$  за оцінками при 25 та 85 °C практично на цілий порядок зменшується (від 4,2 до 0,3 %).

Таблиця 5.8

Електричні параметри кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$   
після термодеградаційних випробувань

партія	Провідність $\sigma$ (при 25 °C), $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	Енергія активації $E_a$ , еВ	$\frac{\Delta R}{R_0}$ , %
№ 1 (1 % NiO)	0,17	0,30	30,0
№ 2 (8 % NiO)	0,36	0,29	4,0
№ 3 (10 % NiO)	0,36	0,29	3,5
№ 4 (12 % NiO)	0,21	0,30	18,0

Аномальна поведінка характерна і для дрейфу електричного опору  $\Delta R/R_0$ , зумовленого відпалом при 170 °C. Найменшим значенням  $\Delta R/R_0 = 3,5$  % володіють зразки партії № 3 з вмістом NiO 10 %, одержані при 1200 оC, тоді як кераміка партії № 4, спечена при 1300 оC демонструє стрімке зростання  $\Delta R/R_0$  до 18 % (табл. 5.8).

З метою адекватного математичного опису цих термодеградаційних процесів у досліджуваній кераміці  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  з різним вмістом NiO проводилося моделювання релаксаційними функціями (РФ), детально описаними в роботах [312,313]. Числові значення параметрів припасування підбирались таким чином, щоб мінімізувати величину середнього квадратичного відхилення  $err$  (похибки) експериментально одержаних точок від вибраної релаксаційної функції, одержаної як розв'язок загального деградаційного рівняння [313]:

$$\frac{d\eta}{dt} = -\lambda\eta^{\alpha}t^{\beta} \quad (5.4)$$

де  $\lambda$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  та  $\lambda$  – постійні, що залежать від типу досліджуваного матеріалу.

Як було показано в [312], тип РФ визначається числовими значеннями параметрів  $\alpha$  і  $\beta$  в вихідному диференціальному рівнянні. В залежності від значень цих параметрів існує п'ять типових РФ, що задовільняють відповідні граничні умови [314,315]. Якщо  $\alpha=1$  і  $\beta=0$ , то кінетика деградації описується так званою мономолекулярною РФ-1 в вигляді простої експоненціальної залежності від часу  $t$  де,  $\tau=1/\lambda$ ,  $\lambda \neq 0$ ). Така поведінка характерна для термоіндукованих процесів, які визначаються одним більш або менш вираженим значенням активаційної енергії або постійної часу  $\tau$ . Інколи експериментально спостерігається кінетика деградації, зумовлена одночасним вкладом декількох елементарних деградаційних процесів, кожен з яких є експоненціальним. В цьому випадку сумарний деградаційний процес описується лінійною комбінацією окремих РФ.

Якщо деградація викликана рекомбінацією специфічних центрів у вигляді дефектних пар (наприклад, електронів та дірок, вакансій та міжвузельних включень, тощо), то спостережувана кінетика дрейфу контрольованого параметру визначається бімолекулярною РФ-2 ( $\eta(t) = \left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^{-1}$ , де  $\tau=1/\lambda$ ,  $\lambda \neq 0$ ), одержаною при  $\alpha=2$  і  $\beta=0$ .

Ці два вищевказані випадки відповідають деградаційним перетворенням, для яких швидкість зміни контрольованого параметра  $\frac{d\eta}{dt}$  не залежить від часу  $t$  ( $\beta=0$ ), а визначається виключно значенням  $\eta$ . В загальному, кінетика цієї категорії процесів відповідає РФ-3 – частково-узагальненій РФ ( $\eta(t) = \left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^{-\kappa}$ , де  $\tau=c/\lambda(\alpha-1)$ ,  $\kappa=1/(\alpha-1)$ ,  $\alpha \neq 1$ ,  $\lambda \neq 0$  при  $\alpha \neq 0$ ,  $\beta=0$ ). Необхідно відмітити, що ця РФ, містить додатковий параметр припасування (показник степені  $k$ ), який часто використовується для опису експериментальних часових залежностей після-радіаційних ефектів затухання в деяких оксидних стеклах, що включають декілька незалежних елементарних процесів деградації, котрі описуються простою бімолекулярною РФ-2.



Якщо швидкість зміни контрольованого параметра  $\frac{d\eta}{dt}$  в процесі деградації залежить від часу  $t$ , тобто параметр  $\beta \neq 0$ , то для опису такої кінетики використовується розширено-експоненціальна РФ-4 або ДеБаста-Джіларда чи Уіллямса-Уоттса ( $\eta(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\kappa\right)$ , де  $\tau = (1 + \beta)/\lambda$ ,  $\kappa = 1 + \beta$ ,  $\beta \neq 1$ ,  $\lambda \neq 0$ , при  $\alpha = 1$ ,  $\beta \neq 0$ ), та повністю узагальнена РФ-5 ( $\eta(t) = \left[\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^{-\kappa}\right]^{-r}$ , де  $\tau = [(1 + \beta)/\lambda(\alpha - 1)]^{1/(1 + \beta)}$ ,  $\kappa = 1 + \beta$ ,  $c = \text{Constant}$ ,  $r = 1/(\alpha - 1)$ ,  $\alpha \neq 1$ ,  $\beta \neq -1$ ,  $\lambda \neq 0$  при  $\alpha \neq 0$ ,  $\beta \neq 0$ ). РФ-4 описує кінетику механічної, структурної і електричної релаксації в твердотільних середовищах при умові, що сумарний процес не може бути розкладений на окремі експоненціальні складники, а характеризується неперервним (дисперсійним) розподілом складових [316]. Прийнято розрізняти дві групи кооперативних процесів, механізми яких відповідають РФ-4 [316,317]. Перша група включає моделі дифузійно-контрольованих реакцій, в яких використовується уявлення про дисперсійний транспорт в неупорядкованих середовищах, а друга – моделі ієрархічної динаміки релаксації, які включають декілька послідовних етапів.

Для моделювання процесів деградації в температурно-чутливій кераміці  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  та встановлення їх мікроструктурного механізму було розроблено пакет програм (Origin), який дозволяє отримати найоптимальніші РФ з в послідовності зменшення кількості параметрів припасування. Результати моделювання деградаційної кінетики досліджуваної кераміки з використанням п'яти РФ зображено на рис. 5.10-5.14. Відомо, що розширено-експоненціальна РФ-4 є найбільш оптимальною при описі релаксаційної кінетики в таких структурно неупорядкованих тілах як кераміка. З табл. 5.9. видно, що найменше середньоквадратичне відхилення між теоретичними точками та експериментальною кривою (мінімальне значення похибки *err*) одержане саме при використанні РФ-4 в порівнянні з іншими РФ. Моделювання кінетики деградації з використанням частково-узагальненої РФ-3 також дає непогане значення *err*. Однак дана функція не

є оптимальною з точки зору кількості параметрів припасування. Виділення додаткової фази NiO в кераміці  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  підвищує дисперсність системи, сприяючи додатковому наноструктуруванню внутрішніх порожнин, тоді як монолітизація її структури призводить до протилежних ефектів. В результаті, зразки кераміки партії № 3 демонструють кращу придатність до моделювання деградаційних процесів з використанням РФ-4 завдяки покращенню ефективності припасування експериментально спостережуваної кінетики деградації.

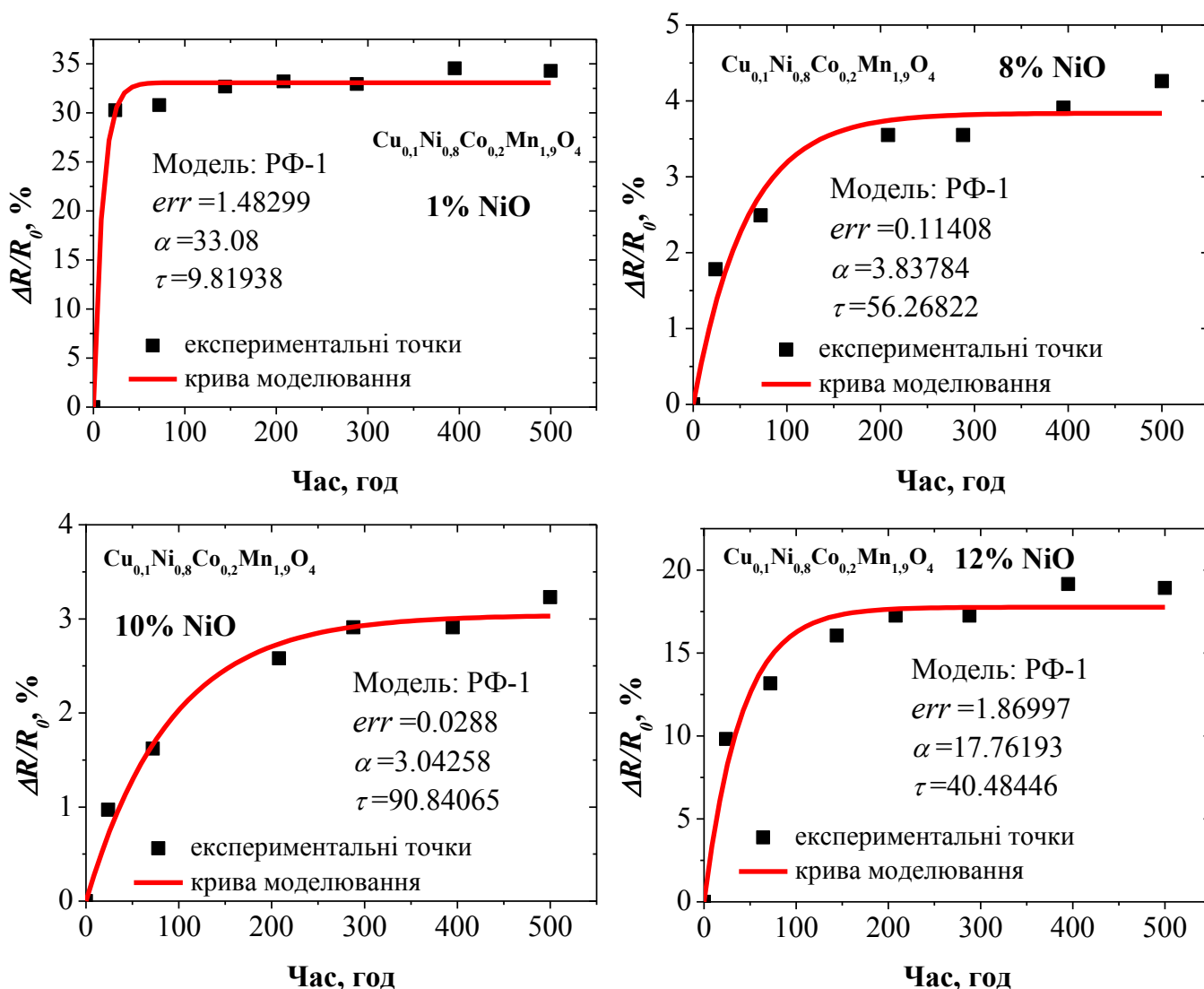


Рис. 5.10. Термоіндукований (170 °С) дрейф електричного опору ( $\Delta R/R_0$ ) в кераміці  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  з різним вмістом NiO, описаний РФ-1.

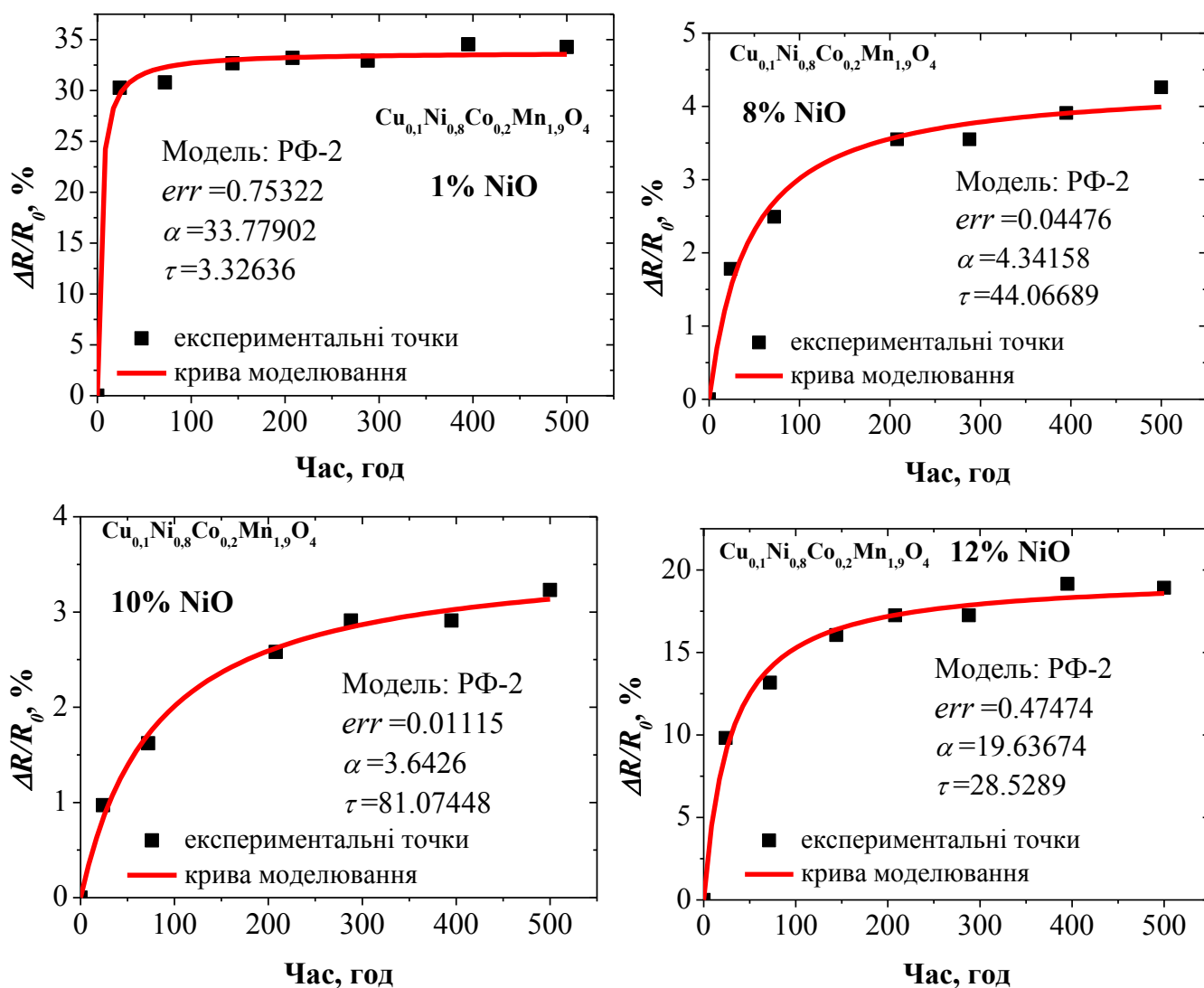


Рис. 5.11. Термоіндукований (170 °C) дрейф електричного опору ( $\Delta R/R_0$ ) в кераміці  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  з різним вмістом NiO, описаний PΦ-2.

Таблиця 5.9

Значення середнього квадратичного відхилення  $err$ , одержане при моделюванні кінетики деградації PΦ для кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  з різним вмістом NiO

партия	$err$				
	PΦ-1	PΦ-2	PΦ-3	<b>PΦ-4</b>	PΦ-5
№ 1 (1 % NiO)	1,4830	0,7532	0,3542	<b>0,3473</b>	0,4998
№ 2 (8 % NiO)	0,1141	0,0448	0,0151	<b>0,0175</b>	0,0259
№ 3 (10 % NiO)	0,0288	0,0112	0,0098	<b>0,0105</b>	0,0162
№ 4 (12 % NiO)	1,8700	0,4747	0,2094	<b>0,2324</b>	0,3287

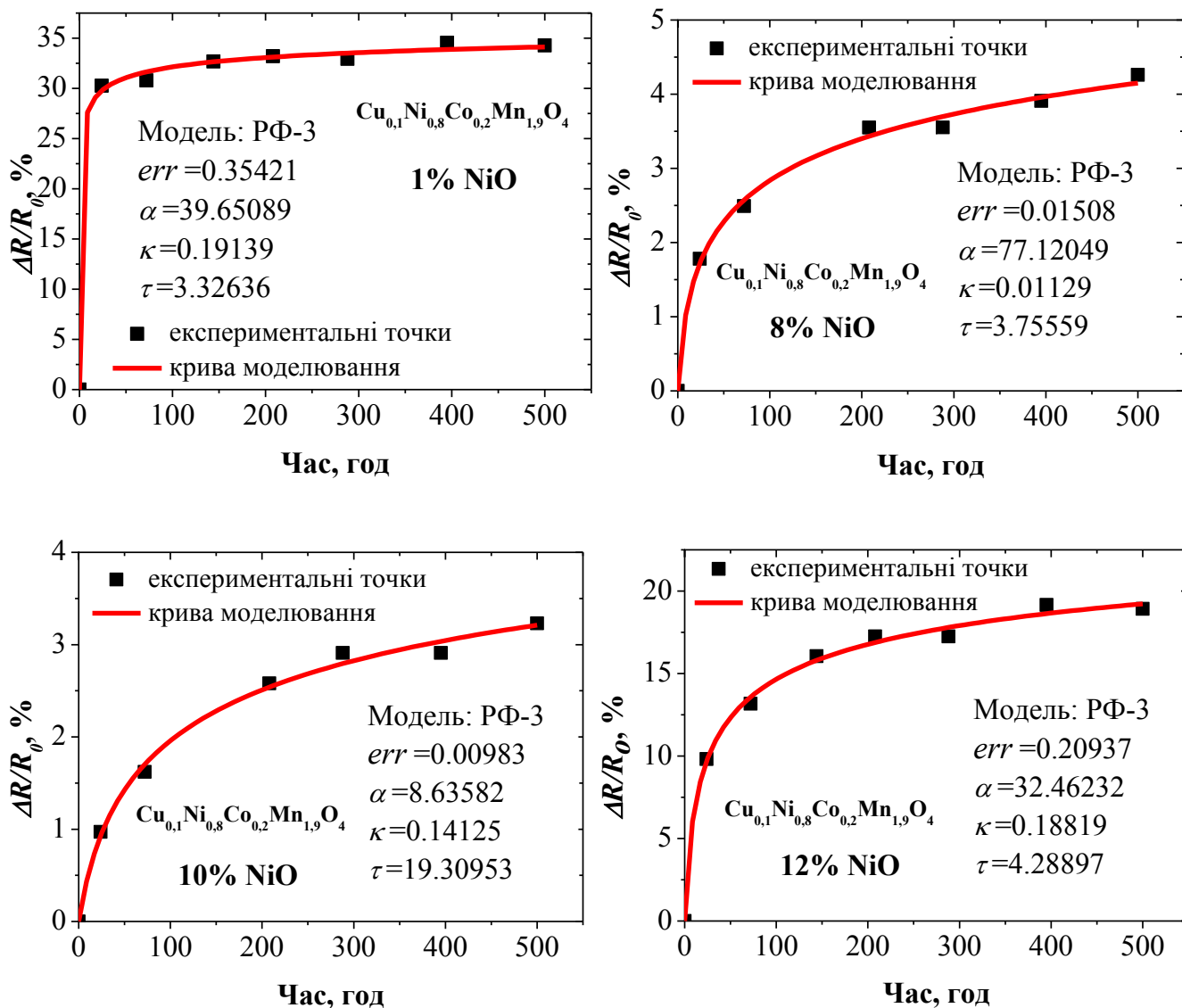


Рис. 5.12. Термоіндукований (170 °С) дрейф електричного опору ( $\Delta R/R_0$ ) в кераміці  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  з різним вмістом NiO, описаний РФ-3.

Щодо параметрів припасування РФ-4 для різних партій зразків кераміки, то при збільшенні них вмісту фази NiO від 1 % до 8 % зростає показник неекспоненційності  $\kappa$  від 0,10 до 0,39, а часова постійна  $\tau$  – від аномально низького значення 5,1 год. (характерного для кераміки з найнижчим вмістом фази NiO) до аномально високого значення 441,4 год (табл. 5.10). Подальше збільшення виділеної

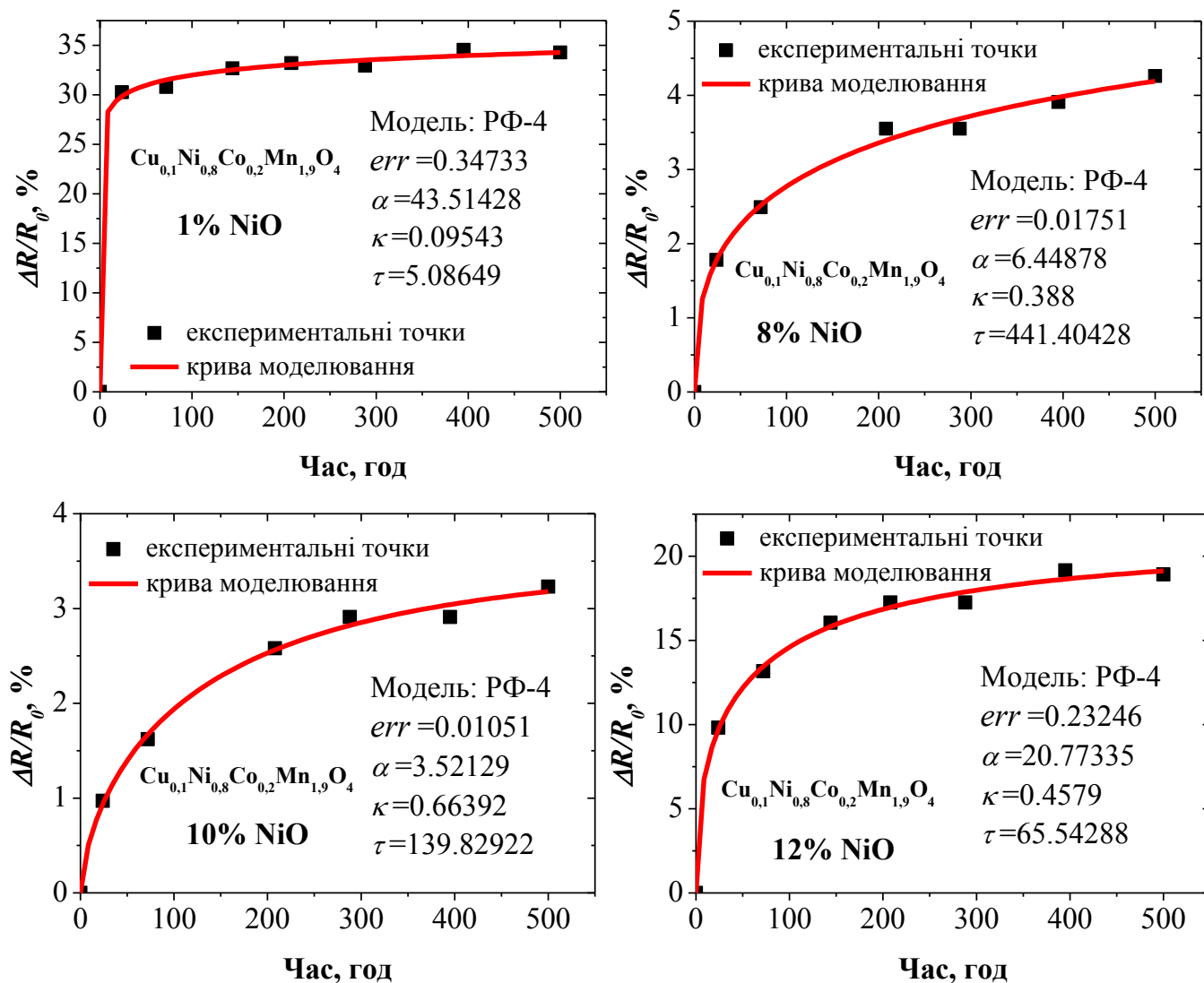


Рис. 5.13. Термоіндукований (170 °С) дрейф електричного опору ( $\Delta R/R_0$ ) в кераміці  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  з різним вмістом NiO, описаний РФ-4.

Таблиця 5.10

#### Параметри припасування РФ-4

для кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  з різним вмістом NiO

партія	$err$	$a$	$\kappa$	$\tau$
№ 1 (1 % NiO)	0,3473	43,514	~ 0,10	~ 5,1
№ 2 (8 % NiO)	0,0175	6,449	~ 0,39	~ 441,4
№ 3 (10 % NiO)	0,0105	3,521	~ 0,66	~ 139,8
№ 4 (12 % NiO)	0,2324	20,773	~ 0,46	~ 65,5

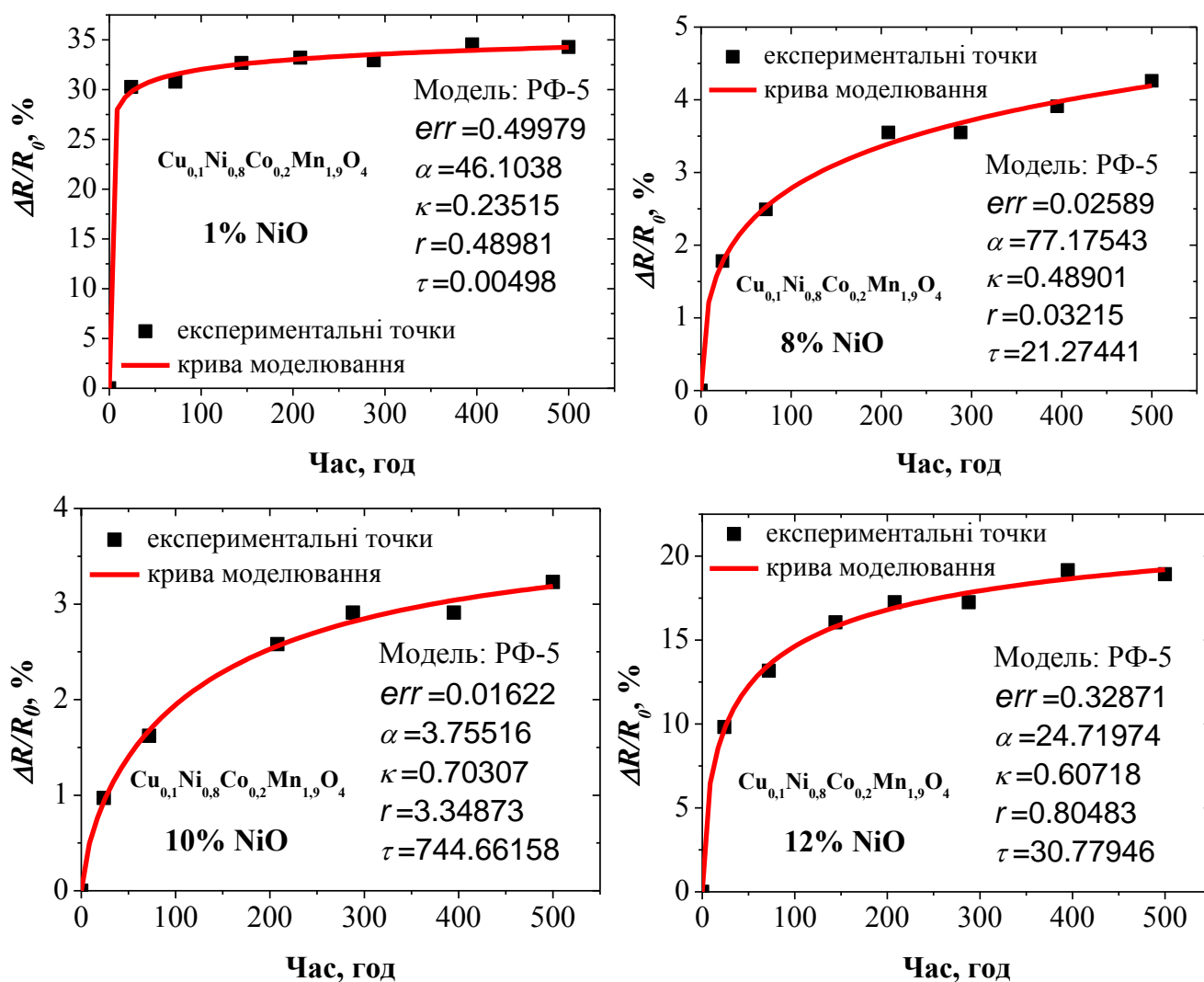


Рис. 5.14. Термоіндукований (170 °C) дрейф електричного опору ( $\Delta R/R_0$ ) в кераміці  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  з різним вмістом NiO, описаний PΦ-5.

фази NiO до 10 % приводить до збільшення параметра  $\kappa$  до 0,66, а часової постійної  $\tau$  спадає до 139,8 год внаслідок замонолітнення кераміки партії № 3. При максимальному вмісті NiO 12 % значення показника неекспоненціальності  $\kappa$  знижується до 0,46, а сталої  $\tau$  – до 65,5 год, бо, незважаючи на збільшення вмісту додаткової фази, відбувається повна монолітизація кераміки [292-298,310,318,319].

Таким чином, завдяки наноструктуруванню кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  шляхом контрольованого виділення додаткових фаз та внутрішньої монолітизації вдається одержати температурно-чутливий матеріал з покращеною функціональною для сенсорних застосувань.

## 5.5 Висновки до розділу 5

1. При вивченні ефектів наноструктурування в температурно-чутливій функціональній кераміці різної дисперсності  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  на основі оксидів перехідних металів встановлено, що еволюція вільно-об'ємних дефектів та пустот може бути описана в рамках дво-станової моделі. Короткотривала компонента спектру ЧЖАП відображає мікроструктурні особливості структури шпінелі з актаедричними та тетраедричними катіонним вакансіями. Об'ємні дефекти поблизу міжзеренних границь у вигляді агломератів пов'язані з другою компонентою з часом життя  $\sim 0,4$  нс. Час життя третьої компоненти відображає "pick-off" анігіляцію  $o$ - $Ps$  в нанопорах радіусом  $\sim 0,27$  нм, обчислений з використанням моделі Тао-Ельдруса.

2. Вивчено ефекти трансформації внутрішнього вільного простору, спричинені процесами монолітизації в кераміці  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ . Показано, що в рамках  $x_2$ -розкладу анігіляційного спектру інтенсивності першої  $I_1$  та другої  $I_2$  компонент корелюють з вмістом основної шпінельної та додаткової фази  $\text{NiO}$  поблизу міжзеренних границь, відповідно. Зміни швидкості захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$  найадекватніше описують еволюцію структури кераміки та ефекти її монолітизації, що відповідають різній кількості термічної енергії, переданій кераміці при спіканні. Виділена на міжзеренних границях додаткова фаза  $\text{NiO}$  спричиняє фрагментацію об'єктів нанопустоти з їх подальшою агломерацією.

3. Досліджено термоіндуковані деградаційні процеси в температурно-чутливій кераміці  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  з різним вмістом  $\text{NiO}$ . В результаті проведеного моделювання показано, що термоіндукований ( $170$  °C) дрейф електричного опору ( $\Delta R/R_0$ ) описується наростаючою експоненціальною кінетикою з допомогою релаксаційної функції ДеБаста-Джіларда. Можливість стабілізації параметрів температурно-чутливої кераміки робить її придатною для сенсорних застосувань.

4. Додатковим підтвердженням універсальності застосування методу ЧЖАП для вивчення трансформацій внутрішнього вільного простору в твердих тілах є дослідження, проведені для  $\text{CdI}_2$  з додаванням  $\text{BiI}_3$ . Показано, що вміст  $\text{BiI}_3$  в  $\text{CdI}_2$  приводить до агломерації вільно-об'ємних включень та формуванню комплексів кластерів вакансій.

## РОЗДІЛ 6

### ЕФЕКТИ НАНОСТРУКТУРУВАННЯ

#### В МОДИФІКОВАНІЙ ПОРУВАТІЙ КЕРАМІЦІ $MgO-Al_2O_3$

Відомо, що серед знаної кількості поруватих матеріалів, які використовуються для сенсорів вологості [74,76-78], шпінельна кераміка є однією з найкращих [320]. Функціональна кераміка, зокрема  $MgO-Al_2O_3$ , є термічно та хімічно стабільнішою в порівнянні з іншими видами поруватих матеріалів з коротким часом спрацювання на зміни вологості. Крім цього, матеріали активних елементів сенсорів вологості на основі кераміки не потребують додаткових процесів після-технологічної оптимізації.

Як зазначалося раніше та в роботах [302,322], функціональність таких матеріалів визначається мікроструктурою їх зерен, міжзеренних границь та пор [90,321]. Ці елементи, в основному, залежать від особливостей спікання кераміки та суттєво впливають на її наноструктурування [128]. Крім цього, експлуатаційні електричні властивості вологочувливих елементів залежать від сорбційних процесів та достатньої кількості нанопор в матеріалі [324]. Тому важливим є вивчення процесів наноструктурування поруватих матеріалів з розгалуженою мікроструктурою, великою площею питомої поверхні, розвиненою відкритою поруватістю та оптимальним розподілом пор за розмірами [325,326]. Саме пустотні включення в такого класу керамічних матеріалах, одержаних за різним умов спікання, суттєво впливають на їх експлуатаційні властивості та потребують детального вивчення.

Попередньо, в роботах [302,322] вивчалися ефекти впливу площі питомої поверхні порошкових матеріалів  $MgO$  та  $Al_2O_3$  на структурні властивості кераміки  $MgAl_2O_4$ , одержаної при 1100-1400 °C. Було показано, що утворення основної фази кераміки суттєво інтенсифікується при збільшенні температури спікання кераміки та залежить від тривалості синтезу. Також температура спікання впливає на формування пустотної структури матеріалу. Однак використання як вихідних компонентів порошків  $MgO$  та  $Al_2O_3$  вимагало певної хіміко-технологічної оптимізації, зокрема, використанням нових компонентів  $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$  та



$\text{Al}_2\text{O}_3$ . Така модифікація кераміки спричинила трансформацію її внутрішнього вільного простору, що потребує додаткового комплексного вивчення.

Як зазначалося вище, традиційно, мікроструктурні особливості матеріалів досліджуються з використанням РД, електронної мікроскопії, порозиметричного обладнання, тощо [327-329]. Однак методи Hg- та  $\text{N}_2$ -порозиметрії обмежені у використанні, оскільки дають інформацію про відкриті пори радіусом  $>5$  та  $>2$  нм, відповідно [330,331]. Відомо, що фізичні процеси в кераміці залежать не тільки від кількості та характеру великих відкритих пор, але і від нанопор та вільно-об'ємних вакансій, вакансійних кластерів, дефектів, тощо [332,333]. Тому для одержання більшої інформації про ці структурні неоднорідності та їх вплив на властивості кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , резонно також використати додаткові методи структурної характеристики, які б дозволяли вивчати пори та об'ємні включення на нанорозмірному рівні. В цьому випадку метод ПАС у варіанті ЧЖАП знову ж таки є найкращим інструментом для дослідження об'ємних дефектів в керамічних твердих тілах та вільного простору в них [153,167,334].

### **6.1. Мікроструктурні особливості формування внутрішніх пор кераміки при оптимізації її фізико-технологічних параметрів**

Для одержання технологічно модифікованої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  використовували традиційну керамічну технологію. Вихідні компоненти –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з питомою поверхнею  $67 \pm 2$  м<sup>2</sup>/г та  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  з питомою поверхнею  $12,8 \pm 2$  м<sup>2</sup>/г бралися в еквімолярному співвідношенні 1:1 (розрахунок хімічного складу проводився на основі фазової діаграми [300,335]), змішувалися та перемелювалися в кульовому планетарному млині САНД-1 в середовищі ацетону при швидкості обертання барабанів 138–140 об/хв. упродовж 96 год. Одержана шихта просушувалася у випарювальних чашках впродовж 2 год. Приготування прес-порошку здійснювалося в декілька етапів. Спочатку порошок просіювався через грубе капронове сито, після цього вводився пластифікатор (5-процентний розчин полівінілового спирту в дистильованій воді). Одержана суміш просушувалася при температурі  $120 \pm 5$  °С упродовж 2 год. Після цього порошок знову просіювався

почергово через грубе та дрібне капронове сито (середній розмір комірки сита  $\sim 76$  мкм). Керамічні заготовки пресувалися з використанням преса ПГ-10 під тиском 166,4 МПа в таблетки діаметром 15 мм та товщиною 1 мм. Окрім зміни вихідних складників, додаткова модифікація проводилася шляхом ізотермічного спікання при температурі  $T_c$  1200 °С, 1300 °С та 1400 °С впродовж 2 год [229,300,335-338]. Для вивчення електрофізичних властивостей кераміки додатково формувалися електричні контакти методом трафаретного друку на поверхню Ru-місткої провідникової пасти. Pt-дротини завдовжки 2–3 мм фіксувалися до просушених шарів цієї пасти. Ru паста впікалась при нагріванні від кімнатної температури до 850 °С впродовж 22 хв., після чого зразки кераміки витримували за 850 °С впродовж 10 хв. та охолоджували [300,335].

Фазовий склад досліджуваної кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вивчався з допомогою РД. На відміну від раніше досліджуваної кераміки MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, одержаної при 1200 °С, яка містила три фази [188], волого-чутлива кераміка MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, спечена при цій же температурі 1200 °С, містить рефлекси двох фаз, де поряд з основною фазою MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (просторова група  $Fd\bar{3}m$ ) з параметром ґратки  $a = 8,0809(2)$  Å міститься 6,37 % додаткової фази MgO (просторова група  $Fm\bar{3}m$ ) з параметром ґратки  $a = 4,2124(4)$  Å (кристаліграфічні особливості фаз подано в табл. 6.1 та зображено на рис. 6.1). Кераміка, одержана за температури 1300 °С, також є двофазною: містить основну фазу MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> з параметром ґратки  $a = 8,0812(2)$  Å та MgO (5,88 %) з параметром ґратки  $a = 4,2145(4)$  Å. В цьому випадку реакція утворення шпінелі відбувається швидше, про що свідчить збільшення інтенсивності рефлексів фази MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> та зменшення інтенсивності рефлексів фази MgO (рис. 6.2, табл. 6.2). При подальшому підвищенні температури спікання до 1400 °С також формується двофазна кераміка, але вміст додаткової фази MgO дещо зростає до 5,95 %, а інтенсивність формування основної фази шпінелі знижується [300,335] (рис. 6.3, табл. 6.3). Порівняння фазового складу модифікованої кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подано в табл. 6.4.

Експериментальні та кристалографічні дані для модифікованої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержаної при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$

Основна фаза	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$
Просторова група	$Fd\bar{3}m$
Параметр комірки $a$ , $\text{Å}$	8,0809(2)
Об'єм комірки ( $\text{Å}^3$ )	527,68(3)
Випромінювання і довжини хвиль ( $\text{Å}$ )	$Fe\text{ K}\alpha$ 1,93604 1,93998
Вміст (ваг. %)	93,63(0,78)
Додаткова фаза	$\text{MgO}$
Просторова група	$Fm\bar{3}m$
Параметр комірки $a$ ( $\text{Å}$ )	4,2124(4)
Об'єм комірки ( $\text{Å}^3$ )	74,75(1)
Вміст (ваг. %)	6,37(0,27)

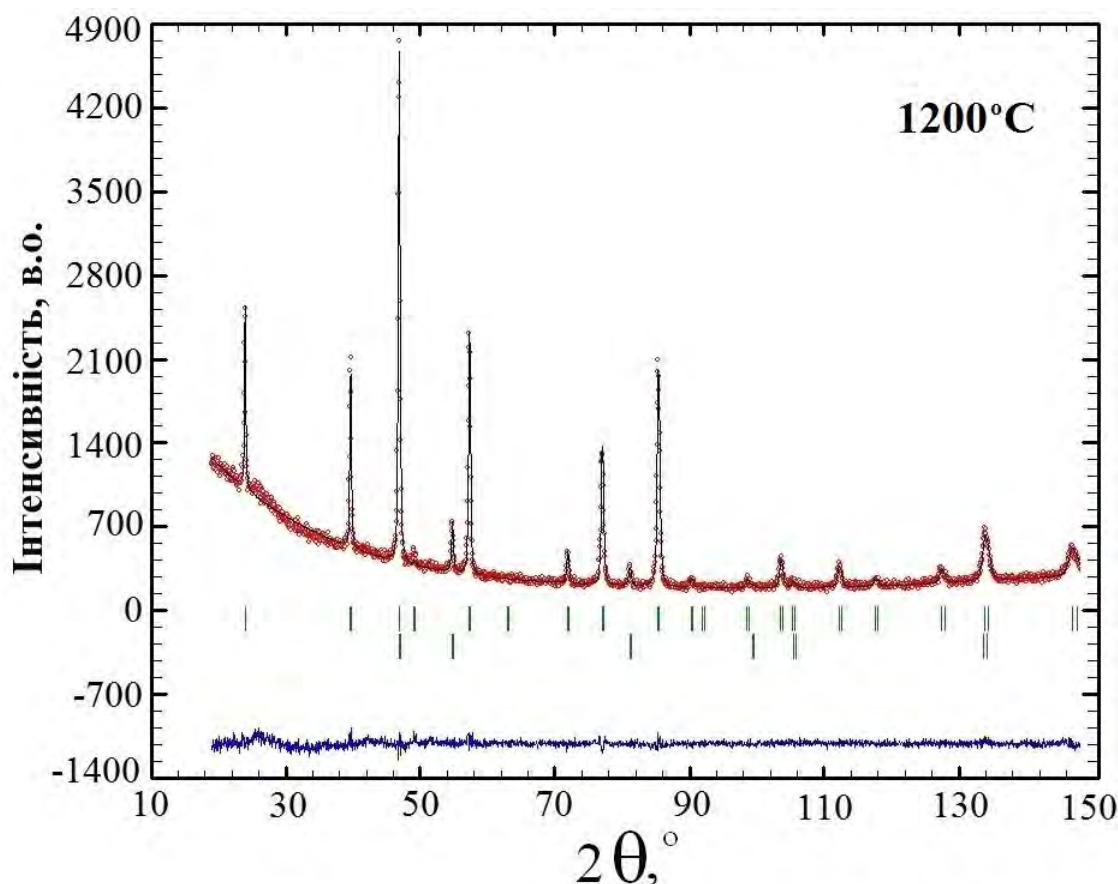


Рис. 6.1. Експериментальна (кільця), теоретична (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми для кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержаної при  $T_c = 1200\text{ }^\circ\text{C}$  (верхній ряд відміток рефлексів –  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , нижній –  $\text{MgO}$ ).

Експериментальні та кристалографічні дані для модифікованої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержаної при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$

Основна фаза	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$
Просторова група	$Fd\bar{3}m$
Параметр комірки $a$ , $\text{Å}$	8,0812(2)
Об'єм комірки ( $\text{Å}^3$ )	527,75(2)
Випромінювання і довжини хвиль ( $\text{Å}$ )	$Fe\text{ K}\alpha$ 1,93604 1,93998
Вміст (ваг. %)	94,12(0,80)
Додаткова фаза	$\text{MgO}$
Просторова група	$Fm\bar{3}m$
Параметр комірки $a$ ( $\text{Å}$ )	4,2145(4)
Об'єм комірки ( $\text{Å}^3$ )	74,86(1)
Вміст (ваг. %)	5,88(0,30)

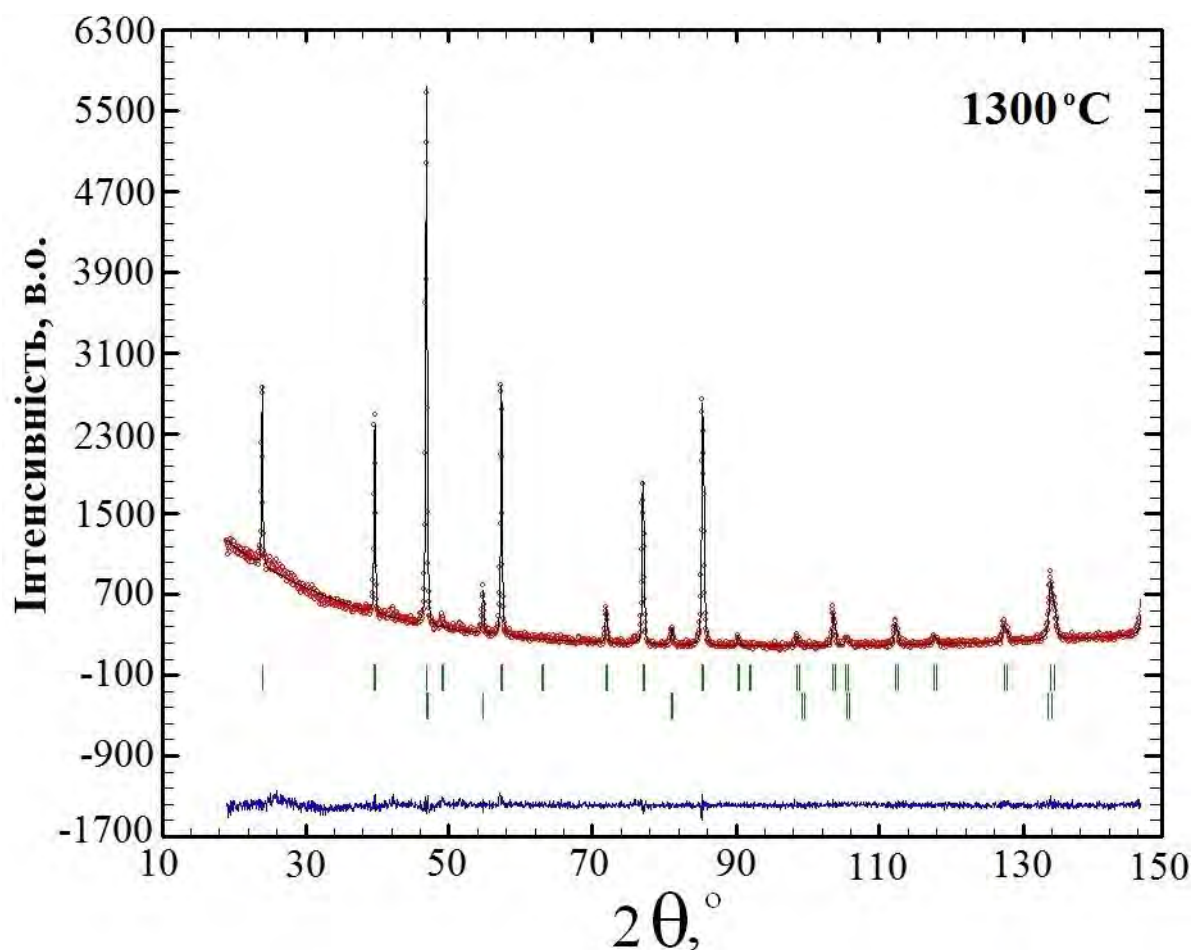


Рис. 6.2. Експериментальна (кільця), теоретична (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми для кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержаної при  $T_c = 1300\text{ }^\circ\text{C}$  (верхній ряд відміток рефлексів –  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , нижній –  $\text{MgO}$ ).

Експериментальні та кристалографічні дані для модифікованої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержаної при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$

Основна фаза	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$
Просторова група	$Fd\bar{3}m$
Параметр комірки $a$ , Å	8,0808(1)
Об'єм комірки (Å <sup>3</sup> )	527,66(1)
Випромінювання і довжини хвиль (Å)	$Fe\text{ K}\alpha$ 1,93604 1,93998
Вміст (ваг. %)	94,05(0,78)
Додаткова фаза	$\text{MgO}$
Просторова група	$Fm\bar{3}m$
Параметр комірки $a$ (Å)	4,2169(4)
Об'єм комірки (Å <sup>3</sup> )	74,98(1)
Вміст (ваг. %)	5,95(0,34)

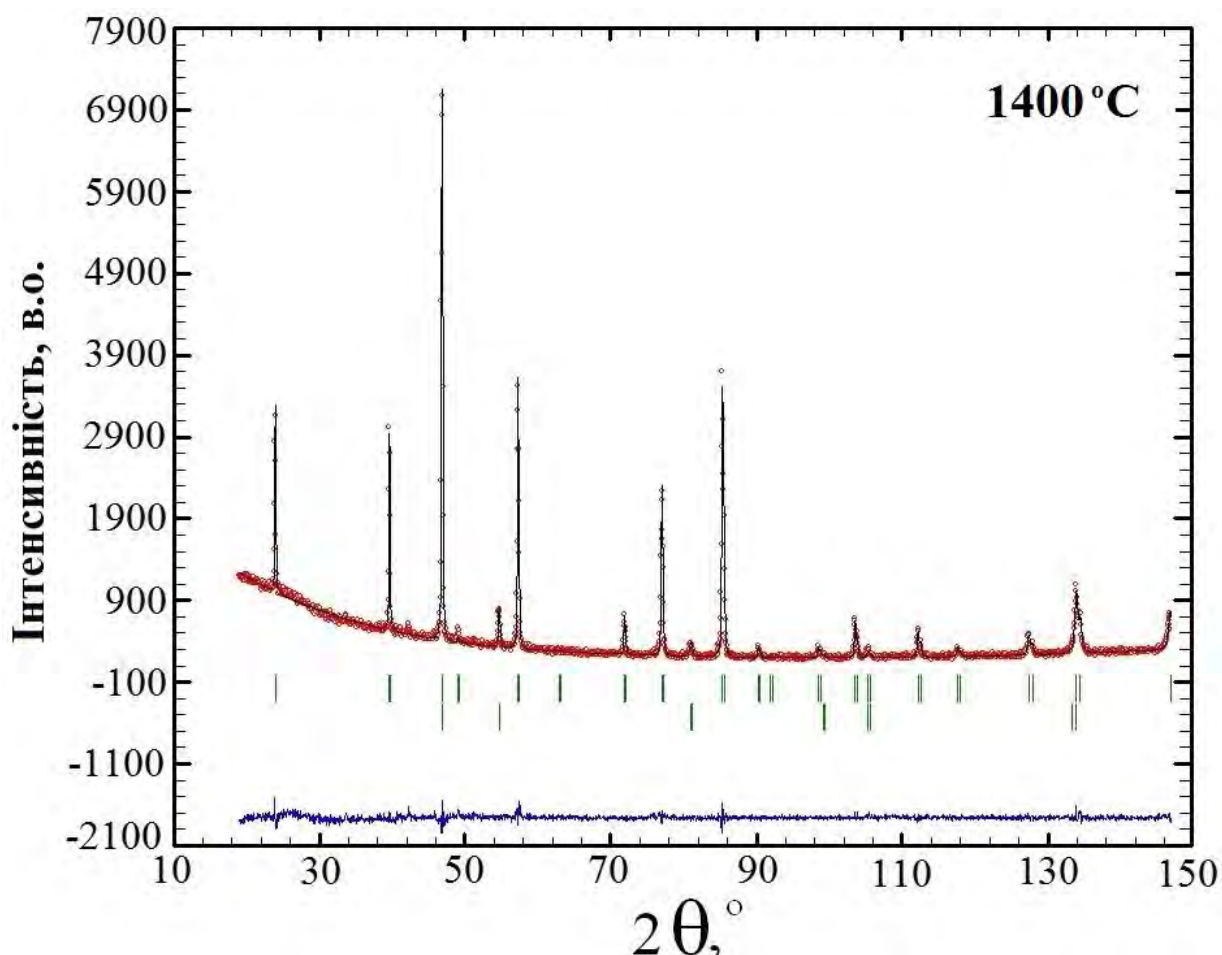


Рис. 6.3. Експериментальна (кільця), теоретична (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми для кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержаної при  $T_c = 1400\text{ }^\circ\text{C}$  (верхній ряд відміток рефлексів –  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , нижній –  $\text{MgO}$ ).

Фазовий склад модифікованої кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: просторова група,  
параметри комірки та вміст фаз

$T_c$ , °C	кількість фаз	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( $Fd\bar{3}m$ )	MgO ( $Fm\bar{3}m$ )
1200	2 фази: MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> та MgO	$a=8,0809(2)$ Å вміст: 93,63(0,78) %	$a=4,2124(4)$ Å вміст: 6,37(0,27) %
1300	2 фази: MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> та MgO	$a=8,0812(2)$ Å вміст: 94,12(0,80) %	$a=4,2145(4)$ Å вміст: 5,88(0,30) %
1400	2 фази: MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> та MgO	$a=8,0808(1)$ Å вміст: 94,05(0,78) %	$a=4,2169(4)$ Å вміст: 5,95(0,34) %

Підвищення температури спікання модифікованої кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (одержаної з вихідних компонентів 4MgCO<sub>3</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) від 1200 °C до 1300 °C сприяє зменшенню вмісту додаткової фази MgO та інтенсифікації формування основної фази MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Однак подальше зростання  $T_c$  до 1400 °C призводить до зворотних процесів, при яких кількість додаткової фази починає зростати, очевидно, призводячи до зміни й інших властивостей матеріалу.

Щодо мікроструктурних особливостей, то кераміка MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, спечена при різних  $T_c$ , володіє розгалуженою структурою зерен, міжзеренних границь та пор різних розмірі та форм [335]. На відміну від класичної шпінельної кераміки MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, детально вивченої в роботах [188,339], мікроструктура модифікованої кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> суттєво видозмінюється (рис. 6.4.). В кераміці, одержаній при 1200 °C, структура зерен та пор ще не добре сформована, середній розмір зерен ~200 нм (рис. 6.4,а). Додаткова фаза MgO нерівномірно розподілена в об'ємі досліджуваної кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та в основному розміщуються біля міжзеренних границь, які межують з порами розміром порядку сотень нм. З підвищенням  $T_c$  до 1300 °C структура кераміки стає найбільш типовою для цього класу матеріалів. Площа контакту між зернами збільшується, вони починають об'єднуватися, при цьому підвищується кількість вміст відкритих пор (рис. 6.4,б).



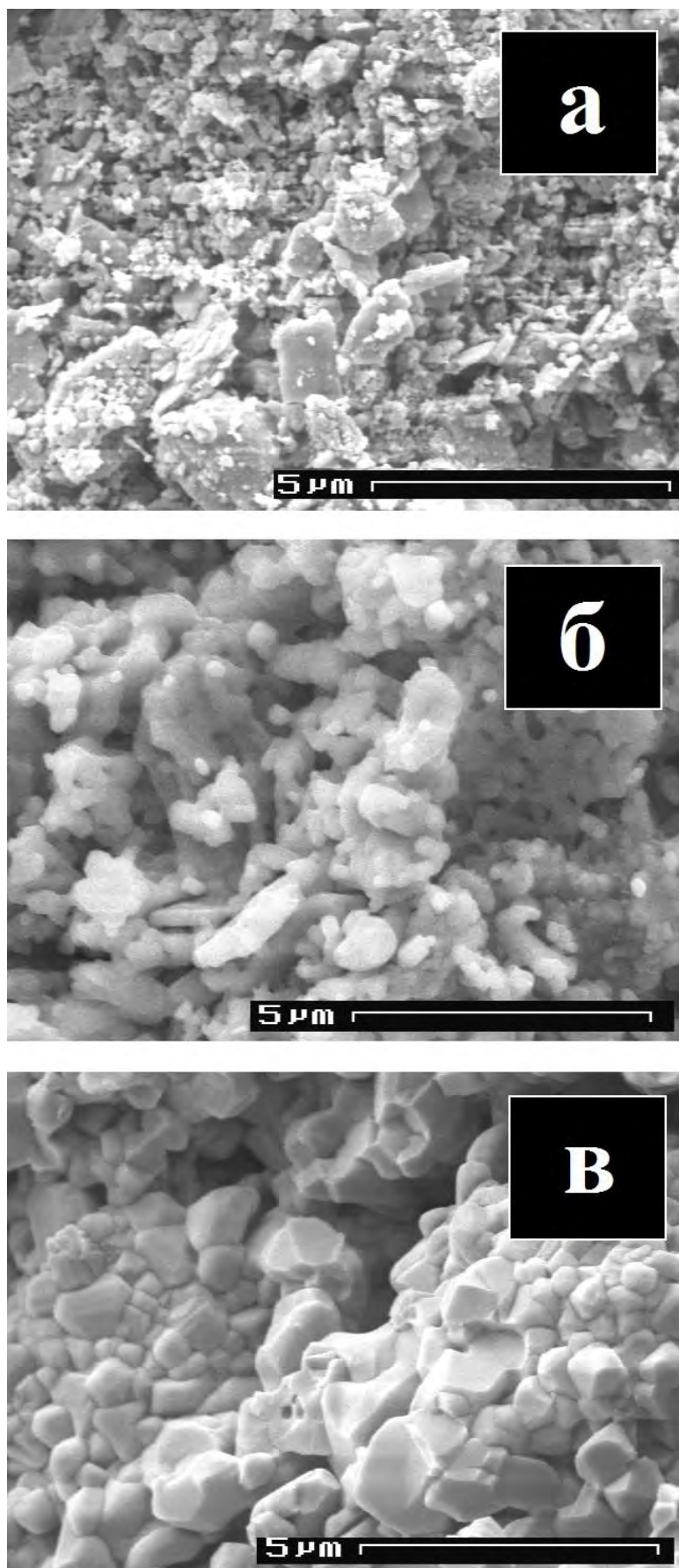


Рис. 6.4. Мікроструктура модифікованої кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, одержаної при температурі 1200 °C (а), 1300 °C (б) та 1400 °C (в).

Такі пори набирають спочатку сферичної, а потім циліндричної форми, розміщуючись на міжзеренних границях. Середній розмір зерен зростає до ~300–500 нм. В матеріалі краще розвинена поруватість (видно пори різних форм), а на міжзеренних границях локалізується додаткова фаза MgO. Однак мікроструктура кераміка, спеченої при  $T_c = 1400$  °C, зазнає суттєвих трансформацій. Зерна різних форм та розмірів мають чітку органку та об'єднуються, формуючи щільну структуру. Більшість великих відкритих пор зникає, а дрібні пори заліковуються, формуючи закриту поруватість, яка не бере участі в процесах вологопоглинання [340-345]. Середній розмір зерен становить ~600–3000 нм. Отже, при високих  $T_c$  порувата структура кераміки видозмінюється, в основному, завдяки збільшенню закритої поруватості, а також зменшенню кількості каналних пор розміром десятків нм (рис. 6.4,в).

Відомо, що ефективно протікання сорбційних процесів в керамічних матеріалах можливе за наявності розгалуженої структури з достатньою кількістю вологопровідних каналів, макропор, які б забезпечувати постачання вологості з навколишнього середовища та нанопор, де і відбуваються процеси капілярної конденсації [335]. Окрім основних технологічних особливостей одержання матеріалу (температури, тривалості спікання), додаткову роль в формуванні нанопоруватості кераміки відіграють вихідні компоненти та їх характеристики. Сукупність цих факторів суттєво впливає на формування відкритою поруватості матеріалу.

Розподіл пор за розмірами для технологічно модифікованої кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, спеченої 1200 °C, 1300 °C та 1400 °C зображено на рис. 6.5. Типово, цей розподіл охоплює нанопори радіусом  $r_1$ , які залежать від технологічних умов одержання; комунікаційних пор радіусом  $r_2$ , які забезпечують надходження вологи до дрібних нанопор, та волого-обмінних макропор радіусом  $r_3$ , що залежать від властивостей питомої поверхні вихідних компонентів порошків Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та 4MgCO<sub>3</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O [300]. Максимальні позиції піків (радіусів  $r_1$ ,  $r_2$  та  $r_3$ ) та позиції занятого об'єму ( $I_{r_1}$ ,  $I_{r_2}$  та  $I_{r_3}$ ) зображені в табл. 6.4.



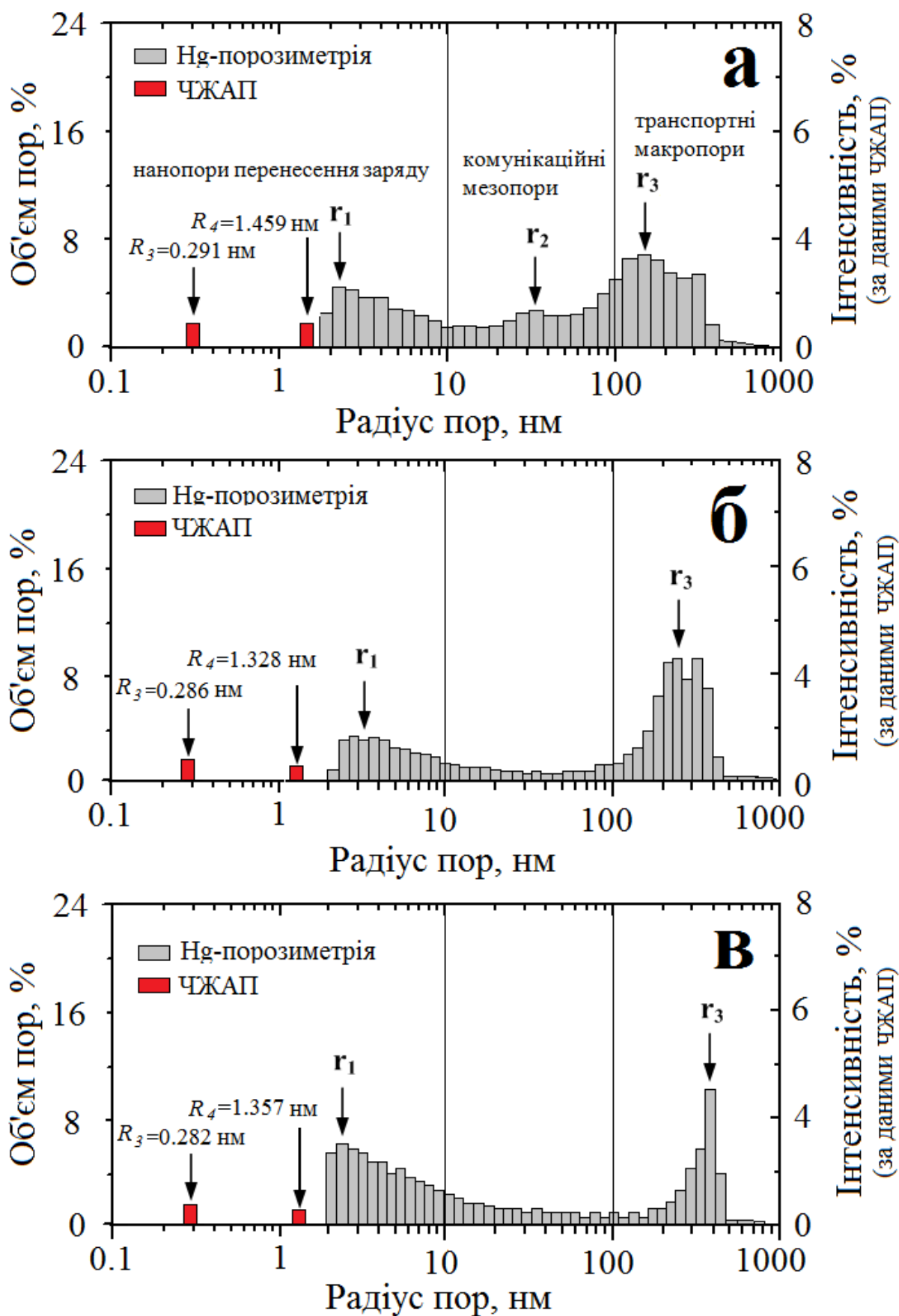


Рис. 6.5. Розподіл пор за розмірами для модифікованої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержаної при 1200 °C (а), 1300 °C (б) та 1400 °C (в).

Для кераміки, одержаної при 1200 °С, властивий топовий три-модальний розподіл пор за розмірами з максимальними положеннями  $r_1$ ,  $r_2$  та  $r_3 \sim 2,3$  нм, 35 нм та 160 нм, відповідно (табл. 6.5 та рис. 6.5,а). Великі відкриті пори розміром 100-300 нм забезпечують надходження вологи через поверхню зразка з навколишнього середовища. Мезопори, які центруються біля 35 нм, забезпечують подальшу подачу вологи в середину зразків кераміки до нанопор [300,336,337,345,346]. Відкриті нанопори циліндричної форми з радіусом менше 1 нм до 20 нм – основні пори, які відповідають за фізичний процес капілярної конденсації вологи в середині матеріалу за кімнатних температур на ділянці відносних вологостей 25-99 % [335]. Ці пори охоплюють ділянки, які містять піки з радіусом  $r_1$  та частково радіусом  $r_2$ . Мезо- та макропори з радіусами понад 20 нм (другий та третій піки) хоча і небуть участі в процесах капілярної конденсації, однак вони вкрай необхідні для ефективного надходження вологи в середину кераміки. Раніше було показано, що три-модальний розподіл є оптимальним для забезпечення вологосорбційних процесів в таких матеріалах.

Таблиця 6.5

Положення максимумів розподілу пор за розміром  
для технологічно модифікованої кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$T_c$ , °С	$r_1$ , нм	$I_{r1}$ , %	$r_2$ , нм	$I_{r2}$ , %	$r_3$ , нм	$I_{r3}$ , %
1200	2,3	4,5	35	3,4	160	6,9
1300	2,9	3,2	-	-	270	9,1
1400	2,5	6,0	-	-	380	10,3

Однак досліджень відкритої поруватості у модифікованій кераміці демонструють і можливі інші тенденції. Так, в кераміці, одержаній при 1300 °С три-модальний розподіл пор за розмірами трансформуються в бі-модальний. При цьому радіус нанопор  $r_1$  дещо зростає від 2,3 нм з зразках, спечених при 1200 °С до 2,9 нм в кераміці, одержаній при 1300 °С (рис. 6.5,а,б). Позиція першого піку  $I_{r1}$  зменшується від 4,5 % до 3,2 % для кераміки, спеченої при 1200 °С та 1300 °С,

відповідно, з подальшим зростанням цього значення до 6 % в кераміці, спечені при 1400 °C (рис. 6.5,в та табл. 6.5). Позиція другого піку з радіусом  $r_2$  прослідковується лише для кераміки, одержаної при 1200 °C. При цьому він зміщений в напрямку третього піка. В кераміці, спеченій при 1300 °C та 1400 °C, другий пік з радіусом  $r_2$  відсутній. Однак деяка кількість відкритих мезопор на цій ділянці все ж таки присутня. Очевидно, що такі трансформації можуть бути пов'язані з розростанням зерен, об'єднання їх в агломерати та заліковування певної кількості пор завдяки модифікації при підвищенні  $T_c$ . Подальше злиття пор супроводжується зменшенням площі їх поверхні та об'єму. Поряд з цим, інтенсивне розростання зерен сприяє збільшенню кількості макропор. Радіус  $r_3$  суттєво зростає від 160 нм до 380 нм збільшенні  $T_c$  від 1200 °C до 1400 °C, а інтенсивність піку  $I_{r_3}$  – від 6,9 до 10,3 % (табл. 6.5, рис. 6.5,б,в). Однак в кераміці, спеченій при 1400 °C, кількість макропор, які забезпечують надходження вологи в кераміку з зовнішнього середовища є незначною. Це може спричиняти втрату вологочутливості матеріалу, незважаючи на достатньо кількість так званих робочих нанопор.

Отже, для досліджуваної модифікованої кераміки  $MgO-Al_2O_3$  властиві ефекти трансформації три-модального розподілу пор за розмірами в бі-модальний. Оцінка ефектів наноструктурування в цьому матеріалі та визначення, яка саме поруватість є оптимальною при модифікації вихідних компонентів, буде здійснена при вивченні електрофізичних характеристик керамічних елементів.

Для співставлення особливостей формування поруватості в різних вологочутливих керамічних матеріалах, було вивчено мікроструктуру та відкриту поруватість в кераміці  $In_2O_3-SrO$  [348]. Як видно з мікрофотографії на рис. 6.6, даний матеріал володіє високою поруватістю. Мікроструктура зерен, міжзеренних границь та пор в кераміці  $In_2O_3-SrO$  є аналогічними до тих, які формуються в кераміці  $MgO-Al_2O_3$ , спеченої при 1300 °C (див рис. 6.4,б та рис 6.6). Також одержаний бі-модальний розподіл пор за розмірами, який містить нанопори та макропори (рис. 6.7). Перший пік охоплює пори радіусом 3-10 нм та відповідає за процеси капілярної конденсації вологи в цьому матеріалі. Макропори з радіусами 200-700 нм забезпечують надходження вологи з навколишнього середовища,

подібно як і в кераміці  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ . На ділянці, яка відповідає за транспортування вологи в середину матеріалу, є лише дуже незначна кількість пор, однак цього достатньо для забезпечення адсорбції з поверхні зразка в його внутрішню структуру.

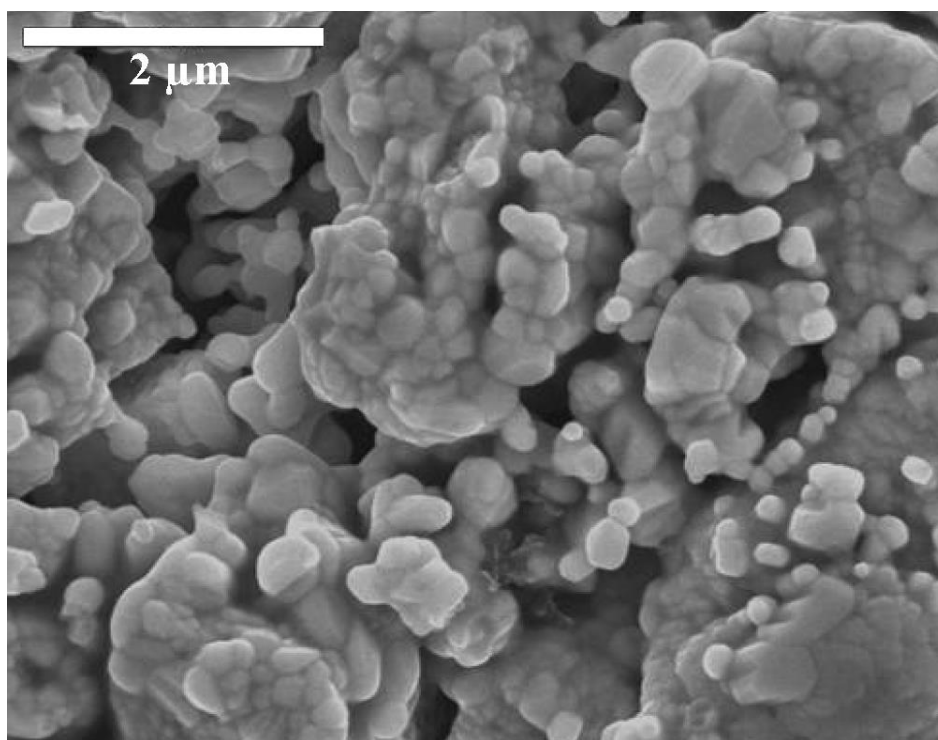


Рис. 6.6. Мікроструктура кераміки  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ .

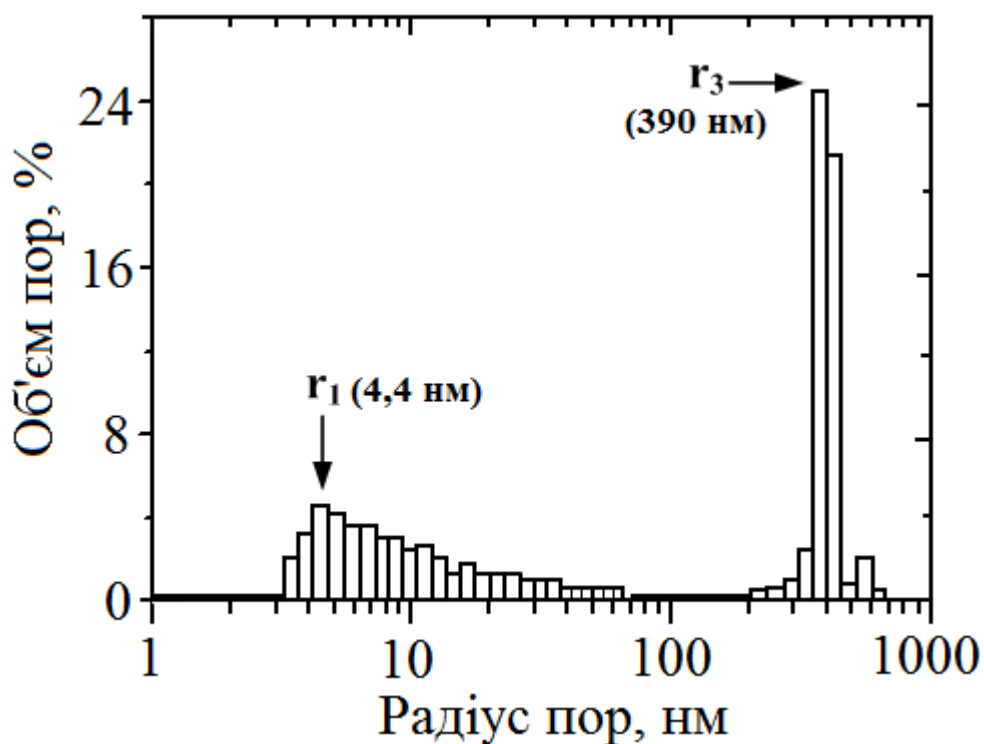


Рис. 6.7. Розподіл пор за розмірами для кераміки  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ .

Отже, в функціональних керамічних матеріалах наноструктурування внутрішнього відкритого простору відбувається шляхом зростання та об'єднання зерен та заліковування відкритої поруватості. Модифікація кераміки  $MgO-Al_2O_3$  спричинила до трансформації розподілу пор за розмірами з три- в бі-модальний, який властивий і іншим функціональним матеріалам, зокрема, кераміці  $In_2O_3-SrO$ . Однак, детальне вивчення закономірностей та механізмів наноструктурування об'єктів пористості під дією вологи у цих матеріалах необхідно здійснювати з використанням альтернативних позитронних анігіляційних досліджень.

## **6.2. Вплив наноструктурування кераміки на параметри захоплення позитронів в рамках багатокomпонентної моделі**

Як відзначалося вище, додаткові фазові включення, які локалізуються на міжзеренних границях, створюють в функціональній кераміці дефектні центри для захоплення позитронів. За даними РД аналізу, в досліджуваній кераміці  $MgO-Al_2O_3$  такою додатковою фазою є  $MgO$ , яка нерівномірно розподілена на міжзеренних границях (за даними СЕМ на рис. 6.4). А з допомогою методу ЧЖАП можна оцінити вільно-об'ємні включення, біля яких вони виділяються.

Як зазначається в роботах [299,300,336-338,346,349,351,352], для функціональної кераміки властиві два незалежні канали позитронної анігіляції – захоплення позитронів дефектами та розпад атомів  $o\text{-}Ps$  (через процес “pick-off”). Розклад описувався трикомпонентний розкладом. Однак, у випадку інтенсивного наноструктурування модифікований волого-чутливих керамічних матеріалів такий розклад не дає повної інформації про всі внутрішні об'ємні нанорозмірні пористості [349]. Тому є необхідність розкладу спектрів ЧЖАП для цих матеріалів на більшу кількість компонентів (зокрема, чотири), які дають можливість оцінити розміри нанопустот та вивчити вологосорбційні процеси в них. Звичайно ж, такий підхід може бути ефективним в двох випадках: при аналізі матеріалів з надзвичайно розвиненою поруватою структурою (наприклад, полімерів), або з використанням високо-статистичних вимірювань методом ЧЖАП. Останній підхід був

використаний для аналізу процесів вологопоглинання та детального вивчення механізмів наноструктурування в модифікованій кераміці  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ .

Типові спектри ЧЖАП для кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  та особливості його розкладу на три та чотири компоненти програмою LT при часі вимірювань 50 нс та 500 нс зображені рис. 6.8 та рис. 6.9, відповідно. З правої частини рис. 6.8 видно, що при низько-статистичним вимірюваннях та розкладі спектру на три компоненти, програма LT підвищує рівень фону. Однак збільшення кількості злічень від 2 млн. до 10 млн. та часової складової від 50 нс до 500 нс дозволяє розкласти спектр на чотири компоненти (розділений  $\times 4$ -розклад) з коректною оцінкою вкладу джерела (рис. 6.9).

Тому для дослідження особливостей вільного об'єму кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержаної при 1200 °C, 1300 °C та 1400 °C, та додаткового вивчення сорбційних ефектів в таких функціональних матеріалах розклад спектрів ЧЖАП програмою LT проводився на чотири компоненти [300,335,352]. Слід зазначити, що значення параметра припасування, одержаного при розкладі на три та чотири компоненти, є співмірним, тому  $\times 3$ - та  $\times 4$ -розклад спектрів ЧЖАП рівноцінно можна використовувати для аналізу вільного простору в кераміці.

Отже, запропонована раніше модель захоплення позитронів дефектами в функціональних матеріалах [205] знайшла свій розвиток в багатокомпонентному розкладі, де, традиційно, перша компонента відображає структурні особливості керамічної матриці, друга – описує об'ємні дефекти та пустоти, які локалізуються на міжзеренних границях, а третя та четверта компоненти дають змогу оцінити об'ємні пустоти різних розмірів, де відбуваються процеси “pick-off” анігіляції атомів  $o\text{-Ps}$  (трансформована модель зображена у розділі 2).

Параметри спектру ЧЖАП для модифікованої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержані при  $\times 4$ -розкладі, подані в табл. 6.6. Час життя першої компоненти  $\tau_1$  слабо спадає, а інтенсивність  $I_1$  – зростає, відображаючи вдосконалення структури основної фази. Але оскільки параметр комірки шпінелі практично незмінний і становить  $a = 8,08 \text{ \AA}$ , а вміст основної фази – на рівні 94 %, то змінами параметрів першої компоненти можна нівелювати.

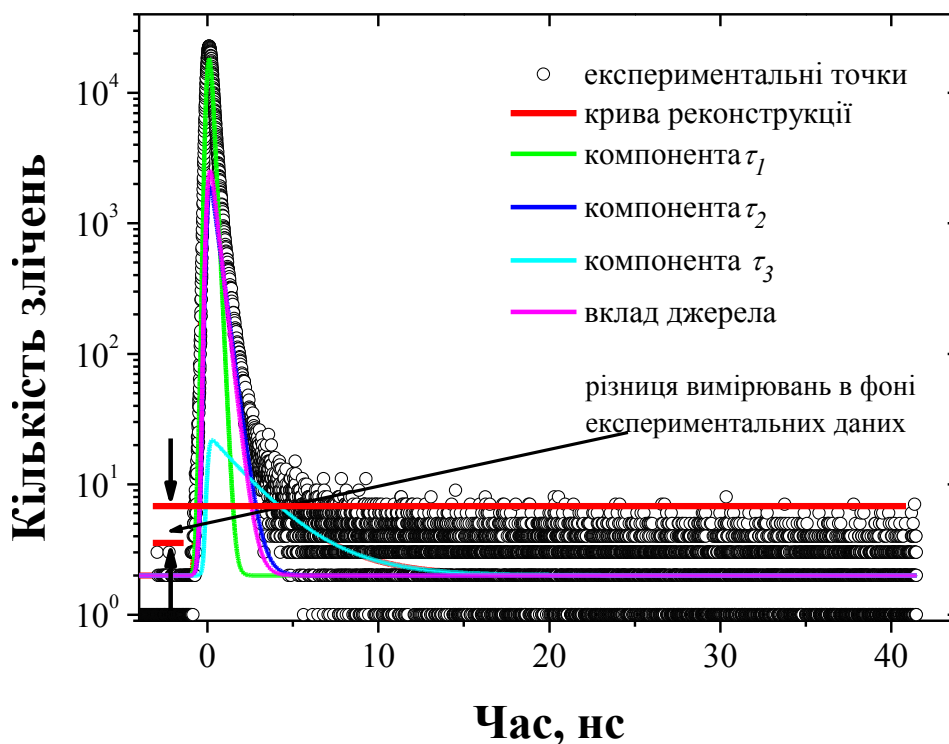


Рис. 6.8. Типовий нормалізований спектр часів життя позитронів для кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, одержаний при низько-статистичному аналізі та розділеному x3-розкладі.

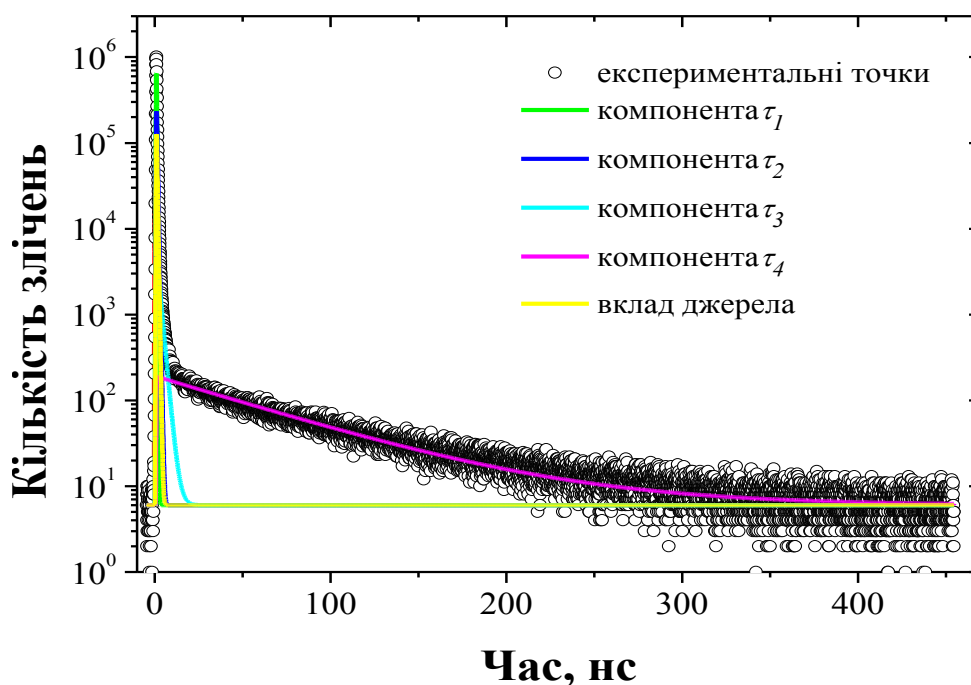


Рис. 6.9. Типовий нормалізований спектр часів життя позитронів для кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, одержаний при високо-статистичному аналізі та розділеному x4-розкладі.

Параметри приписування для технологічно модифікованої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержані при розділеному x4-розкладі спектрів з використанням програми LT

$T_c$ , °C	$\tau_1$ , нс	$I_1$ , в.о.	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , в.о.	$\tau_3$ , нс	$I_3$ , в.о.	$\tau_4$ , нс	$I_4$ , в.о.
1200	0,16	0,65	0,38	0,33	2,03	0,010	48,4	0,011
1300	0,15	0,67	0,35	0,32	1,98	0,007	40,8	0,005
1400	0,15	0,67	0,35	0,31	1,94	0,008	42,4	0,005

Параметри другої компоненти ( $\tau_2$  та  $I_2$ ) дещо спадають. Так, при збільшенні  $T_c$  кераміки від 1200 °C до 1300 °C та 1400 °C, зростає розмір дефектів, де захоплюються позитрони та зменшується їх кількість. Це зумовлено двома одночасними процесами, які відбуваються в кераміці: вдосконаленням її структури при меншому вмісті додаткової фази MgO та внутрішньому наноструктуруванню завдяки трансформації вільно-об'ємного простору при зростанні площі контакту між зернами. Незважаючи на те, що в кераміці, спеченій при 1400 °C, вміст додаткової фази MgO дещо зростає, цього не видно в змінах параметрів другої компоненти, хоча закономірно мало б відобразитися в збільшенні інтенсивності  $I_2$ . При цьому час життя  $\tau_2$  залишається без змін, а значення інтенсивності дещо знижується. Однак, якщо звернути увагу на мікроструктуру кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , спеченої при 1400 °C (рис. 6.4,в) то зерна настільки інтенсивно зрослися між собою, що додаткова фаза MgO частково витісняється не у вільно-об'ємний простір на міжзеренних границях, а на поверхні зразків кераміки. Таким чином, зменшилася кількість і розмір об'ємних дефектів, де можуть анігілювати позитрони.

Такі трансформації відображаються і в інших параметрах захоплення позитронів дефектами (табл. 6.7), обчислених в рамках двостанової моделі. Швидкість захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$  закономірно знижується від 1,07 нс<sup>-1</sup> до 0,81 нс<sup>-1</sup> в кераміці, спеченій при 1200 °C та 1400 °C, відповідно, що свідчить про менший вміст додаткової фази в матеріалі, яка сприяє анігіляції позитронів в сформованих нею дефектах. Суттєвих змін для таких параметрів як  $\tau_{av}$  та  $\tau_b$  не



спостерігається, однак можлива зміна типу центрів захоплення позитронів, що ілюструється в збільшенні параметра  $\tau_2/\tau_b$  від 1,89 до 2,10 (табл. 6.7). Однак у всіх випадках природа центрів захоплення позитронів дефектами є однією і тією ж, а розмір об'ємних дефектів поблизу міжзеренних границь, оцінений за різницею  $\tau_2 - \tau_b$ , відповідає одній-двом атомним вакансіям [300].

Третя та четверта компоненти анігіляційного спектру описують розпад атомів *o-Ps* через процес “pick-off” у внутрішніх нанопорах [336,340,350]. Подібні компоненти були одержані для різних поруватих субстанції, незалежно від їх структурного типу, зокрема, полімерах [179], біоактивному склі [224], тощо, де можлива “pick-off” анігіляція *o-Ps* в наповнений вологою нанопорах.

З табл. 6.6 видно, що в кераміці  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  компоненти з часами життя  $\tau_3$  та  $\tau_4$  залежать від температури її спікання. Ці зміни зумовлені трансформацією нанопоруватої структури кераміки. Невважаючи на те, що інтенсивність третьої та четвертої компонент становить лише  $\sim 1\%$ , одержані значення часів життя дають можливість оцінити розміри нанопор, які формуються в матеріалі. Так, час життя  $\tau_3$  закономірно спадає від 2,03 нс, в кераміці  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , спеченій при 1200 °C до 1,94 нс в зразках, одержаних при 1400 °C. Час життя четвертої компоненти  $\tau_4$  спадає до 40,8 нс в кераміці, одержаній при 1300 °C та дещо підвищується в кераміці, спеченій при 1400 °C. З часів життя цих *o-Ps* складових може бути обчислений радіус нанопор у сферичній апроксимації за рівнянням Тао-Ельдрупа (6.2). Однак дана модель описує співвідношення між часом життя *o-Ps* та радіусом пор тільки тоді, коли *Ps* знаходиться в основному (визначеному як “1s”) стані, який характерний при низьких температурах та властивий для відносно малих пор. При вищих температурах в матеріалах з розвиненою поруватою структурою, до яких може належати і кераміка  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , у великих порах *o-Ps* може існувати не лише в основному стані, але й в збуджених станах [336,338,340,345,350]. Ймовірність утворення *o-Ps* в збудженому стані збільшується при збільшенні температури ( $\tau_{o-Ps} \approx 1/\sqrt{T}$ ). Таким чином, у великих порах кераміки поряд з основним станом *o-Ps* при кімнатній температурі можливий вклад збудженого стану, для якого час життя

анігіляції  $o$ - $Ps$  через процес “pick-off” становить  $\sim 40$  нс. Значення часу життя четвертої компоненти  $\tau_4$ , одержане при розкладі спектрів ЧЖАП для модифікованої кераміки  $MgO-Al_2O_3$ , є дещо вищим. Тому для визначення розмірів нанопор в досліджуваному матеріалі можна використати класичну модель Тао-Ельдруса [300,336].

Традиційно вважається, що в рамках моделі Тао-Ельдруса  $o$ - $Ps$  захоплюється в основному сферичними вільно-об’ємними пустотами та може анігілювати на три кванти через процес “pick-off”. В такому випадку константа розпаду  $o$ - $Ps$ :

$$\lambda_{T-E} = \lambda_b P + \lambda_T (1 - P), \quad (6.1)$$

де  $\lambda_A = \frac{1}{4}\lambda_s + \frac{3}{4}\lambda_T$  – швидкість розпаду  $o$ - $Ps$  в матеріалі ( $\lambda_s = 7,9895$  нс та  $\lambda_T = 7,0410$  нс швидкість розпаду  $p$ - $Ps$  та  $o$ - $Ps$ , відповідно, в вакуумі),  $P$  – ймовірність існування  $o$ - $Ps$  за межами потенційної ями.

Модель Тао-Ельдруса була розроблена для оцінки розміру малих вільних об’ємів, таких як вакансії в твердих тілах, пустоти в полімерах, бульбашки в рідинах, де може формуватися  $Ps$ . В таких випадках лише найнижчий енергетичний стан є заселеними. Хвильова функція  $Ps$  для цього стану є сферична функція Бесселя. Для спрощення обчислень, комірки скінченної глибини зміщувалися на нескінченно глибокі, але розширені з допомогою емпірично визначеного параметра  $\Delta R$ , який описує ефективну товщину електронного шару, та є необхідним для відтворення  $P$  в скінченій комірці радіусом  $R$  [224,252,353]. Тоді радіус вільного об’єму:

$$\left( \frac{1}{\lambda_{o-Ps}} \right)_{T-E} = \lambda_{T-E}(R) \cong \lambda_A \left[ 1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left( \frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right] + 0.007. \quad (6.2)$$

Результати обчислень для кубічної геометрії може бути трансформований в сферичну (або циліндричну) форму з довжиною сторони (нм)  $a = 2(R + \Delta R)$ .

Час життя  $o$ - $Ps$  як функція радіусу пустот (пор) в різних геометричних апроксимаціях зображено на рис. 6.10 та рис. 6.11.

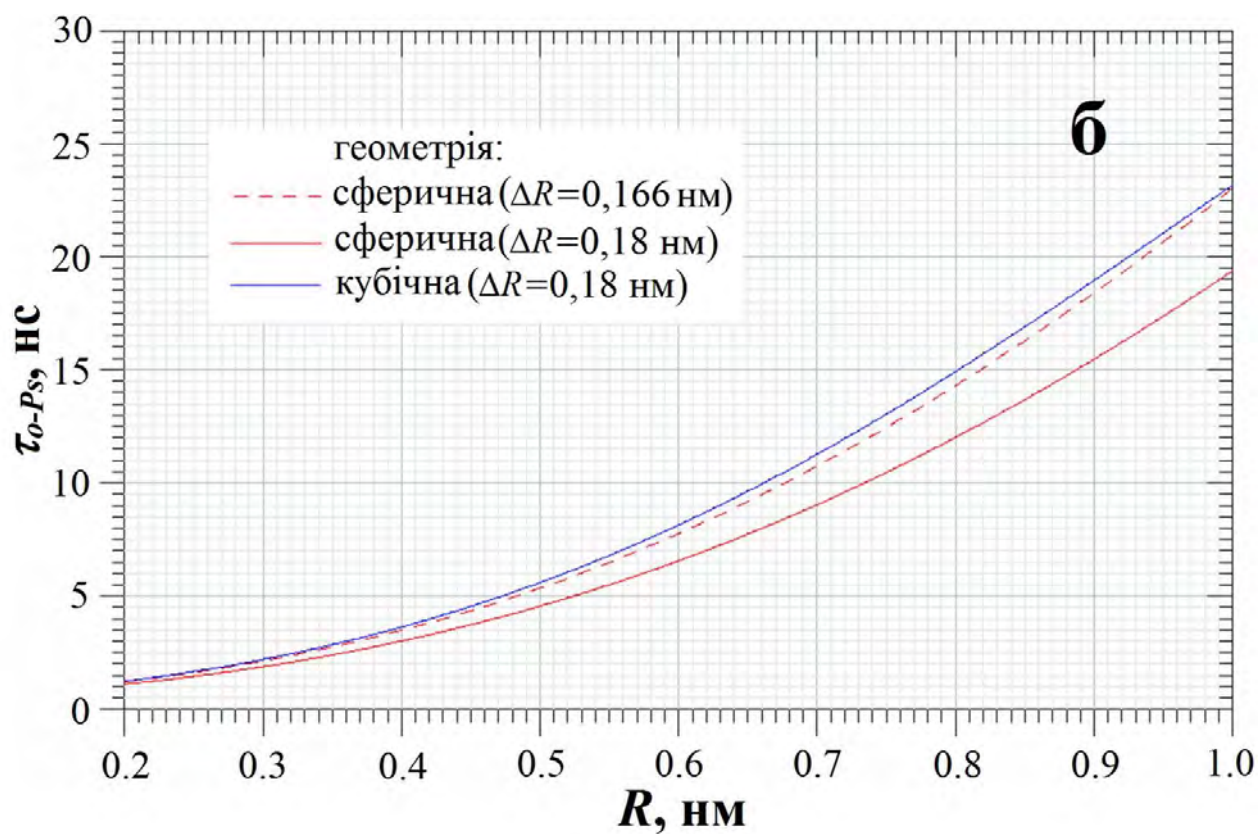
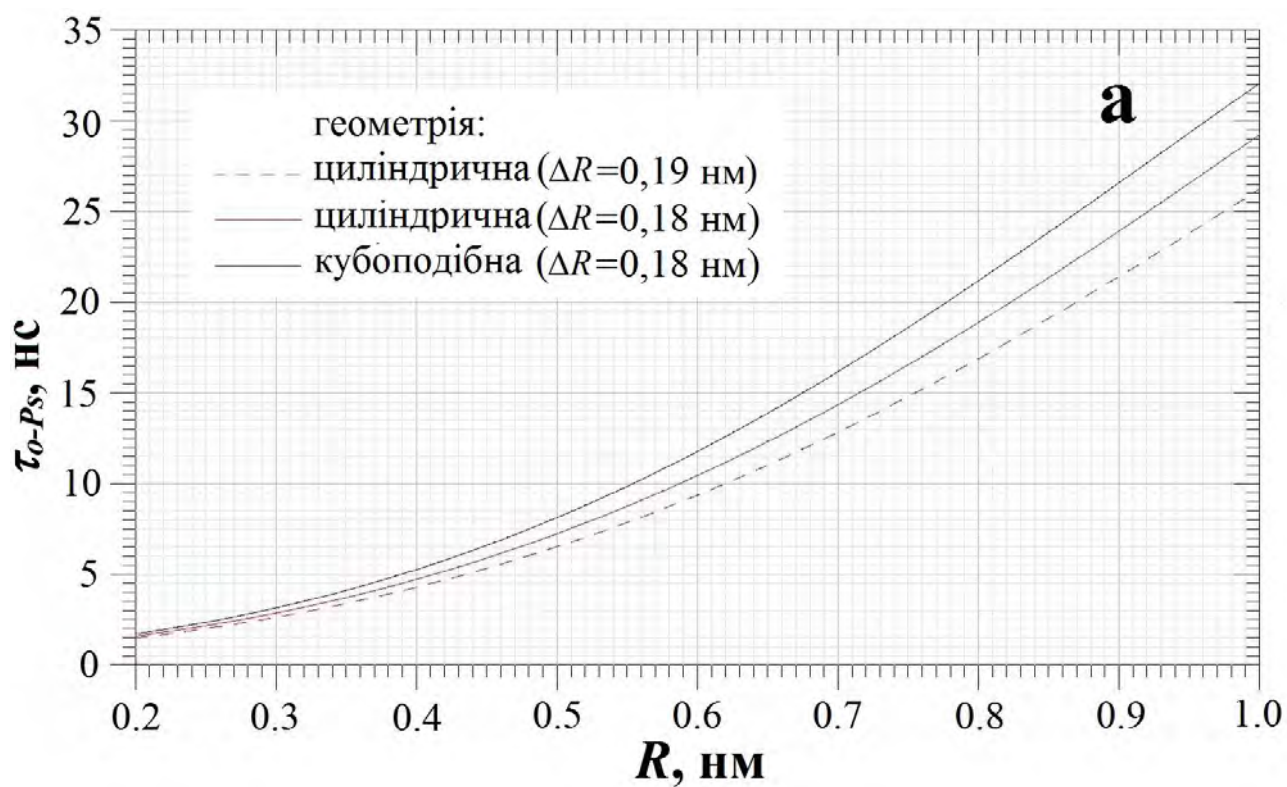


Рис. 6.10. Час життя *o-Ps* як функція радіуса пор на ділянці малих вільних об'ємів для капілярів циліндричної і кубоподібної (а) та сферичної і кубічної форм (б).



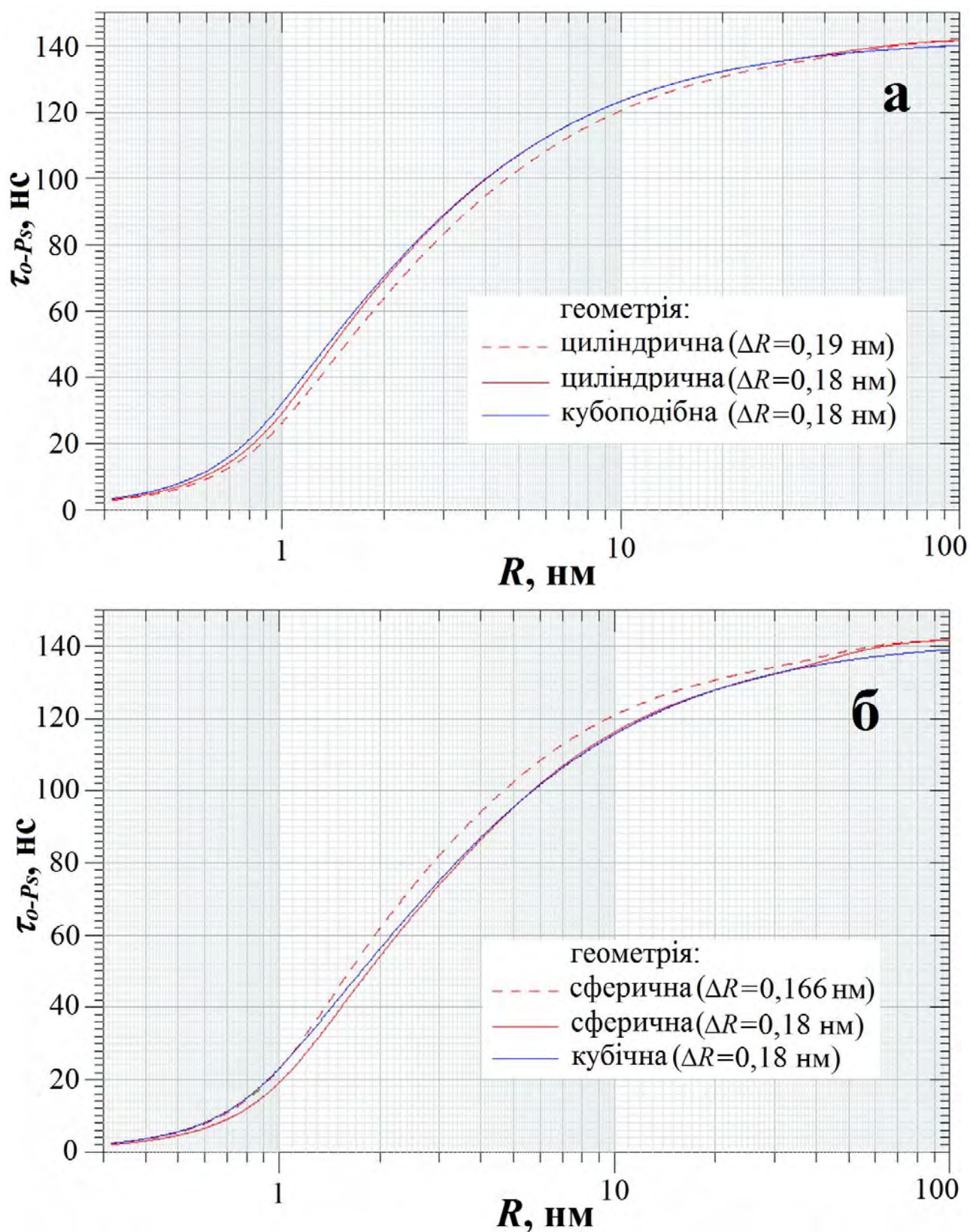


Рис. 6.10. Час життя  $o$ - $Ps$  як функція радіуса пор на ділянці великих вільних об'ємів для капілярів циліндричної і кубоподібної (а) та сферичної і кубічної форм (б).

Таблиця 6.7

Характеристики позитронної анігіляції для модифікованої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержані в рамках двостанової моделі

$T_c$ , °C	Радіуси нанопор, обчислені за моделлю Тао-Ельдруса		Параметри захоплення позитронів				
	$R_3$ , нм	$R_4$ , нм	$\tau_{av.}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$K_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , нс	$\tau_2 / \tau_b$
1200	0,291	1,459	0,24	0,20	1,07	0,18	1,89
1300	0,286	1,328	0,22	0,19	0,85	0,20	2,03
1400	0,282	1,357	0,22	0,19	0,81	0,21	2,10

Оцінені з графічних залежностей розміри нанопор для досліджуваної кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  в різних апроксимаціях для *o- $P_s$* -пов'язаних часів життя третьої та четвертої компонент  $\tau_3$  та  $\tau_4$  подано в табл. 6.8.

Таблиця 6.8

Розміри нанопор різної геометрії для модифікованої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$

<i>-<math>P_s</math></i> - пов'язані часи життя ( $\tau_3$ та $\tau_4$ ), нс	Радіус пор $R$ , нм / геометрія					
	сферична		кубічна	циліндрична		кубоподібна
	$\Delta R =$ 0,166 нм	$\Delta R =$ 0,18 нм	$\Delta R =$ 0,18 нм	$\Delta R =$ 0,19 нм	$\Delta R =$ 0,18 нм	$\Delta R =$ 0,18 нм
2,03						
1,98	~0,29	~0,31	~0,28	~0,25	~0,2	~0,22
1,94						
48,4	~1,60	~1,80	~1,70	~1,52	~1,4	~1,35
40,8	~1,40	~1,55	~1,45	~1,30	~1,2	~1,17
42,4	~1,45	~1,60	~1,50	~1,36	~1,3	~1,20

Однак в процесах капілярної конденсації беруть участь сферичні пустоти. Тому з використання рівняння (6.2) можна одержати додаткову інформацію про пори, розміром менше 2 нм, які не вдалося дослідити традиційними порозиметричними методами через обмеженості їх використання. В табл. 6.7. подано радіуси нанопор

$R_3$  та  $R_4$ , обчислені з використанням часів життя  $\tau_3$  та  $\tau_4$  для класичного (сферичної апроксимації при  $\Delta R=0,1656$  нм) випадку моделі Тао-Ельдрупа, для кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, спеченої при 1200 °C, 1300 °C та 1400 °C. Значення часу життя  $\tau_{o-Ps} \sim 40-48$  ns відповідає нанопорам з радіусом  $R_4$ , що центрується біля  $\sim 1,3-1,5$  нм. Найбільш ймовірно, ці пори пов'язані з невдалим пакуванням об'ємних атомних груп (кластерів, фракталів, тощо). Також для досліджуваної кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характерний час життя  $\tau_3 \approx 2$  нс, який відповідає дрібним порами радіусом  $R_3 \sim 0,3$  нм. Частка нанопор, яка пов'язана з часом життя  $o-Ps$ , може бути оцінена за інтенсивністю відповідних довготривалих компонент ( $I_3$  та  $I_4$ ). Однак, на противагу до короткотривалих компонент, анігіляція  $o-Ps$  відбувається не лише на два  $\gamma$ -кванти, але й має місце розпад  $o-Ps$  на три  $\gamma$ -кванти через процес "pick-off". Різна ефективність процесу дво- та три-квантової анігіляції може бути пропорційною до спостережуваних інтенсивностей ( $I_3$  та  $I_4$ ), за значенням яких можна оцінити кількість пор (рис. 6.5). Як видно з табл. 6.6, найбільшу кількість нанопор розміром  $\sim 0,3$  нм та  $\sim 1,5$  нм, де відбувається розпад атомів  $o-Ps$ , містить кераміка MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, спечена при 1200 °C. Трансформацію поруватої структури завдяки зростанню зерен спричиняє зменшення кількості цих пор та їх розмірів. Особливо чітко ця тенденція прослідковується для дрібних пор радіусом  $R_3$ . Кількість пор радіусом  $R_4$  зменшується з підвищенням  $T_c$  кераміки від 1200 °C до 1300 °C, однак подальше підвищення температури до 1400 °C сприяє лише незначному збільшенню розміру пор, при цьому їх кількість залишається сталою.

Таким чином, оскільки порозиметричні методи дають можливість досліджувати лише відкриті пори розміром більше 2 нм, техніка ЧЖАП може ефективно використовуватися для оцінки не лише закритої, але й відкритої поруватості в функціональних керамічних матеріалів розміром від атомних одиниць до декількох десятків нанометрів. Співставлені результати досліджень розмірів пор, одержані з використанням Hg-порозиметрії та обчислені за моделлю Тао-Ельдрупа з використанням часів життя довготривалих компонент спектрів ЧЖАП, зображені на рис. 6.5.

### 6.3. Волого-сорбційні процеси в кераміці MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Оскільки кераміка MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є волого-чутливим матеріалом, то основну функцію в його структурі відіграють відкриті нанопори. З використанням методу ЧЖАП та при проведенні додаткових адсорбційно-десорбційних процедур можна вивчити волого-сорбційні процеси в цих поруватих матеріалах. Для цього були проведені додаткові експерименти на пробних зразках кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, спеченої при 1100 °С та додатковій партії кераміки, одержаній при 1200 °С, 1300 °С та 1400 °С.

Високо-статистичні дослідження методом ЧЖАП проводилися в декілька етапів після процедур додаткового опрацювання зразків. Початкові вимірювання проводилися на зразках кераміки, підсушеної у вакуумі при температурі 120 °С впродовж 4 год. Для вивчення взаємозв'язності поруватої структури кераміки ці ж зразки були зволожені водою (поміщені в дистильатор, відносна вологість становила 100 %) на 8 год (1 день) при температурі 22 °С. Вимірювання ЧЖАП були повторені через 1, 2, 3 та 7 днів після цієї процедури. На останньому етапі зразки кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> знову просушувалися у вакуумі при 120 °С впродовж 4 год, а вимірювання ЧЖАП повторювалися для визначення реверсивності (зворотності) фізичної сорбції молекул води.

Для максимальної оцінки вільного об'єму в зразках кераміки та обчислення розміру нанопор спектри ЧЖАП, як і в попередньому випадку, розкладався програмою LT на чотири компоненти (розділений x4-розклад) з часами життя  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  та  $\tau_4$ , а також інтенсивностями  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  та  $I_4$ . Третя компонента спектру відображає анігіляцію *o- $P_s$*  через процес “pick-off” в тому числі в наповнених вологою нанопорах. Параметри припасування для всіх етапів проведених досліджень (до та після насичення вологою) з похибками вимірювань часів життя компонент для пробної партії зразків кераміки, спеченої при 1100 °С, подані в табл. 6.9. Похибка визначення інтенсивностей становила  $\pm 0,005$  для  $I_3$  та  $\pm 0,001$  для  $I_4$ .

Як і слід було очікувати, значення параметрів першої компоненти (часу життя  $\tau_1$  та інтенсивності  $I_1$ ) практично не змінюються, оскільки сорбційні процеси не

впливають на структурні особливості основної фази шпінелі. Час другої дефектної компоненти  $\tau_2 \sim 0,46-0,48$  нс, а інтенсивність  $I_2 \sim 0,28$  (табл. 6.9). Як наслідок, параметри захоплення позитронів, одержані в рамках двостанової моделі захоплення позитронів, такі як  $\tau_{av}$  та  $\tau_b$  залишаються практично без змін, а швидкість захоплення позитронів  $\kappa_d$  дещо зростає при зволоженні (табл. 6.10). Основні зміни, зумовлені сорбцією води, спостерігаються в третій та четвертій *o*-*Ps*-пов'язаних компонентах. Встановлено, що кількість нанопор відповідає інтенсивності цих компонент. Так, інтенсивність  $I_4$ , яка відображає кількість більших нанопор, радіусом  $\sim 1,8$  нм, суттєво зменшується після зволоження впродовж одного дня, а час життя  $\tau_4$  – зменшується (табл. 6.9, рис. 6.11), вказуючи на зменшення радіусу нанопор, обчисленого за моделлю Тао-Ельдруса (рис. 6.12, табл. 6.10). Це зумовлено тим, що молекули води, які проникають в ці пори, змінюють характеристики *o*-*Ps*-пов'язаних компонент. Очевидно, що такі пори повинні мати доступ до навколишнього середовища та внутрішній зв'язок на нанорівні.

Таблиця 6.9

Параметри приписування для кераміки  $MgO-Al_2O_3$ , одержаної при  $1100$  °С,  
після різних етапів зволоження

Історія зразка	$\tau_1$ $\pm 0,002$ , нс	$I_1$ , в.о.	$\tau_2$ $\pm 0,005$ , нс	$I_2$ , в.о.	$\tau_3$ $\pm 0,01$ , нс	$I_3$ , в.о.	$\tau_4$ $\pm 0,2$ , нс	$I_4$ , в.о.
початково підсушені ПП	0,169	0,68	0,462	0,28	2,240	0,017	70,11	0,025
після зволоження ПЗ (1 день)	0,170	0,66	0,483	0,28	1,820	0,044	53,05	0,009
після зволоження ПЗ (2 дні)	0,170	0,65	0,457	0,29	1,762	0,043	55,26	0,011
після зволоження ПЗ (3 дні)	0,171	0,67	0,484	0,28	1,784	0,040	59,64	0,011
після зволоження ПЗ (7 днів)	0,167	0,67	0,462	0,29	2,145	0,026	62,74	0,013
фінально підсушені ФП	0,172	0,68	0,459	0,29	2,215	0,021	68,29	0,019



Оскільки інтенсивність четвертої компоненти  $I_4$  не падає до нуля, а знаходиться на рівні 0,9 %, то слід припустити, що частина нанопор, де відбувається розпад атомів  $o\text{-}Ps$ , є закритими. Наявність закритих пор в кераміці можна також спостерігати на мікрорівні методом СЕМ (рис. 6.4). Очевидно, що зростання зерен та формування закритої поруватості починається на нанорівні, однак дослідити це методом СЕМ неможливо з огляду на обмеженість його використання. Тому метод ЧЖАП надає ще й інформацію про фазове розшарування на початкових етапах, яке сприяє формуванню закритої поруватості.

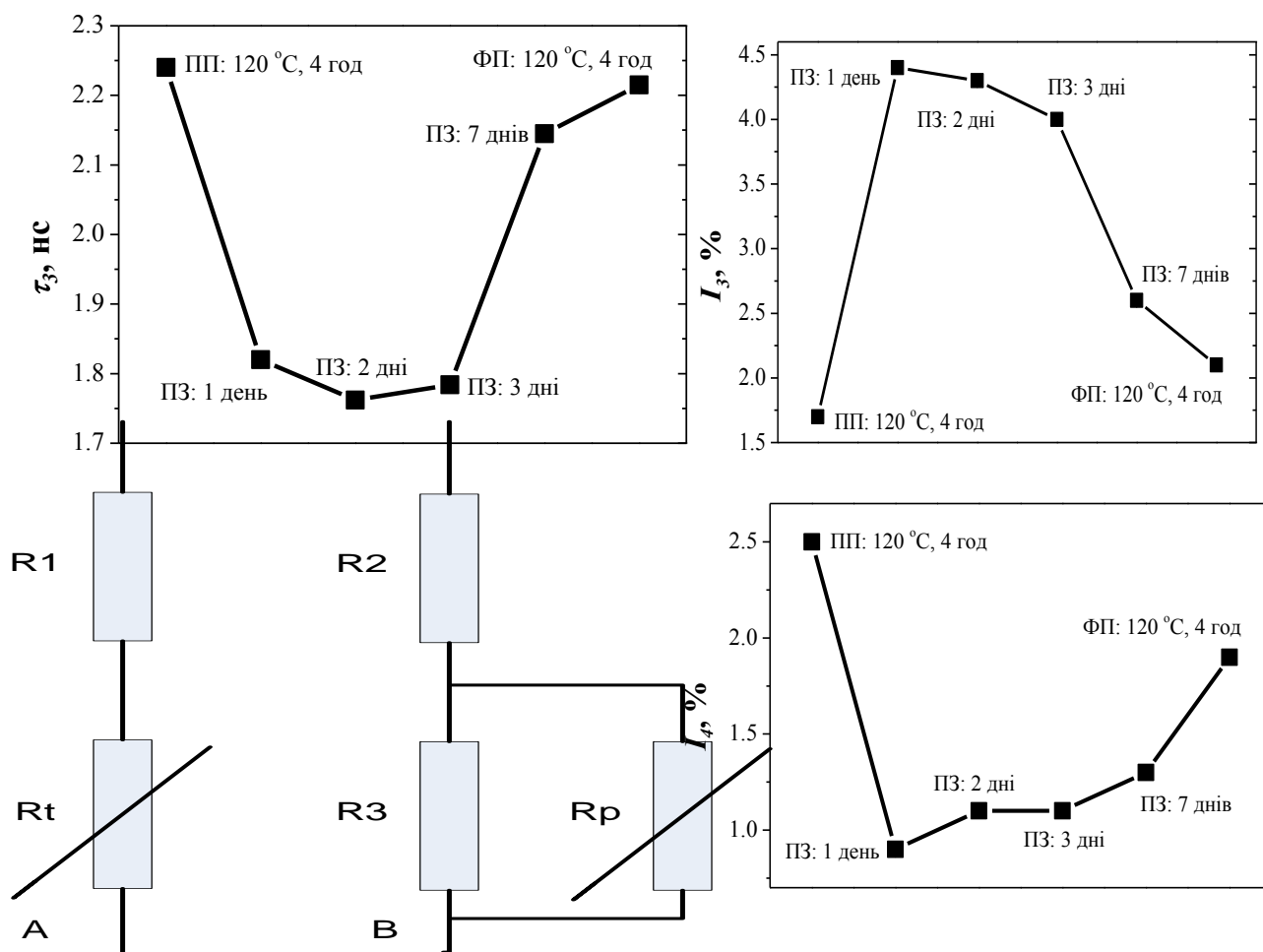


Рис. 6.11. Зміна  $o\text{-}Ps$ -пов'язаних компонент (часів життя та інтенсивностей)

в кераміці  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержаній при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ,

зумовлена її зволоженням та підсушування: ПП – початкове підсушування, ПЗ – після зволоження, ФП – фінальне підсушування.

Додаткові дослідження, які проводилися після 2, 3 та 7 днів після зволоження зразків кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , демонструють поступове зростання часу життя  $\tau_4$  та

інтенсивності  $I_4$ , що свідчить про вивільнення вологи з внутрішніх порожнин кераміки (табл. 6.9, рис. 6.11).

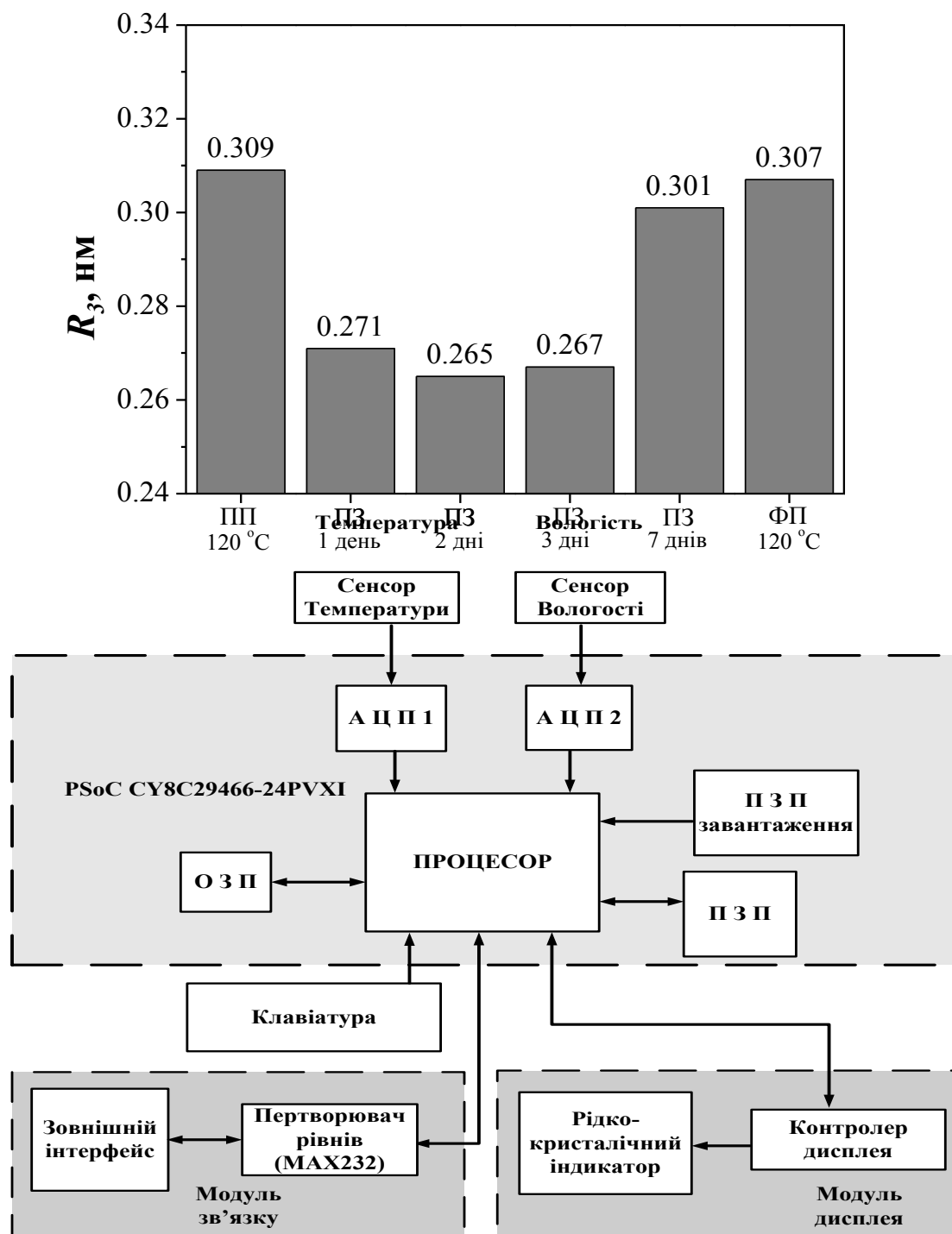


Рис. 6.12. Зміна радіусів нанопор  $R_3$  та  $R_4$ , обчислених за моделлю Тао-Ельдруса з використанням часів життя  $\sigma$ - $Ps$ -пов'язаних компонент, для кераміки  $MgO-Al_2O_3$ , одержаної при 1100 °C, внаслідок її зволоження та підсушування: ПП – початкове підсушування, ПЗ – після зволоження, ФП – фінальне підсушування.

Після фінального підсушування зразків кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  (спеченої при  $1100^\circ\text{C}$ ) у вакуумі при  $120^\circ\text{C}$  впродовж 4 год, початковий об'єм пор має тенденцію до відновлення (рис. 6.12). Однак, значення параметрів четвертої компоненти відновлюються не повністю, про що свідчить той факт, що певна частина молекул води залишилась адсорбованою та не вивільнилася назовні.

Трансформації вільного об'єму, зумовлені сорбційними процесами вологи в кераміці  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , спеченій при  $1100^\circ\text{C}$ , подано також в табл. 6.10. Окрім радіусів нанопор  $R_3$  та  $R_4$ , обчислених за моделлю Тао-Ельдруса, визначено вклад відповідного вільного об'єму (нанопор) за напівемпіричним співвідношенням:

$$f_v = C \cdot V_f \cdot I_{o-Ps} \quad (6.3)$$

де  $V_f = 4/3 \cdot \pi \cdot R_{o-Ps}^3$  – вільний об'єм, обчислений з використанням часів життя  $o\text{-Ps}$ -пов'язаних компонент в сферичній апроксимації;  $I_{o-Ps}$  – інтенсивність  $o\text{-Ps}$ -пов'язаних компонент,  $C$  – емпіричний параметр рівний 0,0018.

Таблиця 6.10

#### Параметри захоплення позитронів та вільного об'єму

для кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержаної при  $1100^\circ\text{C}$ , після різних етапів зволоження

Історія зразка	Параметри захоплення позитронів			Параметри вільного об'єму			
	$\tau_{av.}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$\kappa_d$ , нс <sup>-1</sup>	$R_3$ , нм	$\sim f_3$ , %	$R_4$ , нм	$\sim f_4$ , %
початково підсушені ПП	0,254	0,21	1,10	0,309	0,38	1,844	11,75
після зволоження ПЗ (1 день)	0,263	0,21	1,15	0,271	0,66	1,539	2,43
після зволоження ПЗ (2 дні)	0,258	0,21	1,14	0,265	0,61	1,577	3,30
після зволоження ПЗ (3 дні)	0,264	0,21	1,13	0,267	0,57	1,654	3,78
після зволоження ПЗ (7 днів)	0,257	0,21	1,16	0,301	0,55	1,708	5,02
фінально підсушені ФП	0,257	0,21	1,08	0,307	0,46	1,810	8,36

Найсуттєвіші зміни, зумовлені процесами сорбції вологи, спостерігаються для найбільших нанопор радіусом  $\sim 1,8$  нм. Інтенсивність цієї компоненти не повертається до вихідного значення після висушування кераміки, оскільки не вся волога вивільняється в внутрішніх нанопор. Зменшення значення часу життя  $\tau_4$  після висушування кераміки може бути зумовлено формуванням тонких шарів молекул води, що неповністю вивільнилася при  $120^\circ\text{C}$ . Таким чином, ефективний радіус пор може зменшуватися від  $R$  до  $r$  (рис. 6.13), що характеризує пори, оточені шаром молекул води, подібно як в полімерах [224]. Такий процес сприяє зменшенню часу життя  $\tau_4$ .

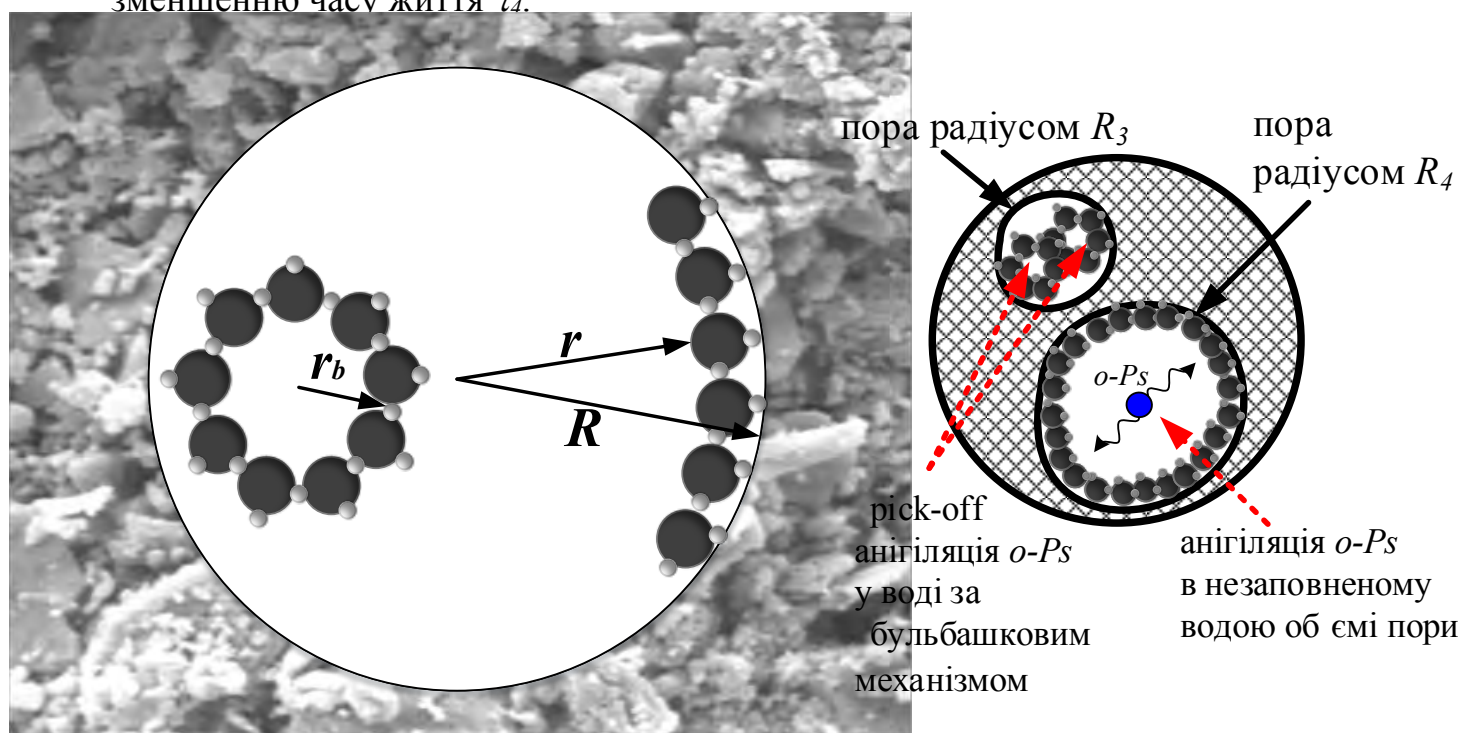


Рис. 6.13. Схематична модель, яка ілюструє зміни радіусів пор після наповнення їх вологою: початковий об'єм пор зменшується через утворення шару фізично сорбованої вологи (характерна для більших пор, відображається четвертою компонентою); в випадку повного наповнення пори вологою, анігіляція  $o\text{-Ps}$  відбувається через «бульбашковий» ( $r_b \approx 0,3$  нм) механізм у воді (відображає третя компонента).

Щодо третьої компоненти, то тут спостерігається інша тенденція. Час життя  $\tau_3$  зменшується після зволоження кераміки з поступовим його збільшенням при висушуванні, а інтенсивність  $I_3$  – зростає, що свідчить про анігіляцію *o- $Ps$*  в наповнених вологою нанопорах (табл. 6.9, рис. 6.11). Наявність води в менших нанопорах радіусом  $\sim 0,3$  нм після процедури підсушування в порівнянні з вихідною керамікою відображається в збільшенні інтенсивності  $I_3$  та незначному зменшенні часу життя  $\tau_3$ . Слід відзначити, що час життя *o- $Ps$*   $\sim 1,8$  нс відображає анігіляцію в «бульбашках» води радіусом  $r_b \approx 0,3$  нм, про що свідчить зростання інтенсивності  $I_3$  при зволоженні.

Подальші дослідження сорбційних ефектів проводилися для технологічно модифікованої кераміки  $MgO-Al_2O_3$ , спеченої при  $1200^\circ C$ ,  $1300^\circ C$  та  $1400^\circ C$  в три етапи: на початковому етапі після підсушування у вакуумі при  $120^\circ C$  впродовж 4 год, після витримки 7 днів в дистильованій воді та після фінального підсушування при  $120^\circ C$  впродовж 4 год. Одержані спектри ЧЖАП (рис. 6.14) опрацьовували з використанням розділеного x4-розкладу (рис. 6.15), як і випадку кераміки, спеченої при  $1100^\circ C$ . Параметри приписування подано в табл. 6.11.

Аналізуючи першу компоненту початково підсушених зразків кераміки, спеченої при різних  $T_c$ , можна побачити, що інтенсивність  $I_1$  зростає, що свідчить про більший вміст основної фази шпінелі, тобто підвищення її досконалості. Друга дефектна компонента демонструє спадання інтенсивності  $I_2$  та зменшення часу життя  $\tau_2$ , що свідчить про зменшення вмісту додаткових фаз та зменшення розміру дефектів, де анігілюють позитрони (табл. 6.11). При цьому спадає час життя  $\tau_b$  та зменшується швидкість захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$  (табл. 6.12). Таким чином, розмір та кількість вільно-об'ємних включень (об'ємних дефектів) поблизу міжзеренних границь в кераміці  $MgO-Al_2O_3$  зменшується при зростанні  $T_c$ .

Час життя  $\tau_3$  третьої *o- $Ps$* -пов'язаної компоненти збільшується з  $T_c$ , а її інтенсивність  $I_3$  зменшується. Такі зміни зумовлені збільшенням розміру дрібних нанопор радіусом  $R_3$  та зменшення їх кількості через зростання контакту між зернами. Час життя  $\tau_4$  та інтенсивність  $I_4$  четвертої компоненти закономірно спадає

при зростанні температури спікання, що свідчить про зменшення розміру та кількості нанопор радіусом  $R_4$  (рис. 6.16).

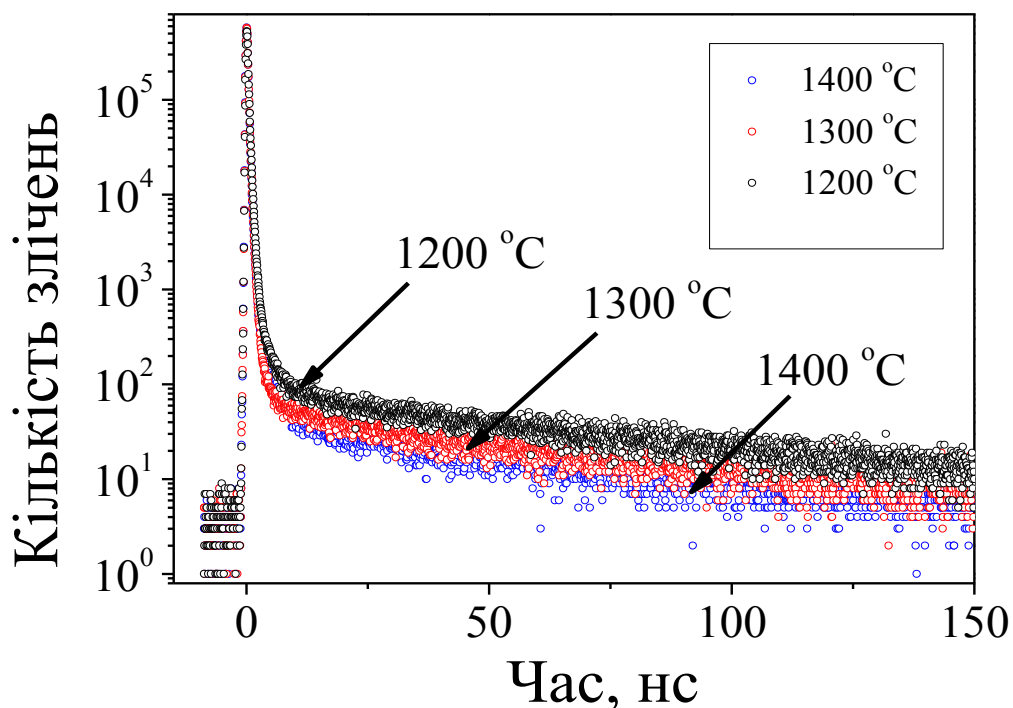


Рис. 6.14. Нормалізовані спектри ЧЖАП для модифікованої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержаної при 1200 °C, 1300 °C та 1400 °C.

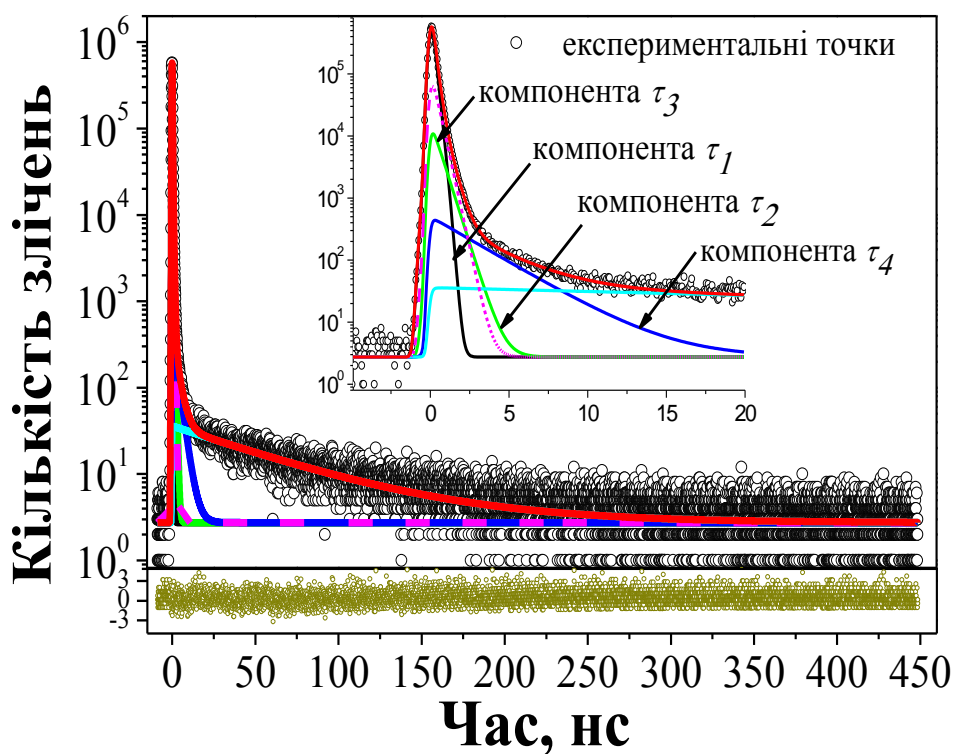


Рис. 6.15. Розділений  $\times 4$ -розклад нормалізованого спектру ЧЖАП для кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержаної при 1400 °C (б).

Після зволоження в всіх зразках кераміки  $MgO-Al_2O_3$ , спеченої при різних  $T_c$ , час життя  $\tau_2$  другої компоненти спадає, а інтенсивність  $I_2$  – зростає, що демонструє інтенсифікацію анігіляції позитронів на дефектах поблизу міжзеренних границь при зволоженні кераміки. Після фінального підсушування значення інтенсивностей практично повертаються до своїх вихідних значень, тоді як часи життя, в основному, перевищують вихідні значення у зразках, одержаних при вищих  $T_c$ . Отже, адсорбційні процеси вологи в кераміці  $MgO-Al_2O_3$  супроводжується фрагментацією пустот, а десорбційні – їх агломерацією.

Таблиця 6.11

Параметри приписування для кераміки  $MgO-Al_2O_3$ , одержаної при 1200 °С, 1300 °С та 1400 °С, після різних етапів зволоження

Історія зразка	$\tau_1$ , нс	$I_1$ , в.о.	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , в.о.	$\tau_3$ , нс	$I_3$ , в.о.	$\tau_4$ , нс	$I_4$ , в.о.
$T_c = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$								
початково підсушені ПП	0,164	0,73	0,443	0,24	2,347	0,011	70,51	0,020
після зволоження ПЗ (1 день)	0,167	0,64	0,426	0,31	2,047	0,038	58,67	0,004
фінально підсушені ФП	0,163	0,72	0,429	0,23	2,290	0,031	68,87	0,017
$T_c = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$								
початково підсушені ПП	0,155	0,82	0,414	0,16	2,426	0,008	68,74	0,014
після зволоження ПЗ (1 день)	0,161	0,76	0,400	0,21	2,619	0,018	58,33	0,007
фінально підсушені ФП	0,156	0,82	0,421	0,15	2,448	0,007	68,17	0,014
$T_c = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$								
початково підсушені ПП	0,152	0,88	0,388	0,11	2,504	0,007	62,32	0,008
після зволоження ПЗ (1 день)	0,160	0,77	0,409	0,20	2,562	0,022	57,35	0,006
фінально підсушені ФП	0,154	0,89	0,402	0,10	2,539	0,007	61,85	0,008

В кераміці  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , спеченій при  $T_c = 1200$  °С, яка містить значну кількість додаткової фази та володіє недостатньо сформованою поруватою структурою, значення часів життя  $\tau_3$  третьої компоненти після зволоження спадає, а інтенсивність збільшується від 1,1 % до 3,8 %. Такі трансформації свідчать про анігіляцію  $o\text{-Ps}$  в основному в наповнених вологою нанопорах за «бульбашковим» механізмом, що відображається у зменшенні часу життя та збільшенні інтенсивності третьої компоненти [337,344,345].

Таблиця 6.12

Параметри захоплення позитронів та вільного об'єму  
для кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержаної при 1200 °С, 1300 °С та 1400 °С,  
після різних етапів зволоження

Історія зразка	Параметри захоплення позитронів			Параметри вільного об'єму			
	$\tau_{av.}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$\kappa_d$ , нс <sup>-1</sup>	$R_3$ , нм	$\sim f_3$ , %	$R_4$ , нм	$\sim f_4$ , %
$T_c = 1200$ °С							
початково підсушені ПП	0,232	0,19	0,94	0,319	0,26	1,852	9,62
після зволоження ПЗ (1 день)	0,252	0,21	1,19	0,293	0,72	1,636	1,16
фінально підсушені ФП	0,229	0,19	0,93	0,296	0,61	1,821	7,77
$T_c = 1300$ °С							
початково підсушені ПП	0,197	0,17	0,66	0,325	0,20	1,818	6,18
після зволоження ПЗ (1 день)	0,213	0,19	0,80	0,340	0,52	1,630	2,40
фінально підсушені ФП	0,198	0,17	0,63	0,327	0,20	1,807	6,06
$T_c = 1400$ °С							
початково підсушені ПП	0,178	0,16	0,44	0,331	0,19	1,701	3,07
після зволоження ПЗ (1 день)	0,211	0,18	0,78	0,335	0,63	1,613	1,74
фінально підсушені ФП	0,179	0,16	0,40	0,334	0,19	1,692	3,02



Після фінального підсушування кераміки значення параметрів третьої компоненти ( $\tau_3$ ,  $I_3$ ) не повертаються до вихідних значень, особливо інтенсивність  $I_3$ , оскільки через недостатньо розвинені транспортні пори не вся волога виходить з внутрішніх пустот кераміки, частина пор залишається закупореними вологою, що може виключити їх з роботи в адсорбційно-десорбційних циклах.

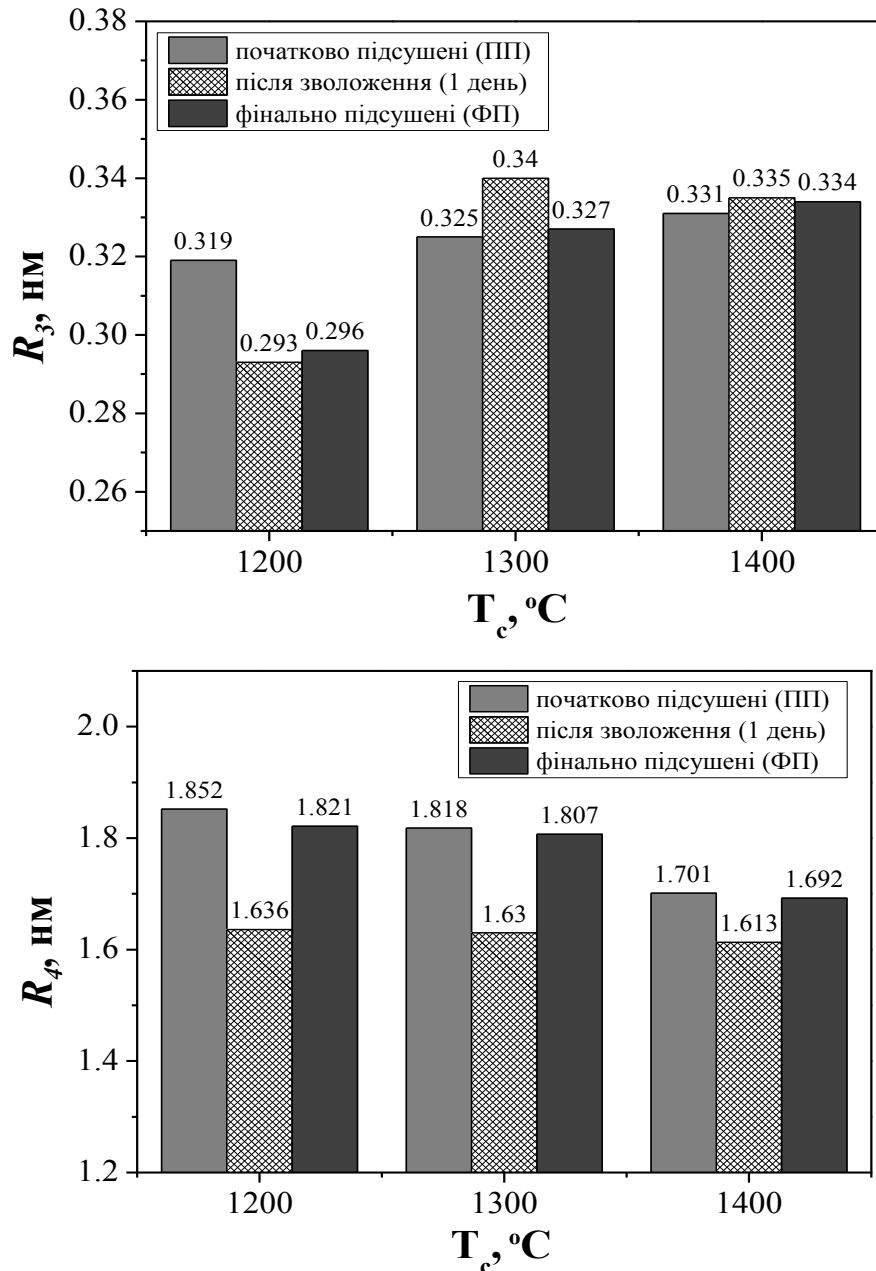


Рис. 6.16. Зміна радіусів нанопор  $R_3$  та  $R_4$ , обчислених за моделлю Тао-Ельдруса з використанням часів життя *o*-*Ps*-пов'язаних компонент, для кераміки  $MgO-Al_2O_3$ , спеченій при 1200 °C, 1300 °C та 1400 °C внаслідок її зволоження та підсушування: ПП – початкове підсушування, ПЗ – після зволоження, ФП – фінальне підсушування.

Таким чином, з використанням високо-статистичних досліджень методом ЧЖАП вдалося одержати інформацію про два типи нанопор в модифікованій кераміці  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ . Розпад атомів  $o\text{-Ps}$  у нанопорах зволжених і сухих зразків кераміки відбувається за різними механізмами. При зволоженні кераміки зменшення часу життя четвертої компоненти  $\tau_4$  супроводжується зменшенням інтенсивності  $I_4$ , в той час як зниження часу життя третьої  $\tau_3$  приводить до зростання інтенсивності  $I_3$ . В першому випадку зменшення часу життя  $\tau_4$  та інтенсивності  $I_4$  зумовлене розташуванням шару молекул води по стінках нанопор, що і супроводжується зменшенням розміру вільного об'єму, де відбувається захоплення атомів  $o\text{-Ps}$ . В другому випадку механізм анігіляції  $o\text{-Ps}$  є складнішим, розпад атомів  $o\text{-Ps}$  може відбуватися як в сухих порах (при відсутності зволоження кераміки), так і в бульбашках води за процесом "pick-off". Останній процес приводить до зростання інтенсивності  $I_3$ .

Отже, модифікована багатоканальна модель позитронної анігіляції в кераміці  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , окрім каналу захоплення позитронів дефектами, містить канал розпаду атомів  $o\text{-Ps}$ , що відображає два принципово різні анігіляційні процеси в двох типах нанопор при зволоженні: "pick-off" анігіляцію  $o\text{-Ps}$  у воді, адсорбованій дрібними нанопорами, за «бульбашковим» механізмом та у вільному об'ємі більших нанопор, незаповненому водою (рис. 6.13).

Крім цього, встановлено, що волога впливає і на параметри захоплення позитронів дефектами поблизу міжзеренних границь (друга компонента спектру). Зміни параметри цієї дефектної компоненти та третьої компоненти під дією вологи є однотипними. Тому в даному випадку можна відділити параметри наноструктурування дефектів під дією вологи, застосувавши алгоритм взаємозв'язаного  $x_3$ - $x_2$  розкладу анігіляційних спектрів. Щодо використання четвертої компоненти у запропонованому підході, можна застосувати два різні підходи. В рамках першого з них можна оцінити вплив фізично- та хімічно-сорбованої вологи на модифікацію міжзеренних границь в кераміці при її зволоженні. Відповідно до другого підходу можна вивчити закономірності

наноstrukturування кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  під дією вологи, адсорбованої всіма нанопорами кераміки.

Друга та третя компоненти спектрів ЧЖАП є взаємозв'язаними, для кераміки можливе заміщення позитронієвих пасток (третя компонента) позитронними (друга компонента). Четверта компонента відображає зовсім інші процеси в більших нанопорах (не хемосорбцію) під час їх зволоження. Тому в рамках першого підходу можна припустити, що дана компонента не впливає на захоплення позитронів дефектами на міжзеренних границях.

#### **6.4. Наноstrukturування об'єктів пустоти в кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ при зволоженні**

Як було показано вище, модифікована кераміка  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  володіє хорошою адсорбційною здатністю, що забезпечується розгалуженою поруватою структурою матеріалу та специфікою формування зерен та міжзеренних границь. Більш цікавим є вивчення десорбційних процесів в кераміці, оскільки частина вологи залишається у внутрішній структурі матеріалу, локалізуючись на міжзеренних границях та в дрібних нанопорах. Внаслідок цього відбувається наноstrukturування дефектів та пустот у матеріалі. Тому параметри захоплення позитронів, спричинені залишками вологи, були оцінені з використанням алгоритму  $x_3-x_2$  розкладу анігіляційного спектру [226]. Як вихідну матрицю взято кераміку  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  зволожену впродовж 7 днів в дистилляторі при 100 % відносної вологості, а за модифіковану матрицю – фінально підсушену кераміку у вакуумі впродовж 4 год при 120 °C. В процедурі декомпозиції використано формалізм, детально описаний в розділі 2, 3 та 4. Результати подано в табл. 6.13.

Як зазначалося вище, структура кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , спеченої при 1100 °C та 1200 °C ще недостатньо розвинена, і не вся волога десорбується, частина закупорює пустоти на міжзеренних границях. Кераміка, одержана при вищих температурах 1300 °C та 1400 °C володіє розвиненою структурою зерен та пор. Однак аналіз впливу вологи на параметри захоплення позитронів на міжзеренних границях кераміки доцільно порівнювати не в залежності від температури одержання цього

матеріалу, а в межах окремих зразків різної досконалості в порівнянні з відповідними параметрами для модифікованої матриці (фінально підсушених зразків кераміки  $MgO-Al_2O_3$ ). Порівняння параметрів цих параметрів подано в табл. 6.14.

Таблиця 6.13

Параметри власного захоплення модифікованої кераміки  $MgO-Al_2O_3$ , спеченої при різних  $T_c$ , внаслідок її зволоження (обчислені в рамках алгоритму  $x^3-x^2$  розкладу)

$T_c$ , °C	$\tau_n$ , нс	$I_n$ , в.о.	$\tau_{int}$ , нс	$I_{int}$ , в.о.	$\tau_{av.}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$K_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , нс	$\tau_2/\tau_b$
1100	0,174	0,344	0,438	0,156	0,257	0,214	1,085	0,224	2,046
1200	0,235	-0,045	0,396	-0,023	0,289	0,272	0,580	0,124	1,455
1300	0,151	0,408	0,446	0,068	0,193	0,167	0,629	0,279	2,676
1400	0,153	0,490	0,430	0,086	0,195	0,170	0,630	0,260	2,534

Таблиця 6.14

Порівняння параметрів власного захоплення з відповідними параметрами модифікованої матриці  $MgO-Al_2O_3$  (обчислені в рамках алгоритму  $x^3-x^2$  розкладу)

$T_c$ , °C	Параметри модифікованої матриці					Параметри власного захоплення				
	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , в.о.	$\tau_{av.}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$K_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_{int}$ , нс	$I_{int}$ , в.о.	$\tau_{av.}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$K_d$ , нс <sup>-1</sup>
1100	0,459	0,29	0,257	0,21	1,08	0,438	0,156	0,257	0,214	1,085
1200	0,429	0,23	0,229	0,19	0,93	0,396	-0,023	0,289	0,272	0,580
1300	0,421	0,15	0,198	0,17	0,63	0,446	0,068	0,193	0,167	0,629
1400	0,402	0,10	0,179	0,16	0,40	0,430	0,086	0,195	0,170	0,630

В кераміці, спеченій при 1100 °C, значення дефектно-пов'язаного часу життя  $\tau_{int}$ , зумовленого десорбцією води, є нижчим, ніж у випадку модифікованої матриці. Однак значення таких параметрів захоплення позитронів як час життя  $\tau_{av.}$ ,  $\tau_b$ , а також швидкість захоплення позитронами  $K_d$  залишаються без змін. Це свідчить

про те, що частина адсорбованої вологи, яка закупорила місця захоплення позитронів на міжзеренних границях, зменшила об'єм пустот, однак ефективність анігіляції залишилася без змін. У випадку кераміки, одержаної при 1200 °С, значення  $\tau_{int}$  значно зменшується в порівнянні з  $\tau_2$  для модифікованої матриці, а інтенсивність  $I_{int}$  набуває від'ємного значення. Такі трансформації свідчать про те, що значна кількість вологи не десорбувалася, а повністю закрила дефектні пустоти на міжзеренних границях, «виключивши» їх. Як наслідок, швидкість захоплення позитронів також суттєво знизилася.

Для більш досконалої кераміки, спеченої при 1300 °С та 1400 °С, спостерігається дещо інша тенденція. Час життя  $\tau_{int}$  в обох випадках зростає, а решту параметрів захоплення позитронів дефектами залишається без змін, або незначно змінюється. Збільшення розміру пустот де анігілюють позитрони може бути пов'язана з тим, що хемосорбована волога на міжзеренних границях трансформувала існуючі пастки для захоплення позитронів, збільшивши їх розміри. Крім цього, розширення розміру дефектних пустот на міжзеренних границях забезпечила хорошу десорбційну здатність кераміки.

Отже, пари адсорбованої вологи проникають до міжзеренних границь кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та трансформують місця захоплення позитронів дефектами. У випадку кераміки з недостатньо розвиненою структурою шар недесорбованої вологи зменшує вільний об'єм пустот або закупорює їх. В кераміці з розвиненою структурою розміри та кількість дефектів на міжзеренних границях значно менша.

Зовсім інший адсорбційний механізм має місце при поміщенні кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не в дистиллятор з відносною вологістю 100 %, а при її зануренні у воду. В цьому випадку спектри ЧЖАП розкладали на три компоненти. Параметри припасування та захоплення позитронів дефектами у “сухих” (дослідження проведені при 20 °С та відносній вологості 35 %) та “вологих” зразках кераміки, спеченої при різних температурах, подані в табл. 6.15. З таблиці видно, що найбільших змін зазнає третя компонента. Наповнення нанопор кераміки водою проявляється у збільшенні інтенсивності  $I_3$  від 0,02 до 0,12-0,15, що відображає інтенсивнішу анігіляцію *o*-Ps в нанопорах при їх наповненні водою.

Як і у попередньому випадку, параметри власного захоплення позитронів, спричинені водою, оцінювалися з використанням алгоритму  $x^3-x^2$  розкладу спектрів. За вихідну матрицю взято зразки “вологоді” кераміки  $MgO-Al_2O_3$ , а за модифіковану матрицю – “суху” кераміку, спечену при відповідних температурах. Порівняльний аналіз параметрів власного захоплення позитронів та відповідних параметрів для модифікованої матриці (“сухих” зразків кераміки  $MgO-Al_2O_3$ ) подано в табл. 6.16.

Таблиця 6.15

Параметри припасування та захоплення позитронів  
для “сухих” та “зволожених” зразків кераміки  $MgO-Al_2O_3$

$T_c$ , °C	пере- історія	Параметри припасування						Параметри захоплення позитронів				
		$\tau_1$ , нс	$I_1$ , в.о.	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , в.о.	$\tau_3$ , нс	$I_3$ , в.о.	$\tau_{av.}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$K_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , нс	$\tau_2/\tau_b$
1100	сухий	0,24	0,68	0,50	0,30	2,59	0,02	0,320	0,285	0,663	0,215	1,75
	вологий	0,24	0,56	0,50	0,29	1,88	0,15	0,329	0,292	0,739	0,208	1,71
1200	сухий	0,23	0,70	0,47	0,28	2,39	0,02	0,299	0,269	0,634	0,201	1,74
	вологий	0,23	0,59	0,48	0,28	1,88	0,13	0,310	0,276	0,729	0,204	1,74
1300	сухий	0,22	0,72	0,44	0,26	2,19	0,02	0,278	0,254	0,603	0,186	1,74
	вологий	0,22	0,54	0,46	0,32	1,88	0,15	0,309	0,273	0,882	0,187	1,69
1400	сухий	0,19	0,76	0,36	0,22	1,90	0,02	0,228	0,213	0,558	0,147	1,69
	вологий	0,21	0,56	0,43	0,32	1,94	0,12	0,290	0,258	0,886	0,172	1,67

Як видно з табл. 6.16, для кераміки, спеченої при різних  $T_c$ , значення дефектно-пов'язаного часу життя  $\tau_{int}$ , зумовленого десорбцією води, залишилося таким самим як для модифікованої матриці (“сухих” зразків кераміки). Інші значення параметрів захоплення позитронів дефектами, такі як середній час життя  $\tau_{av.}$ , час життя  $\tau_b$ , пов'язаний з анігіляцією позитронів в вільній від дефектів області матеріалу, а також швидкість захоплення позитронів дефектами  $K_d$  не зазнали трансформацій. Однак інтенсивність третьої компоненти у “вологий” кераміці є на порядок вищою, ніж у “сухий”. Такий результат може свідчити про те, що фізично адсорбована вода

заповнює нанопори кераміки, де відбувається “pick-off” анігіляція  $o$ - $Ps$  у воді за “бульбашковим” механізмом, про що свідчить час життя  $\tau_3 \approx 1,88$  нс (відображає анігіляцію  $o$ - $Ps$  у воді) [224]. Однак фізично сорбована вода не модифікує параметри захоплення позитронів дефектами біля міжзеренних границь.

Таблиця 6.16

Порівняння параметрів власного захоплення

з відповідними параметрами модифікованої матриці  $MgO-Al_2O_3$  (“сухої” кераміки)  
(обчислені в рамках алгоритму x3-x2 розкладу спектру)

$T_c$ , °C	Параметри модифікованої матриці					Параметри власного захоплення				
	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , в.о.	$\tau_{av.}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$K_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_{int}$ , нс	$I_{int}$ , в.о.	$\tau_{av.}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$K_d$ , нс <sup>-1</sup>
1100	0,50	0,30	0,32	0,28	0,60	0,500	0,261	0,320	0,285	0,667
1200	0,47	0,28	0,30	0,27	0,60	0,468	0,237	0,298	0,269	0,637
1300	0,44	0,26	0,27	0,25	0,60	0,436	0,217	0,277	0,253	0,607
1400	0,36	0,22	0,24	0,20	0,60	0,338	0,167	0,217	0,203	0,582

Таким чином, в кераміці  $MgO-Al_2O_3$  хімічно адсорбована волога проникає до міжзеренних границь та трансформує параметри захоплення позитронів дефектами, тоді як фізично сорбована вода, в основному, локалізується в нанопорах і не модифікує параметри захоплення позитронів біля міжзеренних границь [345].

В рамках іншого підходу (при використанні x4-розкладу анігіляційного спектру) можна вивчити закономірності наноструктурування кераміки  $MgO-Al_2O_3$  під дією вологи, адсорбованої всіма нанопорами кераміки.

Як було показано вище, в кераміці  $MgO-Al_2O_3$  друга та третя компоненти є взаємозамінними, оскільки збільшення інтенсивності третьої компоненти  $I_3$  супроводжуються зменшенням інтенсивності другої компоненти  $I_2$  у зволоженій кераміці, одержаній при різних  $T_c$ . Зважаючи на це, ці дві компоненти можна усереднити, отримавши три модифіковані компоненти  $(\tau_1, I_1)$ ,  $(\tau_{2,3}, I_{2,3})$  та  $(\tau_4, I_4)$ . Четверта компонента відображає інший механізм анігіляції  $o$ - $Ps$ , на відміну від третьої. Як видно з табл. 6.17, усереднені розміри трансформованих пасток, де захоплюються позитрони (відображає час життя  $\tau_{2,3}$ ) логічно є значно більшими.

Аналіз проведений для початково підсушених зразків кераміки (ПП), одержаної при 1100 °С, 1200 °С, 1300 °С та 1400 °С, та після зволоження у дистилляторі (ПЗ).

З використанням алгоритму взаємозв'язаного  $x_3$ - $x_2$  розкладу (в даному випадку можна позначити як  $x_4$ - $x_{2,3}$ ) позитронних анігіляційних спектрів встановлено, що адсорбована волога створює нові місця для захоплення позитронів. Про це свідчить додатне значення інтенсивності  $I_{int}$  (табл. 6.18). Значення параметра  $\tau_b$  є співмірним для модифікованої керамічної матриці та для випадку власної анігіляції після застосування алгоритму. Це свідчить про можливість застосування даного підходу для вивчення наноструктурування кераміки  $MgO-Al_2O_3$  під дією адсорбованої вологи, яка виступає модифікатором.

Таблиця 6.17

Параметри припасування та захоплення позитронів, одержані в рамках модифікації  $x_4$ -розкладу анігіляційного спектру для кераміки  $MgO-Al_2O_3$

Історія	$\tau_1$ , нс	$I_1$ , в.о.	$\tau_{2,3}$ , нс	$I_{2,3}$ , в.о.	$\tau_4$ , нс	$I_4$ , в.о.	$\tau_{av.}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$K_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_2 -$ $\tau_b$ , нс	$\tau_2/\tau_b$
1100 °С											
ПП	0,169	0,68	0,564	0,297	70,11	0,025	0,289	0,215	1,260	0,349	2,627
ПЗ	0,170	0,66	0,665	0,324	53,05	0,009	0,333	0,225	1,442	0,440	2,953
1200 °С											
ПП	0,164	0,73	0,526	0,251	70,51	0,020	0,257	0,199	1,074	0,327	2,643
ПЗ	0,167	0,64	0,603	0,348	58,67	0,004	0,321	0,224	1,525	0,379	2,691
1300 °С											
ПП	0,155	0,82	0,510	0,168	68,74	0,014	0,176	0,764	0,334	2,901	0,176
ПЗ	0,161	0,76	0,575	0,228	58,33	0,007	0,193	1,032	0,382	2,978	0,193
1400 °С											
ПП	0,152	0,88	0,515	0,117	62,32	0,008	0,195	0,166	0,544	0,349	3,108
ПЗ	0,160	0,77	0,622	0,222	57,35	0,006	0,263	0,192	1,039	0,430	3,241



Параметри власного захоплення, зумовлені зволоженням, для кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , обчислені в рамках взаємозв'язаного алгоритму (вихідна матриця – початково підсушена кераміка, модифікована матриця – кераміка після зволоження)

$T_c$ , °C	$\tau_n$ , нс	$I_n$ , В.О.	$\tau_{int}$ , нс	$I_{int}$ , В.О.	$\tau_{av.}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$K_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , нс	$\tau_2/\tau_b$
1100	0,178	0,437	0,738	0,204	0,356	0,235	1,351	0,503	3,140
1200	0,169	0,543	0,614	0,295	0,326	0,227	1,503	0,387	2,702
1300	0,166	0,451	0,598	0,134	0,265	0,199	1,000	0,399	3,007
1400	0,163	0,517	0,667	0,142	0,272	0,195	0,998	0,473	3,428

### 6.5. Вплив наноструктурної модифікованої кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ на її експлуатаційні характеристики, їх стабільність та відтворюваність

Досліджені змін внутрішнього вільного простору в модифікованій кераміці  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержаної за різних температур, впливатиме на електрофізичні властивості активних елементів сенсорів вологості, одержаних на її основі. Особливо яскраво ці впливи відображаються щодо відкритої поруватості, яка сприяє ефективній фізичній та хімічній адсорбції молекул води. Відомо, що чутливість до вологи кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  визначається залежністю електричного опору від відносної вологості середовища [300,335]. Розглянемо вплив еволюції внутрішнього вільного простору кераміки на її експлуатаційні властивості.

Залежності електричного опору  $R$  від відносної вологості для досліджуваної модифікованої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , одержаної при 1200 °C, 1300 °C та 1400 °C, зображені на рис. 6.17. Дослідження проводилися при температурі 20 °C в напрямку збільшення вологості та у зворотному напрямку для оцінки десорбційної здатності матеріалу.

Кераміка, одержана при 1200 °C, володіє чутливістю до вологи на ділянці ~33-96 % та незначним гістерезисом характеристики в десорбційному циклі. Зміна електричного опору становить 4 порядки. Така вогочутливість кераміки забезпечується тримодальним розподілом пор за розмірами та їх відповідною

кількістю в кожному з діапазонів. Для кераміки, спеченої при 1300 °С, властивий менший гістерезис характеристики а адсорбційно-десорбційних циклах, незважаючи на трансформацію тримодального розподілу пор за розмірами у бімодальний. Незначна кількість комунікаційних пор компенсується транспортними відкритими порами, які забезпечують ефективне надходження вологи у внутрішню структуру кераміки для проходження процесів капілярної конденсації. В кераміці, одержаній при вищій  $T_c=1400$  °С, гістерезис характеристики збільшується через модифікацію бімодального розподілу пор за розмірами та зменшення кількості комунікаційних пор розміром 10-100 нм. Процеси капілярної конденсації ефективно забезпечуються завдяки збільшенню кількості нанопор до 10 нм.

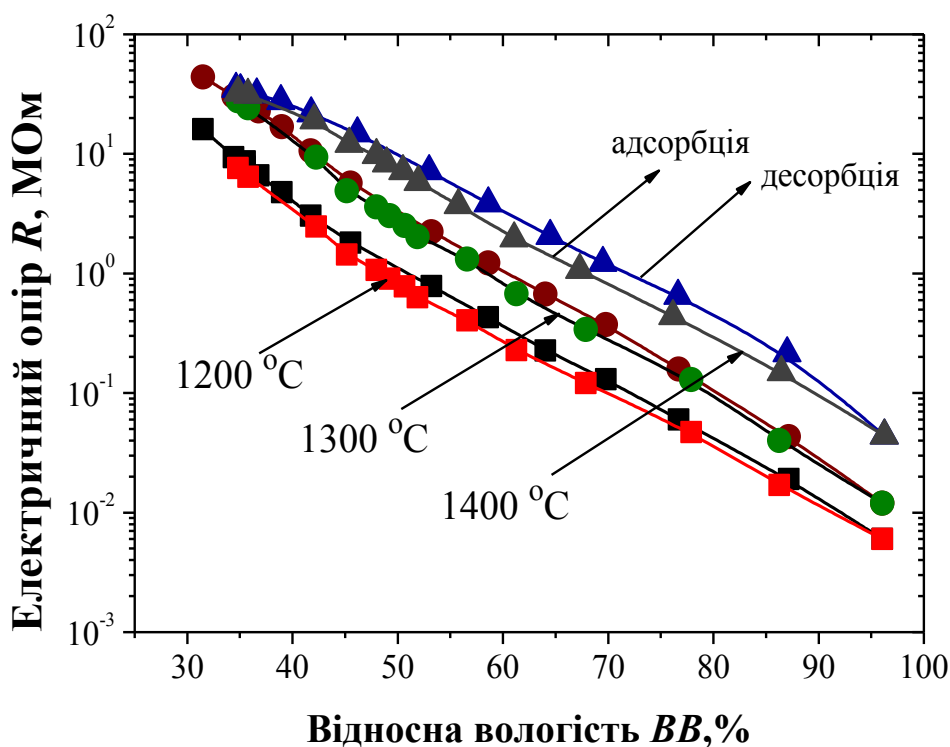


Рис. 6.17. Залежність електричного опору  $R$  від відносної вологості  $BB$  для модифікованої кераміки  $MgO-Al_2O_3$ , одержаної за різних  $T_c$ .

Проаналізувавши одержані результати для технологічно модифікованої кераміки  $MgO-Al_2O_3$ , слід зазначити, що для всіх зразків при вимірюванні електричного опору в адсорбційно-десорбційних циклах властивий гістерезис характеристики. Однак в кераміці, спеченій при 1300 °С, це нереверсивна складова є мінімальною завдяки значній кількості відкритих транспортних пор, які

забезпечують надходження вологи з навколишнього середовища в середину матеріалу навіть при бімодальному розподілі пор за розмірами. Таким чином, технологічна модифікація кераміки спричинила до еволюції відкритої поруватості від тримодального до бімодального розподілу пор за розмірами та покращення вологочутливості кераміки на ділянці відносних вологостей 33-96 % [335].

З метою вивчення стабільності та відтворюваності характеристик кераміки в часі для її подальшого застосування як активних елементів сенсорів вологості, були проведені термодеградаційні випробування впродовж 240 год при температурі 40 °С та відносні вологості 95 %. Результати досліджень зображені на рис. 6.18. Внаслідок таких деградаційних впливів усі зразки кераміки втрачають свою чутливість на ділянці низьких відносних вологостей. Це зумовлено недостатньою кількістю комунікаційних пор, які забезпечують надходження вологи в «робочі» нанопори. Частина дрібних нанопор закупорилася вологою.

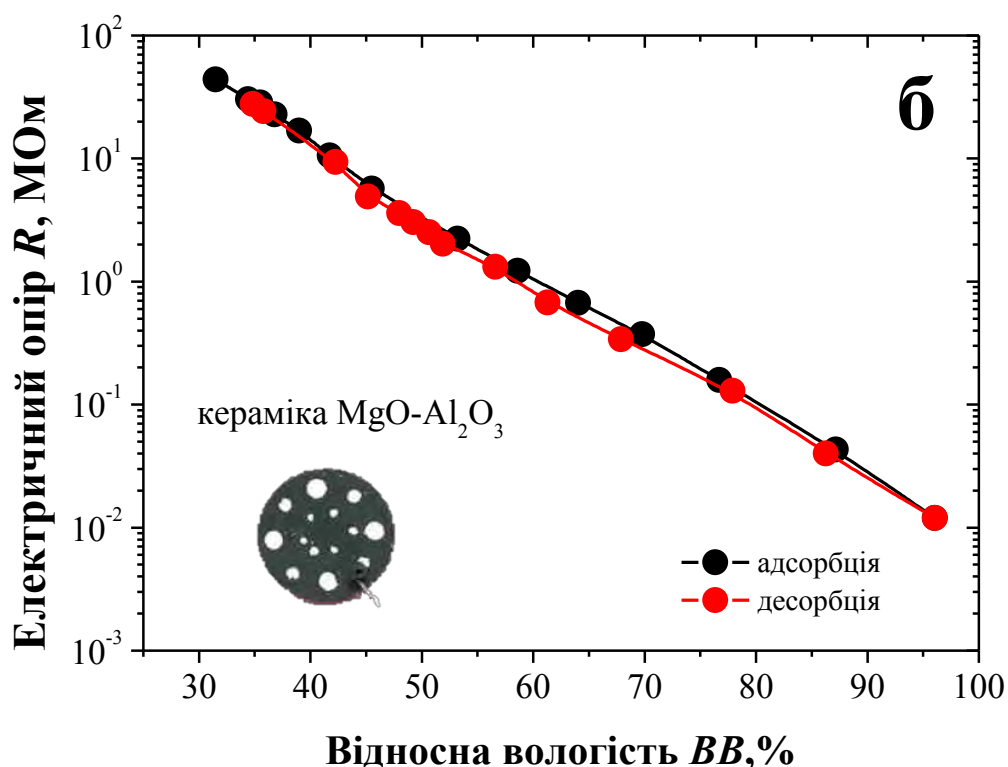


Рис. 6.18. Залежність електричного опору  $R$  від відносної вологості  $ВВ$  для модифікованої кераміки  $MgO-Al_2O_3$ , одержаної за різних  $T_c$ , в адсорбційно-десорбційному циклі після деградаційних випробувань.

Після деградаційних випробувань в зразках кераміки, спеченої при 1200 °С, залежність електричного опору від відносної вологості зміщується, тоді як в кераміці, одержаній при 1300 °С вона відтворює початкову залежність на ділянці 33-96 % з незначною втратою чутливості до 30 %.

На відміну від попередніх зразків, деградаційні випробування в кераміці, спеченій при 1400 °С призводять до втрати вологочутливості аж до 50 %. Це зумовлено тим, що макропори, які центруються біля ~380 нм, адсорбують більшу кількість води, ніж комунікаційні пори здатні десорбувати, закупоривши при цьому значну частину нанопор, які беруть участь у процесах капілярної конденсації. При цьому залежність також зміщується.

Таким чином, найменшим гістерезисом характеристики в адсорбційно-десорбційних циклах та відтворюваністю цих характеристик в часі володіють зразки модифікованої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , спеченої при 1300 °С, що забезпечується оптимальним для цього матеріалу бімодальним розподілом пор за розмірами, а також значною кількістю відкритих транспортних пор та дрібних нанопор [300,335].

Саме ці зразки є найкращими для подальшого використання як активних елементів сенсорів вологості та застосування в компонентах кібер-фізичних системах.

## 6.6. Висновки до розділу 6

1. Показано, що технологічна оптимізація волого-чутливої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  приводить до модифікації її зерен, міжзеренних границь та розподілу пор за розмірами. Встановлено, що при збільшенні кількості відкритих макропор, які виконують роль вологопровідних каналів та нанопор, в яких відбуваються процес капілярної конденсації, трансформований бі-модальний розподіл пор за розмірами забезпечує оптимальну вологочутливість кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ .

2. Показано, що з допомогою високо-статистичних досліджень поруватих матеріалів методом ЧЖАП вдається одержати інформацію про нанопори різних розмірів (за моделлю Тао-Ельдруп) та вивчити процеси, які в них відбуваються. Розклад спектру на чотири компоненти (x4-розклад) дозволив модифікувати

багатоканальну модель захоплення позитронів, яка об'єднує два канали: канал захоплення позитронів об'ємними дефектами та пустотами та розпад атомів  $o\text{-Ps}$ . Перша компонента спектру відображає основні мікроструктурні особливості шпінельної кераміки з характерними октаедричними та тетраедричними вакансіями, друга – відповідає об'ємним дефектам, що локалізовані поблизу міжзеренних границь, третя – описує процес «pick-off» анігіляції  $o\text{-Ps}$  в дрібних нанопорах та у воді за «бульбашковим» механізмом, а четверта – анігіляції  $o\text{-Ps}$  у об'ємі нанопор більшого розміру, незаповненому водою.

3. Для вивчення адсорбційно-десорбційних ефектів на нанорівні, дослідження спектрів ЧЖАП проведені у сухих та зволжених парах води зразках модифікованої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ . Показано, що у внутрішній структурі матеріалу працюють два типи пор за різними механізмами. Інтенсивність третьої компоненти спектру зростає у зволжених зразках, тоді як інтенсивність четвертої компоненти – спадає. Це свідчить про те, що у дрібних нанопорах анігіляція позитронію додатково відбувається у бульбашках води, що і приводить до збільшення інтенсивності  $I_3$ . Механізм анігіляції позитронію, який описує четверта компонента, свідчить про зменшення об'єму пор, де анігілює  $o\text{-Ps}$ , що спричинило розташуванням шару молекул води по стінках нанопор.

3. З використанням запропонованого алгоритму взаємозв'язаного  $x_3\text{-}x_2$  розкладу анігіляційних спектрів вивчено ефекти впливу вологи на процеси наноструктурування кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ . Показано, що фізично адсорбована вода заповнює нанопори кераміки, де відбувається «pick-off» анігіляція  $o\text{-Ps}$  у воді за «бульбашковим» механізмом, про що свідчить час життя  $\tau_3 \approx 1,88$  нс (відображає анігіляцію  $o\text{-Ps}$  у воді). Хімічно адсорбована волога проникає до міжзеренних границь та модифікує параметри захоплення позитронів дефектами, що супроводжується фрагментацією пустот при адсорбції вологи та їх агломерацію при десорбції, тоді як фізично сорбована вода в основному локалізується в нанопорах і практично не проникає до міжзеренних границь.

4. Вологочутливість діелектричної кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  визначається її відкритою поруватістю, яка сприяє ефективній фізичній та хімічній сорбції молекул

води. Вологочутливість кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  на ділянці  $VB \sim 33\text{--}96\%$  та мінімальний гістерезис в адсорбційно-десорбційних циклах зумовлені бімодальним розподілом пор за розміром. Втрата вологочутливості на ділянці низьких  $VB$  після деградаційних випробувань пов'язана із закупорюванням частини нанопор. Модифікована кераміка, одержана при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  проявляє стабільність та відтворюваність характеристик після деградаційних перетворень, що робить її придатною для сенсорних застосувань та створення на її основі товстоплівкових структур та компонентів складних кібер-фізичних систем.

## РОЗДІЛ 7

### ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ КЕРАМІЧНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ СЕРЕДОВИЩ В ОБ'ЄМНОМУ ТА ТРАНСФОРМОВАНОМУ ТОВСТОПЛІВКОВОМУ ВИКОНАННІ

Як зазначалося вище, наноструктуровані функціональні матеріали, зокрема шпінельна кераміка, халькогенідне скло та халькогалогенідна скло-кераміка все частіше використовуються як активні середовища в сенсоричі, оптоелектроничі, фотоничі, телекомунікаційних системах, приладах оптичної пам'яті, а в умовах сучасного суспільства стають однією з незамінних компонент для побудови інтелектуальних сенсорних інформаційно-вимірювальних систем [354-356]. Крім цього, останнім часом набули інтенсивного розвитку кібер-фізичні системи (КФС), які являють собою складні платформи взаємопов'язаних компонентів для забезпечення інтеграції фізичних процесів та кібер-світу [357,358]. Проте ефективна робота КФС можлива лише за умови забезпечення їх високоякісною первинною інформацією. Труднощі в реалізації таких технічних засобів вимагають розвитку нових підходів, які б дозволили одержати стабільні сенсорні елементи та структури з наперед визначеними функціональними властивостями на наноструктурному рівні.

Тому використання досліджуваних функціональних матеріалів на основі скла та кераміки з оптимальною структурою вільного простору, яка забезпечує не тільки ефективну експлуатаційну заданість сенсорних елементів на їх основі, але й можливість модифікації під дією зовнішніх чинників чи шляхом внесення додаткових компонентів в структуру матеріалу (в т.ч. наночастинок) з метою покращення та розширення їх властивостей в сучасних сенсорних та кібер-фізичних системах.

Однак існує ряд важливих промислових проблем, пов'язаних з гібридними мікроелектронними багатошаровими керамічними схемами, температурними сенсорами та сенсорами вологості, які необхідно виконати, зокрема, на одному кристалі. В цьому випадку необхідне не об'ємне, а плівкове виконання сенсорних компонентів. Вдалим вирішенням таких проблем є товстоплівкова технологія трафаретного друку, яка має суттєві переваги, серед яких висока продуктивність,

гнучкість, досягнення високої надійності, а також висока точність та взаємозамінність. Актуальною є мініатюризація товстоплівкових структур, які можуть бути виготовлені у різноманітних конфігураціях.

Не менш важливим є використанням інтегрованих сенсорних структур, які б забезпечували одночасне вимірювання кількох фізичних параметрів, зокрема, найпоширеніших – температури та відносної вологості.

Дотепер для одержання інтегрованих сенсорів температури та вологості резисторного типу пропонувалося два різні підходи – використання температурних залежностей електричного опору волого-чутливих шарів, або побудова залежностей електричного опору від відносної вологості навколишнього середовища для деяких температурно-чутливих шарів. Перший підхід, в основному, реалізується в товстих плівках ряду сполук зі структурою перовскітів, перш за все,  $\text{BaTiO}_3$  [212,213]. Другий підхід добре апробований для ряду товстоплівкових шпінельних матеріалів змішаних систем  $\text{Mn-Co-Ni}$  з додатками  $\text{RuO}_2$ , що сприяє хорошій часовій стабільності одержаних елементів. Проте в обох випадках суміжна чутливість товстоплівкових сенсорів є суттєво обмеженою неідеальністю структури внутрішніх волого-транспортних пор та базової шпінелі. Тому ефективнішим є альтернативний підхід, який полягає в розмежуванні функцій температурно- та волого-чутливості в двох різних плівках одного структурно-хімічного типу. Товстоплівкове виконання досліджуваної у попередніх розділах кераміки на основі змішаної системи  $\text{NiMn}_2\text{O}_4\text{-CuMn}_2\text{O}_4\text{-MnCo}_2\text{O}_4$  має цілий ряд переваг в порівнянні з іншими видами функціональної електрокераміки, особливо в комбінації з шарами волого-чутливої наноструктурованої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ .

В цьому випадку виникає ще одне важливе завдання – необхідність трансформації всіх функціональних властивостей об'ємних матеріалів з оптимальною наноструктурою вільного простору в пошарове та інтегроване мультифункціональне товстоплівкове виконання з метою подальших мініатюрних приладних застосувань.



## 7.1. Одержання та мікроструктурні особливості товстоплівкових структур

### 7.1.1. Технологія одержання товстоплівкових структур

Експериментальні зразки температурно- та волого-чутливих товстоплівкових структур одержували традиційним методом сіткографії [359-361] з використанням керамічного порошку температурно-чутливої кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ , а також модифікованої волого-чутливої шпінелі  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  з оптимальною структурою внутрішніх нанооб'єктів пористості та широким діапазоном чутливості.

Для приготування об'ємної температурно-чутливої кераміки вихідні реактиви у відповідних кількостях завантажували в халцедонові барабани і ретельно перемішували в планетарному млині САНД-1 в середовищі дистильованої води. Одержану суміш просушували при  $105\text{ }^\circ\text{C}$  і відпалювали в муфельній печі СНОЛ-1 при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 4 год. Після цього здійснювали повторне подрібнення та просушування даної суміші. Прес-порошок одержували шляхом додавання до просушеної шихти 5 %-ного водного розчину полівінілового спирту, після чого його частково просушували в сушильній шафі 2В-151, перетирали та просіювали через капронове сито. Розмір зерен полікристалічних порошоків напівпровідникової кераміки становив  $\sim 1\text{ мкм}$ , що забезпечувалось оптимальною швидкістю помолу  $130\text{ об/хв.}$  впродовж 7 год. Прес-заготовки формували під тиском на гідравлічному пресі МГ-10. Спінання кераміки здійснювали на повітрі в камерній печі за спеціальними температурно-часовими режимами. Властивості вихідних зразків об'ємної напівпровідникової кераміки та режими її одержані подано в табл. 7.1.

Як зазначалося в розділі 6, для одержання волого-чутливої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  бралися вихідні матеріали  $\text{MgO}$  або  $4\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в молярному співвідношенні 1:1 (розрахунок хімічного складу проводився на основі фазової діаграми), змішувалися та перемелювалися в кульовому планетарному млині САНД-1 в середовищі ацетону при швидкості обертання барабанів  $138\text{--}140\text{ об/хв.}$  упродовж 96 год. Одержана шихта просушувалася у випарювальних чашках впродовж 2 год. Приготування прес-порошку здійснювалося в декілька етапів.

Спочатку порошок просіювався через грубе капронове сито, після цього вводився пластифікатор. Одержана суміш просушувалася при температурі  $120 \pm 5$  °С упродовж 2 год. Після цього порошок знову просіювався почергово через грубе та дрібне капронове сито. Керамічні заготовки пресувалися з використанням преса ПГ-10 під тиском 166,4 МПа в таблетки діаметром 15 мм та товщиною 1 мм. Спінання кераміки здійснювали за такими температурно-часовими параметрами: нагрівання від кімнатної температури до 300 °С з швидкістю 100 °С/год, нагрівання від 300 °С до температури ізотермічного спінання з швидкістю 200 °С/год, ізотермічне спінання при температурі 1300 °С впродовж 5 год. та охолодження в режимі виключеної печі. Питома поверхні спечених зразків становила 6,93 м<sup>2</sup>/г.

Таблиця 7.1

## Властивості об'ємної температурно-чутливої кераміки

Хімічний склад кераміки	Параметри спінання	Фазовий склад	Електричний опір при $T = 25$ °С, Ом	Геометричні параметри заготовки, мм	
				товщина	діаметр
$\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$	1040 °С, 4 год.	однофазна: шпінель	24,5	10,2	1,70
$\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{1,9}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$	1200 °С, 1 год. та 920 °С, 24 год.	дві фази: шпінель, 11,5(6) % NiO	55,8	10,03	3,74

Для одержання пасти напівпровідникову та діелектричну кераміку подрібнювали в планетарному млині “Fritsch” впродовж 4 год. із швидкістю 130 об./хв. Пасту одержували на валковій пастотерці шляхом змішування керамічного порошку відповідних складів, органічного розчинника, органічної зв'язки СМ-2, порошку екологічного скла МБ-60 без вмісту РbО та оксиду вісмуту  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Склади температурно- та волого-чутливої паст подано в табл. 7.2.

Далі одержану пасту наносили на очищені підкладки з оксиду алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (марка Rubalit 708S) із Ag-Pd доріжками (QM21 – виробник Düron), попередньо сформованими методом сіткографії. Нанесені одношарові товсті плівки та багатошарові структури просушували при 180 °С протягом 20-30 хв. в сушильній

конвеєрній печі і спікали в печі РЕО-601-084 при 850 °С впродовж 15 хв з подальшим зниженням температури до кімнатної. В кінцевому варіанті товстоплівкові структури являли собою комплексну твердотільну систему, яка містила контактний шар та товсту плівку з кристалічних зерен основної фази та незначної кількості залишків скло-зв'язки та органічних компонентів, що не перевищує 0,01 % від загальної кількості матеріалу [362,363].

Таблиця 7.2

## Склад напівпровідникової та діелектричної паст

Компоненти	Паста на основі кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ та $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$		Паста на основі кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$	
	кількість, г	вміст, %	кількість, г	вміст, %
Базова кераміка	7,4	72,8	14,8	58
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0,3	2,9	0,96	4
Скло МБ-60	0,3	2,9	2,0	8
Органічна зв'язка СМ-2	1,8	17,7	7,0	27
Соснове масло	0,38	3,7	0,8	3

Таким чином, були одержані товстоплівкові температурно-чутливі елементи та багатошарові структури на основі  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  з  $p$ -типом електричної провідності,  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$  з  $p^+$ -типом електричної провідності та діелектричні товсті плівки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  ( $i$ -тип). Волого-чутливий товстоплівковий шар наносився на попередньо сформований температурно-чутливий шар. Зовнішній вигляд та конструктивні особливості одержаних структур зображено на рис. 7.1 та 7.2.

Варто зазначити, що формування товстоплівкових  $p-p^+$ ,  $p-p^+p$ , структур, а також інтегрованих температурно-волого-чутливих  $p-i-p^+$  структур проводилося в рамках єдиного технологічного процесу [364-268].

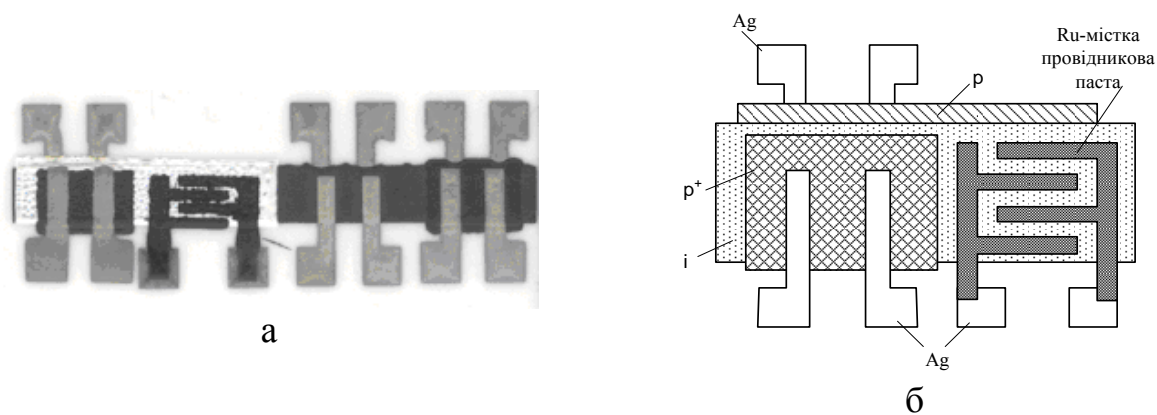


Рис. 7.1. Зовнішній вигляд (а) та конструктивні особливості (б)

мультифункціональних структур.

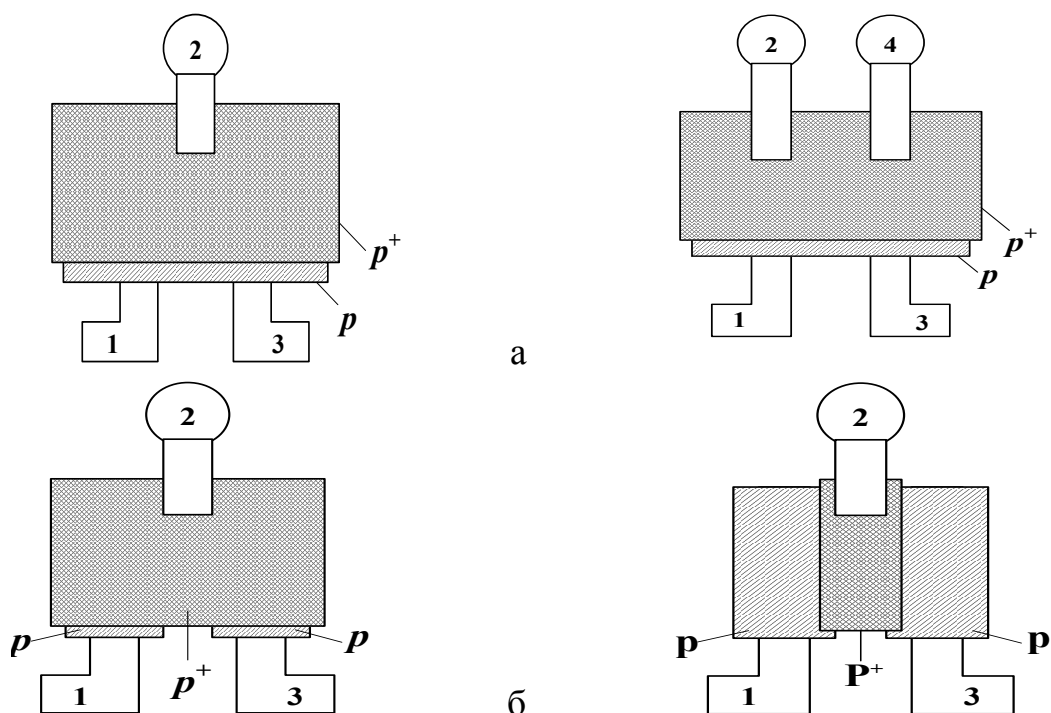


Рис. 7.2. Конструктивні особливості двошарових  $p-p^+$  (а)

та тришарових  $p-p^+p$  (б) сенсорних структур.

### 7.1.2. Фазовий склад температурно- та волого-чутливих товстих плівок

Як і у випадку об'ємної функціональної кераміки, фазовий склад товстих плівок на їх основі вивчався з допомогою РД на порошковому дифрактометрі ДРОН-2.0М за схемою геометрії Бреґга–Брентано (FeK $\alpha$ - випромінювання; інтервал кутів  $2\theta$   $10.00 \leq 2\theta \leq 140.00$ ; крок  $0.025^\circ 2\theta$ , час сканування в кроці 1.5 с). Дослідження проводилися на товстих плівках резистивного матеріалу (шпінелева фаза) без підкладки та товстих плівках резистивного матеріалу на підкладці Rubalit ( $Al_2O_3$ ).

Атестацію апаратури проведено за допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) та NIST SRM 660a (LaB<sub>6</sub>). Розрахунок теоретичних дифрактограм здійснювався за допомогою програми PowderCell (версія 2.3). Рентгенівський профільний та фазовий аналіз, уточнення кристалічної структури фаз методом Рітвельда проведено за допомогою програми FullProf.2k (версія 4.0) із пакета програм WinPLOTR [161]. Кількісний фазовий аналіз проведено під час уточнення методом Рітвельда, використовуючи методику Хілла та Говарда.

Дифрактограма резистивного матеріалу у вигляді товстої плівки p<sup>+</sup>-типу провідності (Cu<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.1</sub>Co<sub>1.6</sub>Mn<sub>1.2</sub>O<sub>4</sub>) на підкладці Rubalit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) зображена на рис. 7.3. Внаслідок профільного та рентгенівського фазового аналізу встановлено, що матеріал є двофазним та містить дифракційні лінії шпінелевої фази та оксиду алюмінію від підкладки. Присутності таких додаткових компонент товстої плівки як Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, виявлено не було, що свідчить про їх аморфний стан. Для коректнішого рентгеноструктурного, кількісного фазового та мікроструктурного аналізів знято масив експериментальних інтенсивностей та кутів відбивань від товстої плівки резистивного матеріалу шпінелі без підкладки (рис. 7.4). На дифрактограмі спостерігається аморфне гало на ділянці кутів 20-33° 2θ, яке виникає внаслідок технічних обмежень рентгенівської апаратури для об'єкту даної форми. Тестове дослідження матеріалу кювети (тримача зразка) підтвердило припущення про те, що дане гало обумовлено дифракцією від матеріалу кювети (рис. 7.4).

На початку уточнення кристалічної структури методом Рітвельда було обрано двофазну модель: домінуюча фаза – шпінель із кубічною структурою та додаткова фаза – твердий розчин на основі фази CoO із кубічною структурою типу NaCl. В процесі обчислень з'ясувалося, що вміст додаткової фази становить лише 0,05(5) ваг. %. Це знаходиться поза межами застосування рентгенівського фазового аналізу, тому було здійснено перехід до однофазної структурної моделі кубічної шпінелі.

Відповідно до профільного аналізу, тетрагональна деформація кубічної шпінелі не спостерігалася. Запропонований розподіл катіонів по тетраедричних та октаедричних положеннях є емпіричним, оскільки атомні фактори розсіювання для

Co і Mn є близькими. Основні кристалографічні дані подано в табл. 7.3 та на рис. 7.5.

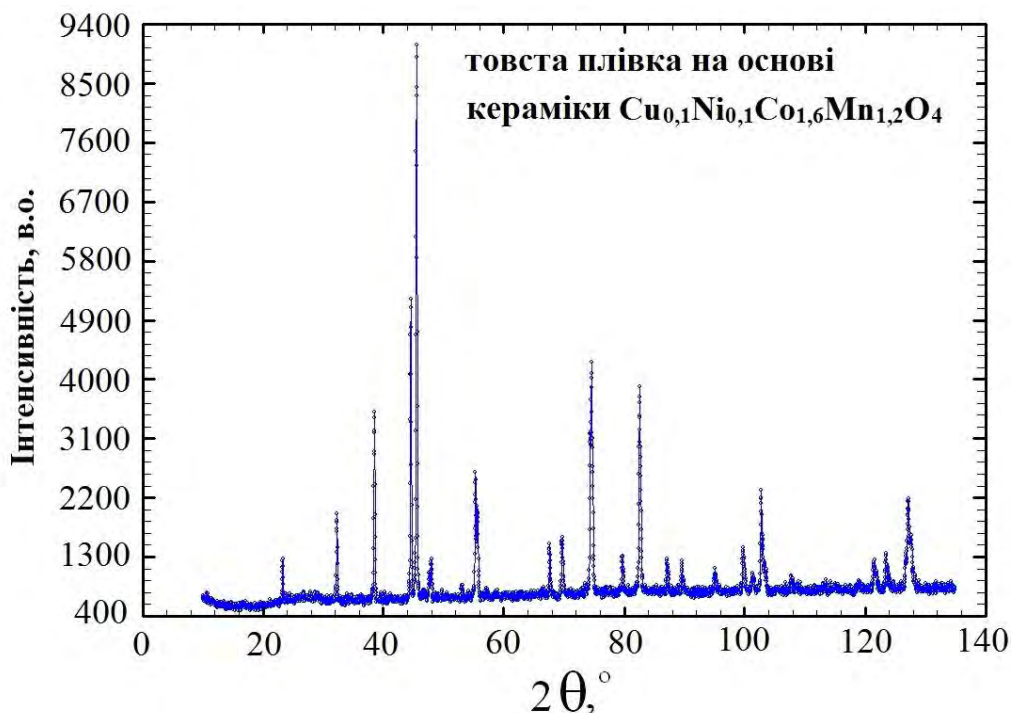


Рис. 7.3. Дифрактограма резистивного матеріалу товстих плівок складу  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$  на підкладці Rubalit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

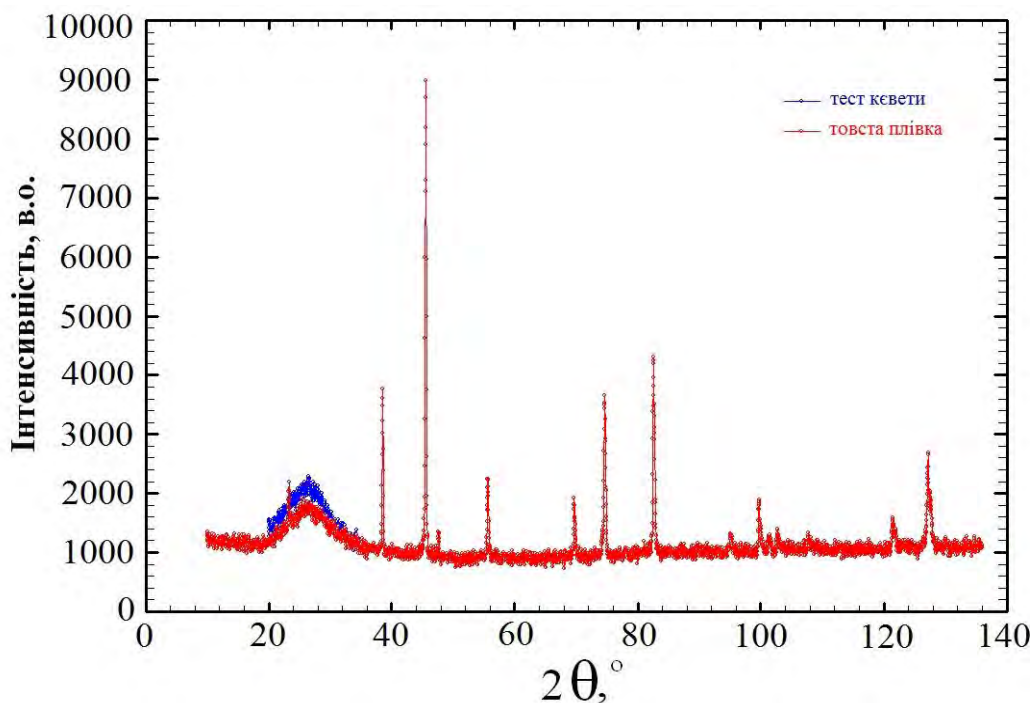


Рис. 7.4. Дифрактограма резистивного матеріалу товстих плівок  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$  та співставлення її з дифрактограмою від матеріалу кувети, яка обумовлює гало на ділянці  $20\text{-}33^\circ 2\theta$ .

Експериментальні та кристалографічні дані для кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$   
(як резистивного матеріалу у вигляді товстої плівки без підкладки)

Шпінелева фаза	$\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$
Просторова група	$Fd \bar{3}m$
Параметр комірки $a$ , Å	8,30130(9)
Об'єм комірки (Å <sup>3</sup> )	572,057(11)
Випромінювання і довжини хвиль (Å)	Fe K $\alpha$ 1,93604 1,93998
Вміст (ваг. %)	100 (99,95 на початку обрахунків)

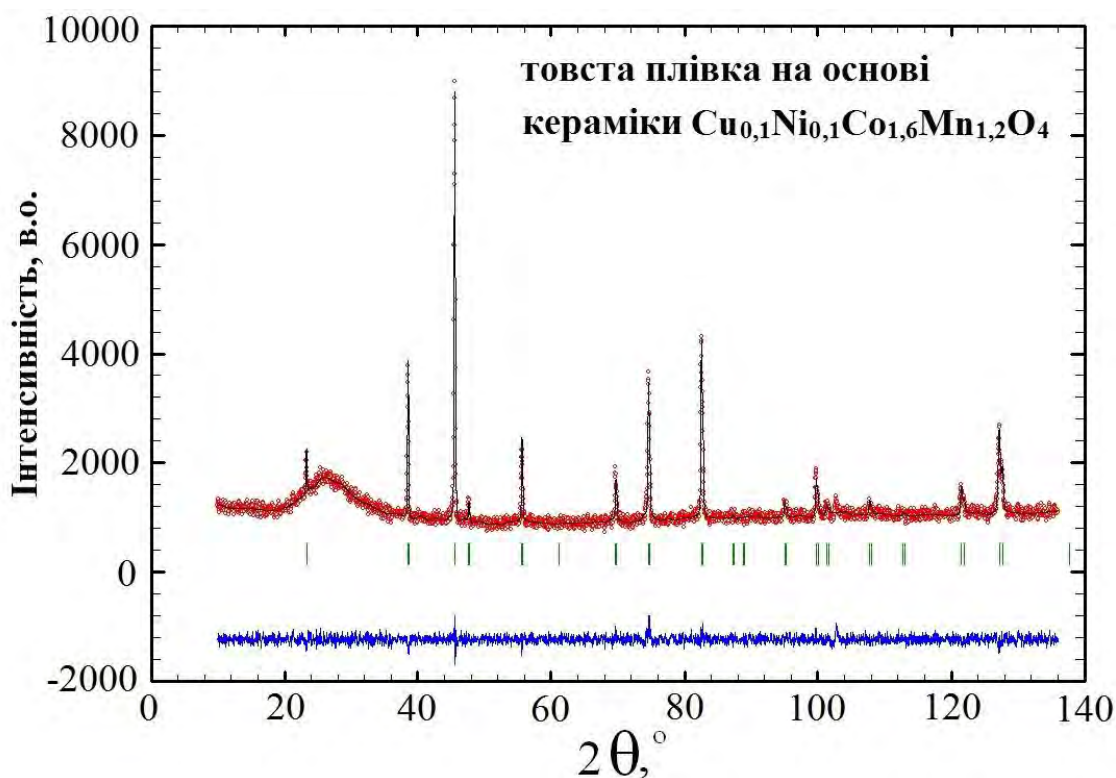


Рис. 7.5. Експериментальна (кільця), теоретична (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми для товстих плівок  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ .

Дифрактограма резистивного матеріалу у вигляді товстих плівок складу  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  на підкладці Rubalit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) зображено на рис. 7.6. Внаслідок профільного та рентгенівського фазового аналізу встановлено, що матеріал є трифазний – присутні дифракційні лінії шпінелевої фази, оксиду алюмінію від підкладки та лінії слабкої інтенсивності від твердого розчину  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}$  на основі фази  $\text{NiO}$  із кубічною структурою типу  $\text{NaCl}$ . Наявності  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , як і у попередньому випадку, не виявлено. Як і для зразка  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ , на дифрактограмі

товстих плівок  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  без підкладки спостерігається аморфне гало на ділянці кутів  $20\text{-}33^\circ 2\theta$ , яке виникає внаслідок технічних обмежень рентгенівської зйомки для об'єкту даної форми і зумовлене дифракцією від матеріалу кювети.

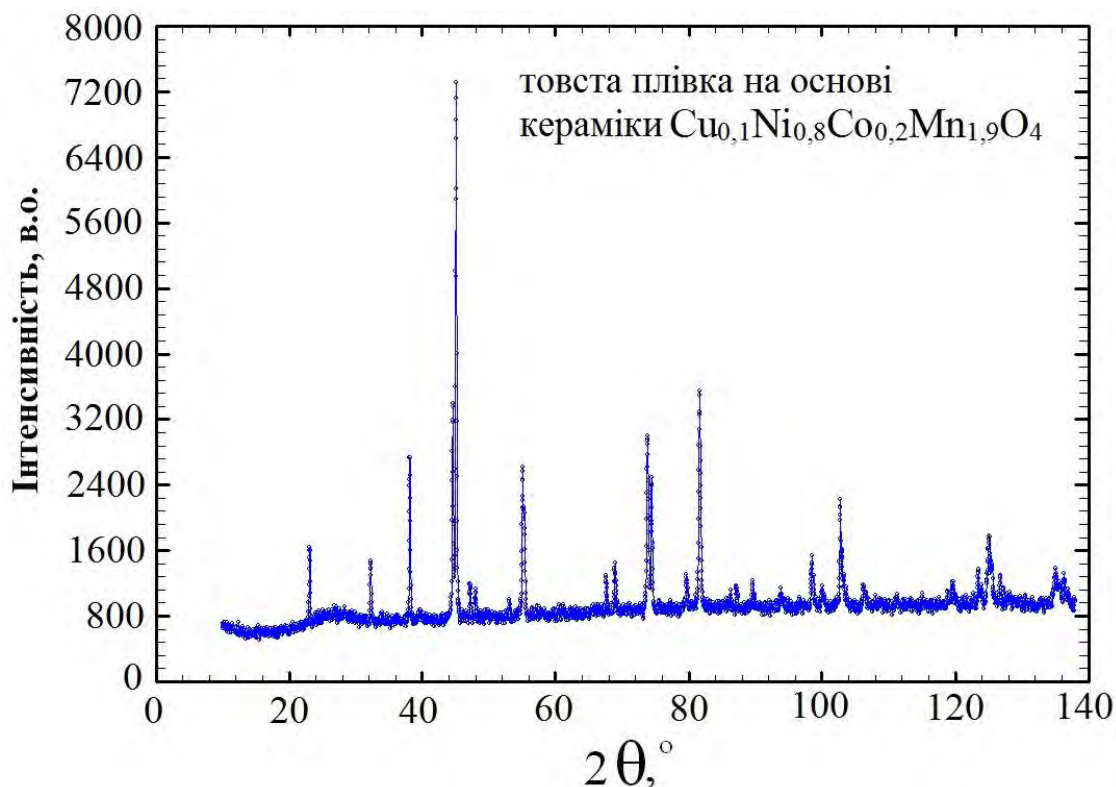


Рис. 7.6. Дифрактограма резистивного матеріалу товстих плівок складу  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  на підкладці Rubalit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

На початку уточнення кристалічної структури методом Рітвельда було обрано двофазну модель: домінуюча фаза – шпінель із кубічною структурою та додаткова фаза – твердий розчин на основі фази NiO із кубічною структурою типу NaCl. В процесі обчислень з'ясувалося, що вміст додаткової фази становить 1,5 ваг. %. Це знаходиться на межі області застосування рентгенівського фазового аналізу, і для подальших розрахунків було залишено двофазну модель. Основні кристалографічні дані подано в табл. 7.4 та зображено на рис. 7.7. Як можна зауважити, вміст додаткової фази після фінального циклу уточнення становить 0,55 ваг. %. Параметр комірки  $a$  має значення  $4,1961 \text{ \AA}$ , що є вищим від параметра комірки для чистої фази NiO ( $a = 4,176 \text{ \AA}$ ). Можна припустити, що фаза NiO розчиняє Mn з утворенням



твердого розчину  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}$ , що призводить до збільшення параметру елементарної комірки ( $a = 4,446 \text{ \AA}$  для фази  $\text{MnO}$ ,  $r(\text{Mn}^{2+}) > r(\text{Ni}^{2+})$ ).

Таблиця 7.4

Експериментальні та кристалографічні дані  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$   
(як резистивного матеріалу у вигляді товстих плівок без підкладки)

Шпінелева фаза	$\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$
Просторова група	$Fd \bar{3}m$
Параметр комірки $a$ , $\text{Å}$	8,3794(1)
Об'єм комірки ( $\text{Å}^3$ )	588,35(1)
Випромінювання і довжини хвиль ( $\text{Å}$ )	Fe K $\alpha$ 1,93604 1,93998
Вміст (ваг. %)	99,5(2,0)
<b><math>(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}</math></b>	
Просторова група	$Fm \bar{3}m$
Параметр комірки $a$ ( $\text{Å}$ )	4,1961(3)
Об'єм комірки ( $\text{Å}^3$ )	73,88(1)
Вміст (ваг. %)	0,55(2)

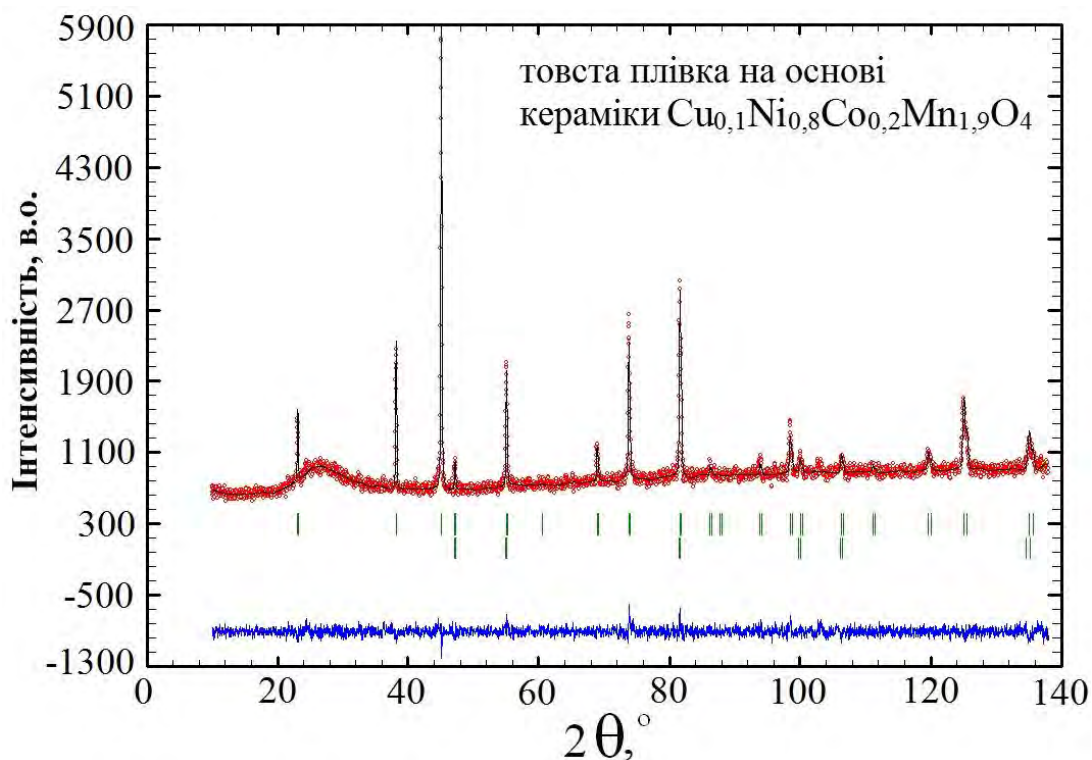


Рис. 7.7. Експериментальна (кільця), теоретична (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми для товстих плівок  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  (верхній ряд відміток рефлексів – шпінельна фаза, нижній –  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}$ ).

В процесі уточнення кристалічної структури емпірично встановлено, що катіони Co і Cu мають тенденцію до заповнення тетраедричних позицій, катіони Ni – октаедричних позицій, а катіони Mn заповнюють як тетраедричні, так і октаедричні позиції в структурі кубічної шпінелі. Поява додаткової фази  $(Ni_{1-x}Mn_x)O$  у зразку товстої плівки  $Cu_{0,1}Ni_{0,8}Co_{0,2}Mn_{1,9}O_4$  навіть у незначній кількості призводить до збільшення внутрішньої напруги у зернах шпінелевої фази.

Дифрактограма резистивного матеріалу у вигляді товстих плівок на основі  $MgO-Al_2O_3$  на підкладці Rubalit ( $Al_2O_3$ ) зображена на рис. 7.8. Встановлено, що матеріал містить дві фази – шпінель та оксид алюмінію від підкладки. Рефлексів  $Vi_2O_3$  також не виявлено, що свідчить про їх аморфний стан. Як і у випадку товстих плівок  $Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O_4$  та  $Cu_{0,1}Ni_{0,8}Co_{0,2}Mn_{1,9}O_4$ , на дифрактограмі спостерігається аморфне гало на ділянці кутів  $20-33^\circ 2\theta$ , яке також обумовлено дифракцією від матеріалу кювети.

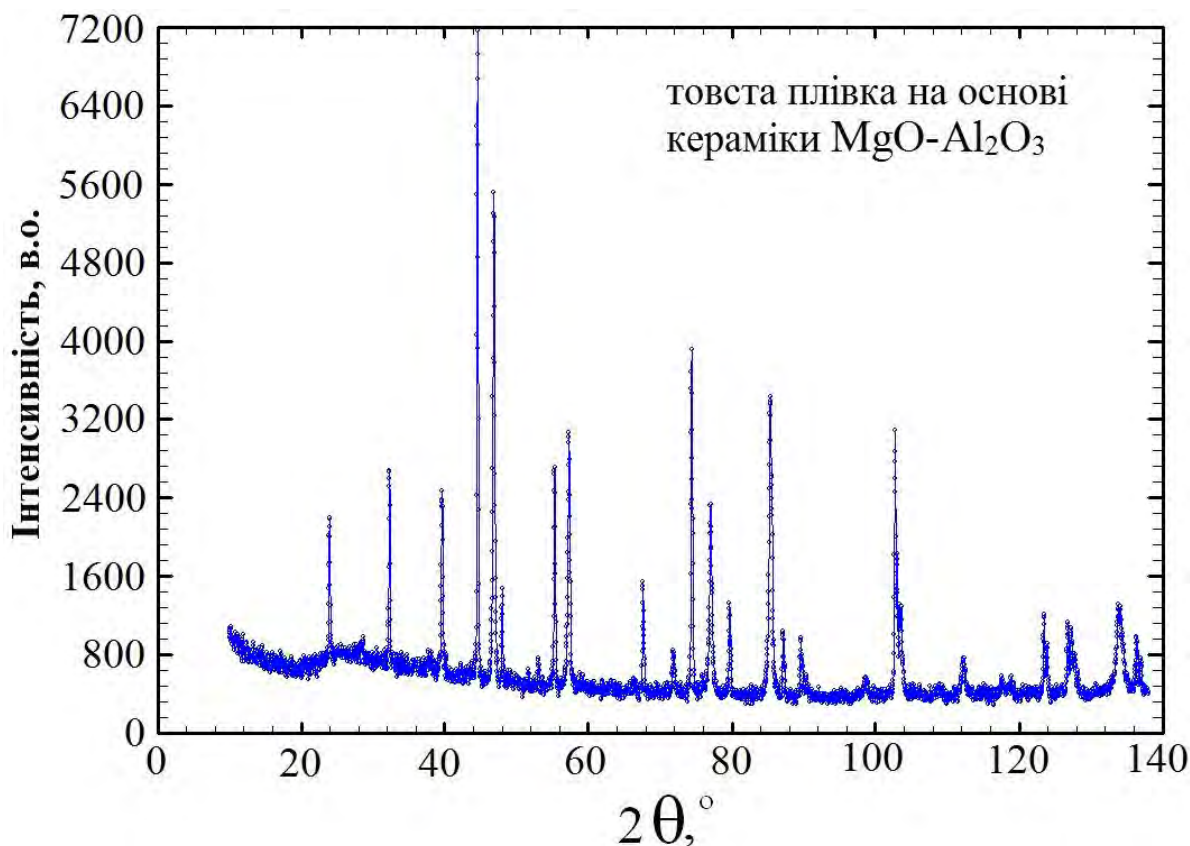


Рис. 7.8. Дифрактограма резистивного матеріалу товстих плівок  $MgO-Al_2O_3$  на підкладці Rubalit.

На початку уточнення кристалічної структури методом Рітвельда було обрано двофазну модель (як і у випадку для термо-чутливих товстих плівок): домінуюча фаза – шпінель із кубічною структурою та додаткова фаза MgO із кубічною структурою типу NaCl. В процесі обчислень з'ясувалося, що вміст додаткової фази становить 1,0 ваг. %. Це знаходиться на межі області застосування рентгенівського фазового аналізу, і для подальших розрахунків було залишено двофазну модель. Відповідно до профільного аналізу тетрагональна деформація кубічної шпінелі не спостерігалася. Результати обчислень зображено на рис. 7.9. та наведено у табл. 7.5. Встановлено, що вміст додаткової фази після фінального циклу уточнення є мінімальним та становить 0,2(2) ваг. %.

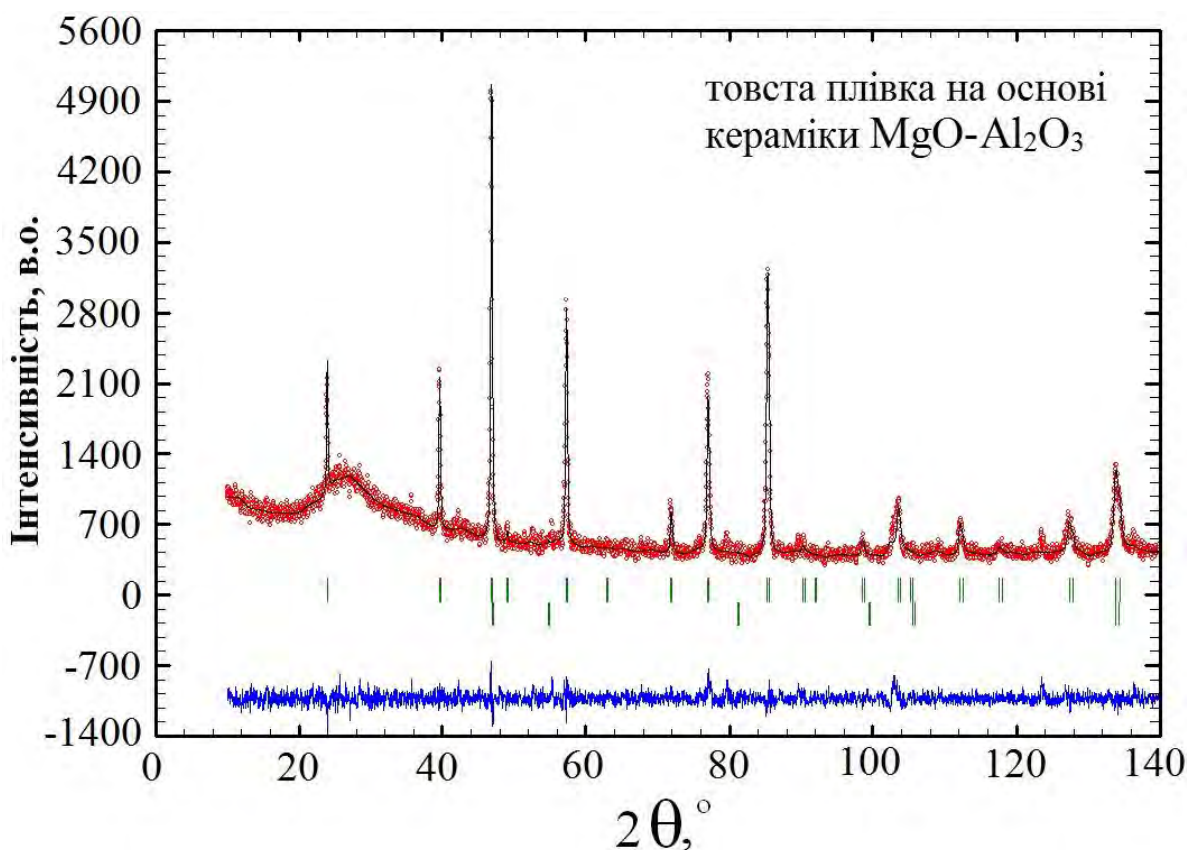


Рис. 7.9. Експериментальна (кільця), теоретична (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми для товстих плівок MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (верхній ряд відміток рефлексів – шпінельна фаза, нижній – MgO).

Якщо порівнювати фазовий склад товстих плівок та об'ємної кераміки цього ж складу, то у випадку товстих плівок вдається одержати матеріал з більшим вмістом основної фази шпінелі.

Таблиця 7.5

Експериментальні та кристалографічні дані для товстих плівок MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Шпінелева фаза	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Просторова група	<i>Fd</i> $\bar{3}m$
Параметр комірки <i>a</i> , Å	8,08191(6)
Об'єм комірки (Å <sup>3</sup> )	527,889(7)
Випромінювання і довжини хвиль (Å)	Fe Kα 1,93604 1,93998
Вміст (ваг. %)	99,8(2,9)
<b>MgO</b>	
Просторова група	<i>Fm</i> $\bar{3}m$
Параметр комірки <i>a</i> (Å)	4,210(1)
Об'єм комірки (Å <sup>3</sup> )	74,59(3)
Вміст (ваг. %)	0,2(2)

### 7.1.3. Топологія та мікроструктура товстих плівок та їх багат шарових структур

Відповідно до результатів топологічних досліджень з використання 3D-профілографа Rodenstock RM600 (Німеччина), товщина температурно-чутливих *p*- та *p*<sup>+</sup>-шарів становила 43,75 мкм та 46,88 мкм, відповідно. Товщина двошарової *p*<sup>+</sup>-*i* товстоплівкової структури становить 139,06 мкм, *p*<sup>+</sup>-*p* – 110,16 мкм, а інтегрованої товстоплівкової *p*-*i*-*p*<sup>+</sup> структури з провідним шаром Ag – 193,73 мкм (шар Ag становить 45,31 мкм) [359-361]. Топологія товстоплівкових мультирівневих *p*-*p*<sup>+</sup>, *p*<sup>+</sup>-*i* та *p*-*i*-*p*<sup>+</sup> структур зображена на рис. 7.10.

Недоліком одношарових товстих плівок є їх досить висока в'язкість. Для усунення цього недоліку було проведено коригування вміст Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, скла МБ-60, органічної зв'язки СМ-2 та соснового масла. Після корекції складу товстих плівок вдається одержати модифіковані товстоплівкові елементи на основі волого-чутливої кераміки MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та температурно-чутливої кераміки двох складів Cu<sub>0,1</sub>Ni<sub>0,1</sub>Co<sub>1,6</sub>Mn<sub>1,2</sub>O<sub>4</sub> та Cu<sub>0,1</sub>Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>Mn<sub>1,9</sub>O<sub>4</sub>.



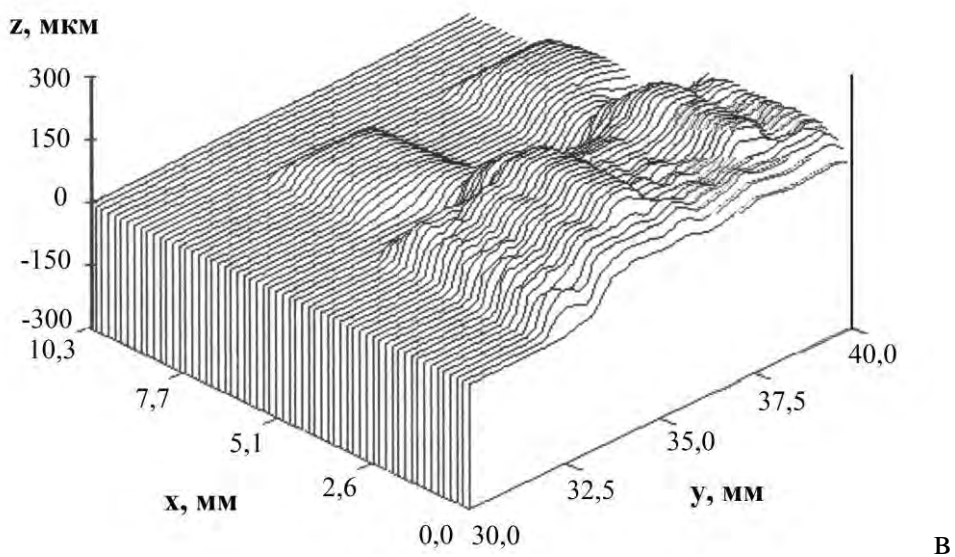
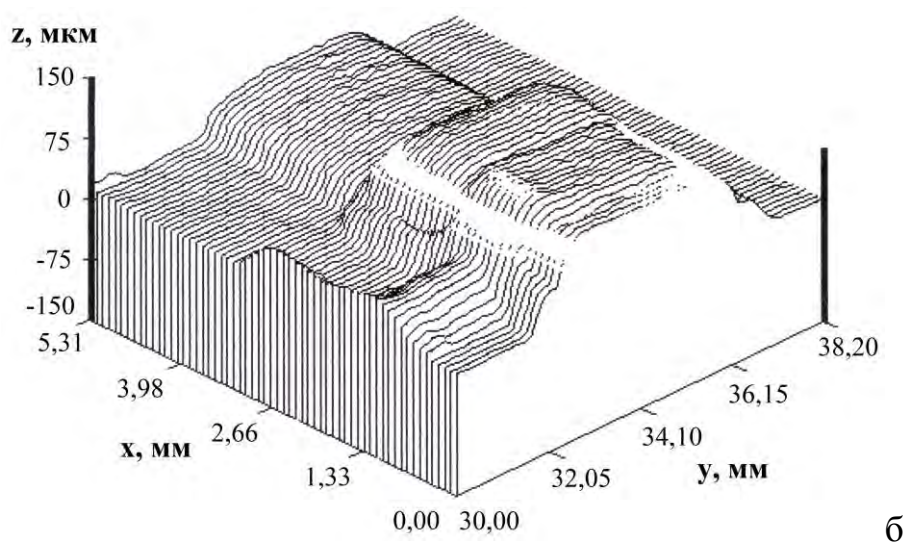
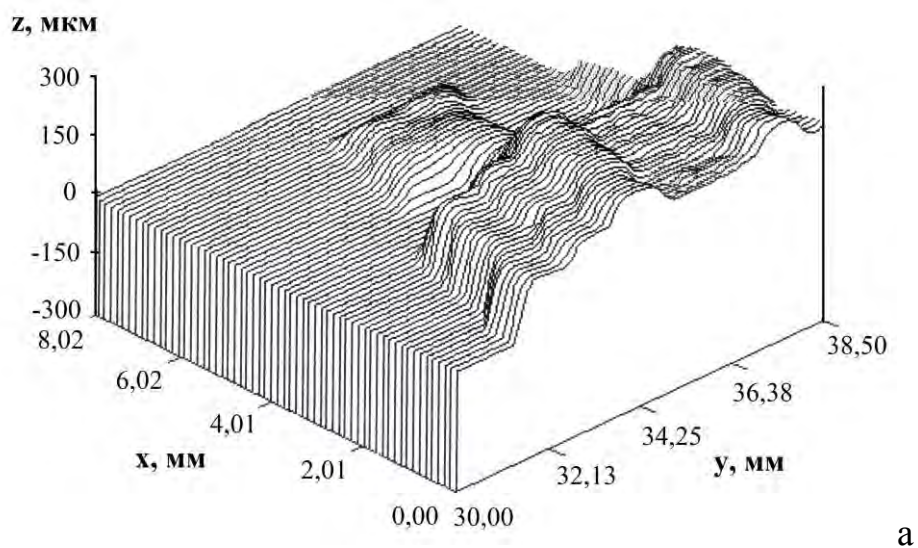


Рис. 7.10. Особливості топології двошарових  $p-p^+$  (а),  $p^+-i$  (б) та інтегрованих  $p-i-p^+$  (в) товстоплівкових структур.

Мікроструктурні особливості товстоплівкових структур різного конструкційного виконання, досліджені методом СЕМ на сколі, а також елементний склад на межах стику шарів з підкладкою зображені на рис. 7.11-7.13. Розгалуженість структури волого-чутливих товстих плівок особливо чітко вирізняється на фоні підкладки  $Al_2O_3$ . Видно, що матеріал містить значну кількість дрібних пор, які слугують каналами для надходження вологи до нанопор, де відбувається процеси капілярної конденсації, а також макропори, що забезпечують ефективне надходження вологи у внутрішню структуру матеріалу з навколишнього середовища [361].

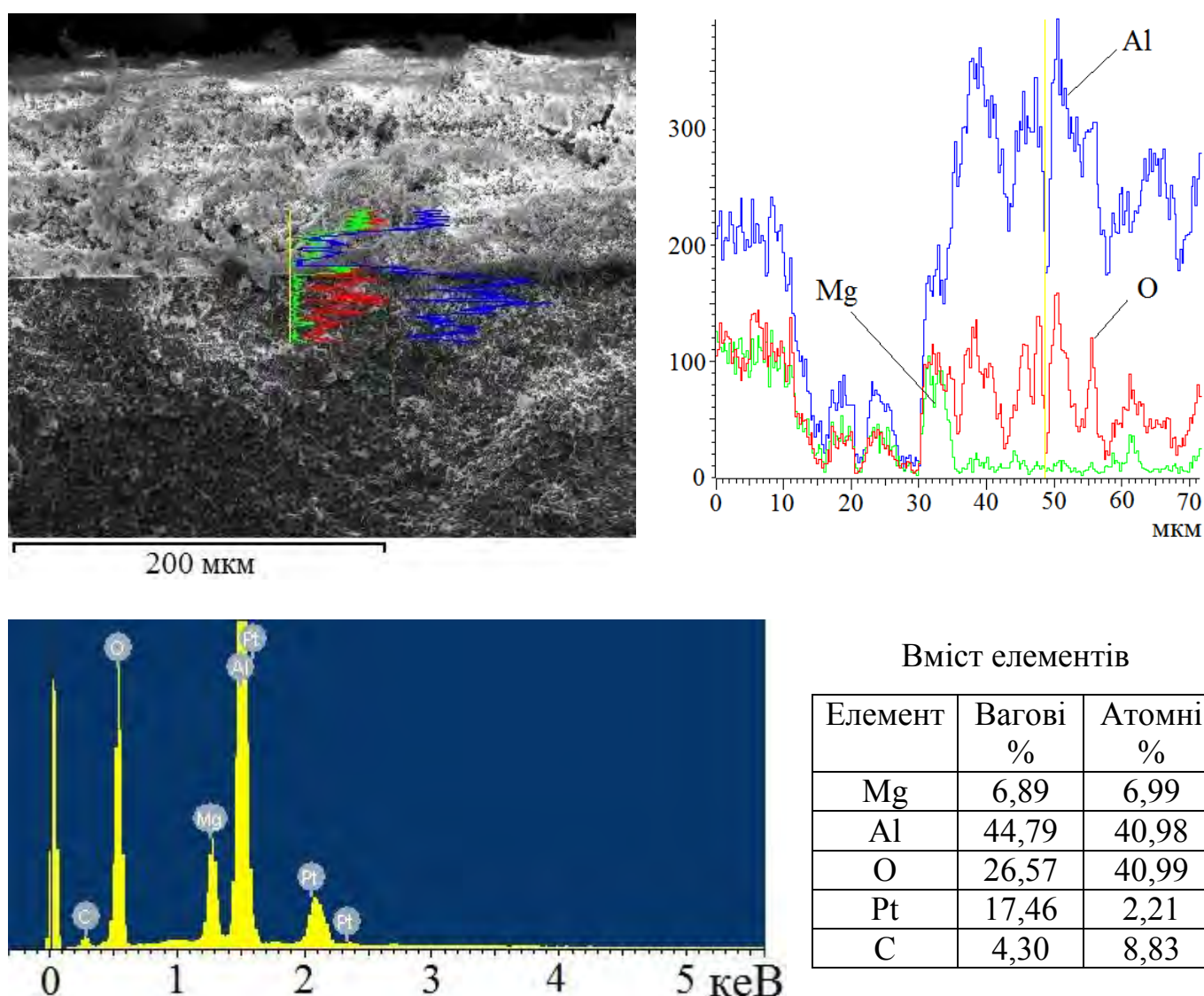


Рис. 7.11. Мікроструктура та елементний склад волого-чутливих товстих плівок  $MgO-Al_2O_3$ , нанесених двома шарами на підкладку Rubalit із сформованим провідним шаром.

Така організація внутрішнього вільного простору ефективно сприятиме адсорбційно-десорбційним процесам в товстоплівкових елементах. Шари товстих плівок щільно контактують один з одним, а також з матеріалом підкладки.

На відміну від мікроструктури волого-чутливих товстих плівок  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , шар плівок  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  містить більшу кількість макропор, які формують кластери (рис. 7.12). Подібна структура властива і для об'ємного матеріалу цього ж складу [293,295]. Таким чином, структурні особливості кераміки вдається трансформувати у товстих плівках аналогічних складів.

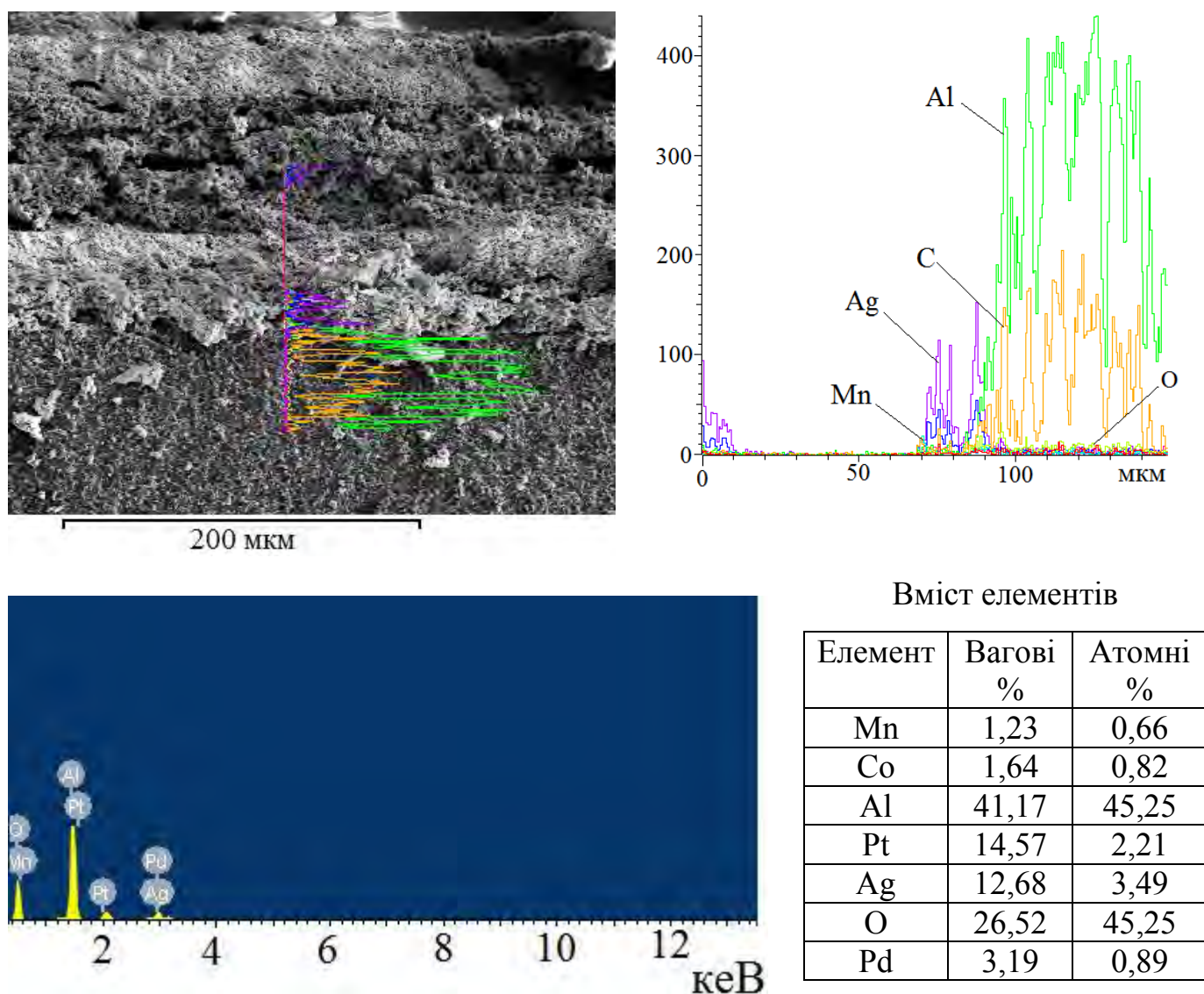
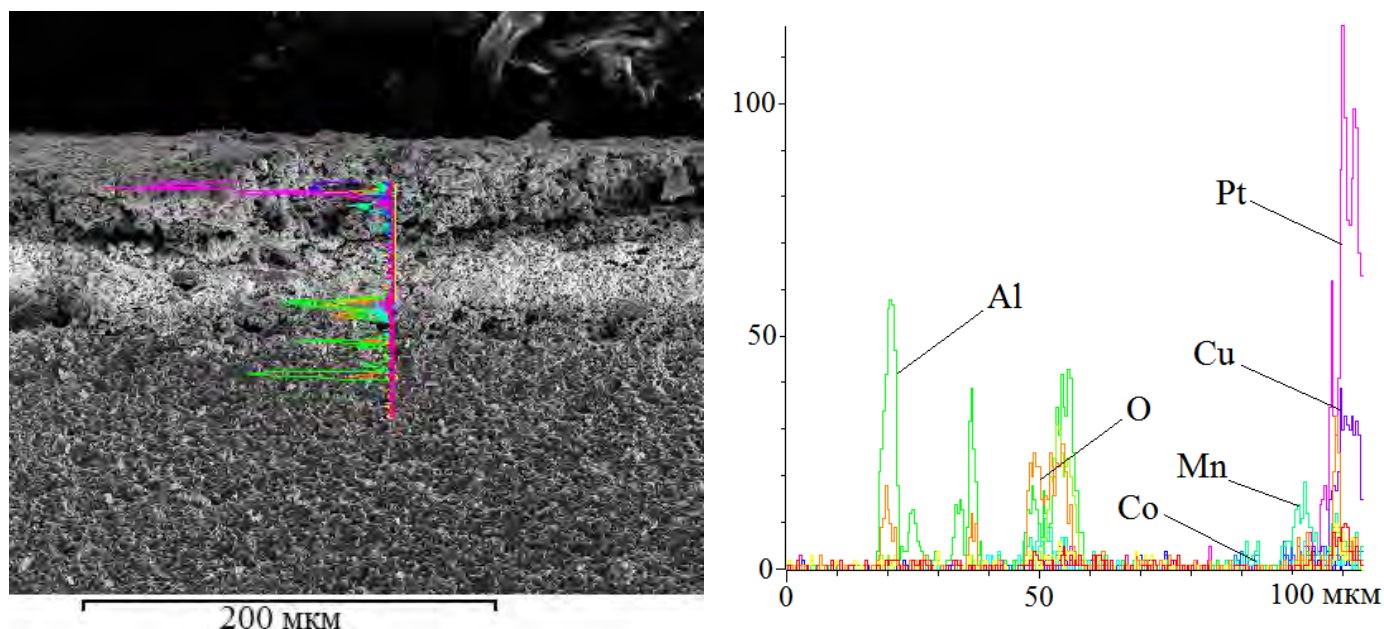


Рис. 7.12. Мікроструктура та елементний склад одношарових температурно-чутливих товстих плівок, нанесених на підкладку Rubalit із сформованим провідним шаром.



Структура мультишарових температурно- та волого-чутливих товстоплівкових структур із сформованими Pt контактами зображено на рис. 7.13. Використання кераміки зі структурою шпінелі як основного вихідного компонента для одержання товстих плівок забезпечила щільність багаторівневої структури та контактність її шарів.



Вміст елементів

Елемент	Вагові %	Атомні %
Mg	3,05	5,39
Al	10,22	16,26
Mn	9,36	7,31
Co	4,46	3,38
Ni	5,70	4,17
Cu	7,01	4,74
O	12,77	34,27
Ag	24,26	9,65
Pt	11,97	2,63
Pd	7,75	3,13
Na	1,53	2,86
C	1,73	6,20

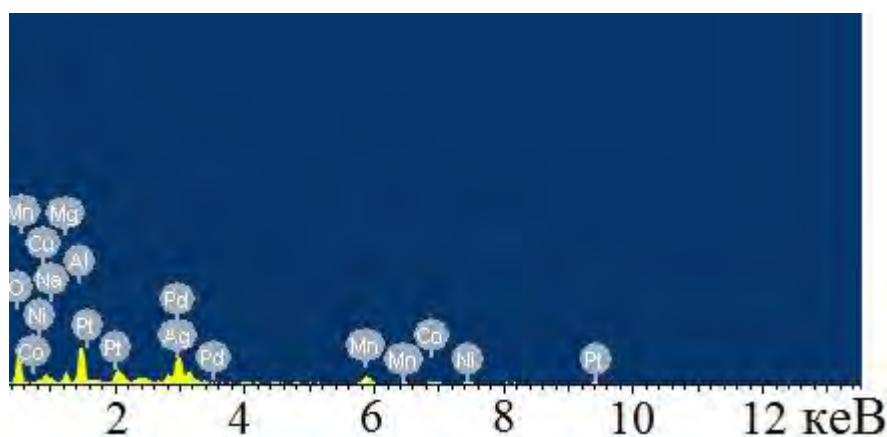


Рис. 7.13. Мікроструктура та елементний склад двошарової  $p^+i$  структури, нанесеної на підкладку Rubalit із сформованим провідним шаром.



Відсутність зв'язуючих компонентів, які додатково використовувалися при одержанні товстих плівок, свідчить про їх вигорання в процесі відпалу.

## **7.2. Особливості організації внутрішнього простору в товстоплівкових структурах на основі кераміки $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{1.6}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$**

Порівнюючи фазовий склад та мікроструктурні особливості об'ємної кераміки та товстих плівок на її основі, можна стверджувати, що властивості об'ємного матеріалу можна трансформувати в товстоплівковий. Однак чи вдається відтворити структурні особливості внутрішнього вільного простору (закриті та відкриті нанопустоти) у товстих плівках досі було невідомим через труднощі у застосування методів ПАС до дослідження таких складних об'єктів.

Як зазначалося раніше, для проведення досліджень методом ПАС у варіанті ЧЖАП необхідним є наявність двох ідентичних зразків з товщиною не менше 1 мм. Під час топологічних досліджень було встановлено, що товщина інтегрованої тришарової товстоплівкової структури з провідним шаром становить  $\sim 100$  мкм. Інша проблема полягала в неможливості одержанні товстих плівок чи мультишарових структур окремо від підкладки (для одержання коректних результатів при дослідженні та розкладі спектрів ЧЖАП).

В даній роботі вперше проведено дослідження вільного простору методом ЧЖАП на так званих “вільних” товстих плівках на основі кераміки  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{1.6}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$  окремо від підкладки. Для цього застосований додатковий термовідпал після фінального відпалу товстоплівкового елемента [360,369-371].

Дослідження методом ЧЖАП проводилися при  $T = 22$  °C та відносній вологості 35 % як і для об'ємної кераміки. Через необхідність проведення досліджень на зразках товщиною не менше 1 мкм, дослідні зразки формувалися у вигляді різних конфігурації та комбінації: (1) 3-шарові товсті плівки та об'ємна кераміка аналогічного складу; (2) 4-шарові товсті плівки та об'ємна кераміка; дві 3-шарові товсті плівки та об'ємна кераміка; (4) дві 4-шарові товсті плівки та об'ємна кераміка; (5) дві 3- і 4-шарові товсті плівки та об'ємна кераміка.

Одержані спектри математично опрацьовувалися програмою LT, найкращі значення параметрів припасування були одержані при  $\chi^2$ -розкладі спектру з параметрами  $(\tau_1, I_1)$  та  $(\tau_2, I_2)$  як і для випадку об'ємної температурно-чутливої кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ . Характеристики позитронної анігіляції для товстоплівкових структур в порівнянні з вихідною керамікою  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$  наведено в табл. 7.6. В рамках апробованої раніше двостанової моделі для об'ємної кераміки [292] були обчислені такі параметри захоплення позитронів внутрішньо-об'ємними дефектами та пустотами, як середній час життя  $\tau_{av}$ , який відображає переважаюче в матеріалі дефектне середовище; час життя позитронів, пов'язаний з внутрішніми властивостями матеріалу  $\tau_b$ ; швидкість захоплення позитронів дефектами  $\kappa_d$ ; середній розмір дефектів, де захоплюються позитрони  $\tau_2 - \tau_b$  та параметр, що відображає природу об'ємних дефектів  $\tau_2/\tau_b$ .

Таблиця 7.6

Характеристики позитронної анігіляції для досліджуваних зразків температурно-чутливих товстих плівок різної комбінації та кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$

Комбінація зразків	Параметри припасування				Параметри захоплення				
	$\tau_1$ , нс	$I_1$ , в.о.	$\tau_2$ , нс	$I_2$ , в.о.	$\tau_{av}$ , нс	$\tau_b$ , нс	$\kappa_d$ , нс <sup>-1</sup>	$\tau_2 - \tau_b$ , нс	$\tau_2/\tau_b$
кераміка $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$	0,15	0,84	0,33	0,16	0,18	0,16	0,60	0,17	2,04
3-шарова товста плівка та кераміка	0,17	0,83	0,36	0,16	0,20	0,19	0,50	0,17	1,92
4-шарова товста плівка та кераміка	0,15	0,84	0,34	0,16	0,18	0,17	0,57	0,17	2,01
дві 3-шарові товсті плівки та кераміка	0,16	0,84	0,34	0,16	0,19	0,17	0,55	0,17	2,00
дві 4-шарові товсті плівки та кераміка	0,16	0,83	0,34	0,17	0,19	0,17	0,61	0,17	2,00
дві 3- і 4-шарові товсті плівки та кераміка	0,15	0,84	0,34	0,16	0,18	0,17	0,59	0,17	2,03

В товстих плівках короткотривала компонента з часом життя  $\tau_1$  та інтенсивністю  $I_1$  відображає мікроструктурні особливості основної фази шпінелі з

характерними октаедричними та тетраедричними вакансіями, а друга – внутрішньо-об’ємні дефекти поблизу міжзеренних границь, як і у випадку об’ємної кераміки. Як видно з табл. 7.6, час життя першої компоненти  $\tau_1$  залишається на рівні 0,15-0,16 нс, слабо зростаючи у випадку комбінації 3-шарової товстої плівки з об’ємною керамікою до 0,17 нс. Інтенсивність  $I_1$ , яка відображає вміст основної фази матеріалу, становить біля 84 % у всіх досліджуваних комбінаціях. Очевидно, одна і та ж шпінельна фаза формується як в об’ємній кераміці  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ , так і товстоплівковій структурі на її основі. Час життя другої компоненти  $\tau_2$  відображає розмір наноб’єктів порожнечі та дефектів, сформованих залишками додаткових фаз, які локалізуються на міжзеренних границях, а інтенсивність  $I_2$  – кількість цих дефектів і порожнечі. В даному випадку значення цих параметрів для товстих плівок та об’ємної кераміки є однаковими, незначне зростання спостерігається лише в часі життя  $\tau_2$  для 3-шарової товстоплівкової структури. Відхилення в швидкості захоплення позитронів  $\kappa_d$  може свідчити про можливе формування додаткових дефектних центрів в товстій плівці через залишки скла та органіки на міжзеренних границях та ймовірну агломерацію порожнечі [360,369-372]. Зміни інших параметрів захоплення є мінімальними, а в параметрі  $(\tau_2 - \tau_b)$  не спостерігається жодних змін. У випадку об’ємної кераміки та товстоплівкових структур формується один і той самий центр захоплення позитронів. Характерний розмір порожнечі в товстих плівках, де захоплюються позитрони, відповідає одній-двом атомним вакансіям, як і у випадку об’ємної кераміки цього ж складу.

Таким чином, вперше дослідженні спектри ПАС в товстоплівкових структурах на основі кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$  продемонстрували двокомпонентний розклад, без утворення  $Ps$ . Параметри захоплення позитронів внутрішньо-об’ємними порожнечами, одержані в рамках  $x^2$ -розкладу анігіляційних спектрів, повністю корелюють з відповідними значеннями для вихідної кераміки, що дозволяє стверджувати про успішне одержання цих об’ємних матеріалів в формі товстоплівкових структур для подальших сенсорних застосувань в мініатюрній електроніці, в тому числі як компонентів складних кібер-фізичних систем.

### 7.3. Вплив структурних особливостей товстоплівкових елементів на їх експлуатаційні властивості

Особливості внутрішньо-об'ємного наноструктурування та конструкції товстоплівкових структур впливають на їх функціональні властивості. Для оцінки експлуатаційної здатності товстих плівок були проведені дослідження температурної- та волого-чутливості товстих плівок та мультифункціональних структур, як і для випадку об'ємної кераміки.

Електричний опір температурно-чутливих товстих плівок та мультишарових структур вимірювався між вибілковими ділянками в нормальній атмосфері в діапазоні 25-85 °C з кроком 10 °C при строго контрольованій температурі середовища в момент виміру. Загальна похибка зміни температури по об'єму камери при вимірюванні опору не перевищувала  $\pm 0,1$  °C. Для вимірювання залежності опору від температури в камері тепла HPS 222, де знаходились досліджувані товстоплівкові елементи, встановлювали відповідно до режиму температуру випробувань і витримували при цій температурі 15 хв. Контроль температури здійснювався за допомогою термометра ТО-ЦО24, а контроль опору – за допомогою цифрового вольтметра В7-27А/1.

Як видно з рис. 7.14, досліджувані температурно-чутливі одношарові та багатошарові  $p-p^+$  та  $p-p^+-p$  структури володіють характерною лінійною залежністю електричного опору на ділянці температур від 298 К до 368 К в напівлогарифмічному масштабі.

Подібні лінійні залежності електричного опору від температури були одержані для об'ємної кераміки оксидів перехідних металів різних складів, обмежених концентраційним трикутником  $NiMn_2O_4-CuMn_2O_4-MnCo_2O_4$ . Це свідчить про хорошу відтворюваність характеристик базової кераміки в товстоплівковому елементі.

Щодо температурної постійної  $B$ , то вона становить 3589 К та 3615 К для товстих плівок  $p$ -типу провідності та двошарової  $p-p^+$  структури, відповідно. Очевидно, що збільшення кількості шарів напівпровідникових структур сприяє покращенню їх температурної чутливості. Подальше збільшення кількості

температурно-чутливих шарів до трьох ( $p$ - $p^+$ - $p$  структури) підтверджує встановлені тенденції [373-378].

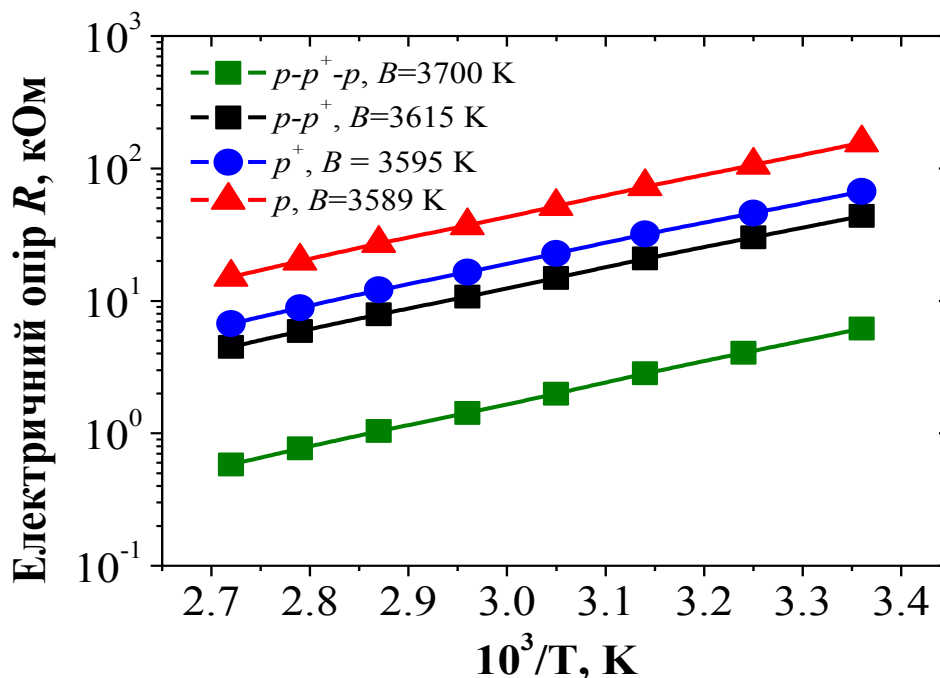


Рис. 7.14. Температурні залежності опору товстих плівок  $p$ -,  $p^+$ -типів та мультирівневих товстоплівкових  $p$ - $p^+$  та  $p$ - $p^+$ - $p$  структур.

Волого-чутливість діелектричних товстих плівок на основі модифікованої кераміки  $MgO-Al_2O_3$  та інтегрованої товстоплівкової структури визначалася залежністю її електричного опору  $R$  від відносної вологості навколишнього середовища, як і для об'ємної кераміки. Електричний опір досліджуваних зразків вимірювався в камері тепла та вологи PR-3E "ТАВАІ" за температури  $20^\circ C$  на ділянці  $BB = 30-99\%$ . Результати електрофізичних досліджень діелектричних волого-чутливих товстих плівок  $i$ -типу та об'ємної кераміки зображено на рис. 7.15.

Товстоплівкові та об'ємні сенсорні елементи на основі модифікованої кераміки  $MgO-Al_2O_3$  оптимального наноструктурування, спеченої при  $1300^\circ C$ , характеризуються лінійною залежністю електричного опору  $R$  від  $BB$  на всій досліджуваній ділянці  $BB$ . Незважаючи на більший діапазон волого-чутливості об'ємної кераміки (30-96 %) в порівнянні з товстими плівками (40-98 %), для цього керамічного матеріалу властивий гістерезис характеристики в адсорбційно-десорбційних циклах. Як було показано в розділі 6, це зумовлено особливістю

організації внутрішнього відкритого вільного простору та кількістю комунікаційних пор, які забезпечують надходження вологи до дрібних нанопор [359].

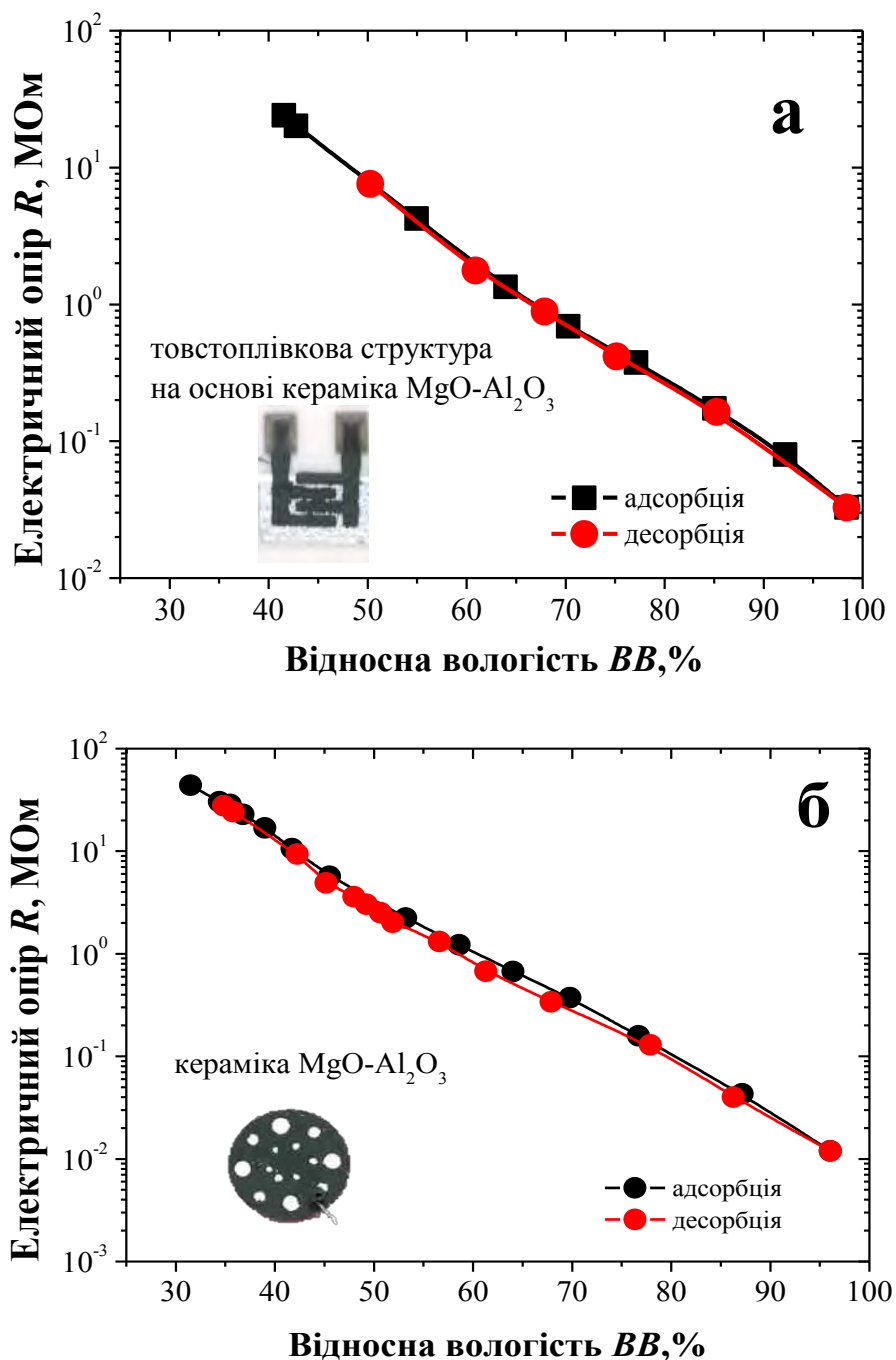


Рис. 7.15. Вологочутливість товстих плівок (а) та об'ємної кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  (б) в адсорбційно-десорбційних циклах.

Волого-чутливі товстоплівкові сенсорні структури характеризуються нижчою ділянкою чутливістю в порівнянні з об'ємною керамікою  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , однак відсутністю гістерезису в адсорбційно-десорбційних циклах (рис. 7.15,б). Це зумовлено досконалішою структурою внутрішнього вільного простору.

#### 7.4. Вивчення стабільності товстоплівкових структур для мультисенсорних застосувань

Для вивчення термостабільності одержаних товстоплівкових структур було проведено деградаційні тести в умовах довготривалої ізотермічної витримки при 170 °С. Загальна тривалість деградаційного тесту становила 250 год., а вимірювання електричного опору  $R$  проведені при температурі 25 °С після послідовних етапів термоекспонування зразків впродовж 6, 12, 18, 24, 30, 48, 64, 104, 144, 208 та 250 год. Як контрольований параметр вибрано величину відносної зміни (дрейфу) електричного опору  $\Delta R/R_0$  ( $R_0$  – початкове значення електричного опору,  $\Delta R$  – абсолютна зміна електричного опору, викликана деградаційним тестом) [312,360-363,379-380].

Кінетичні характеристики термодеградації одношарових товстих плівок зображено на рис. 7.16. В товстих плівках  $p$ -типу відбувається плавне зменшення електричного опору в часі деградації при 170 °С, яке досягає величини  $\Delta R/R_0 \sim -2,9\%$  та  $-8,7\%$  при 250 год. Така поведінка кінетики релаксації відбувається, очевидно, внаслідок накладання двох незалежних процесів: спочатку домінує швидкий процес дифузії молекул в приповерхневий шар, а потім починається плавне вигорання органічної зв'язки, що і відображається в зменшенні відносного електричного опору в часі деградаційного тесту. Подібна поведінка залежності  $\Delta R/R_0$  від часу старіння спостерігається і для терморезисторних елементів [293]. Максимальну зміну опору одношарових товстоплівкових об'єкта було зафіксовано на рівні  $\sim 7,5\%$  після 64 год старіння при 170 °С. Встановлений характер кінетичних залежностей відносної зміни дрейф електроопору на початкових етапах і його стабілізація на подальших етапах випробування вказує на можливість стабілізації електричних параметрів товстоплівкових структур при проведенні додаткової ізотермічної витримки впродовж 250 год при 170 °С.

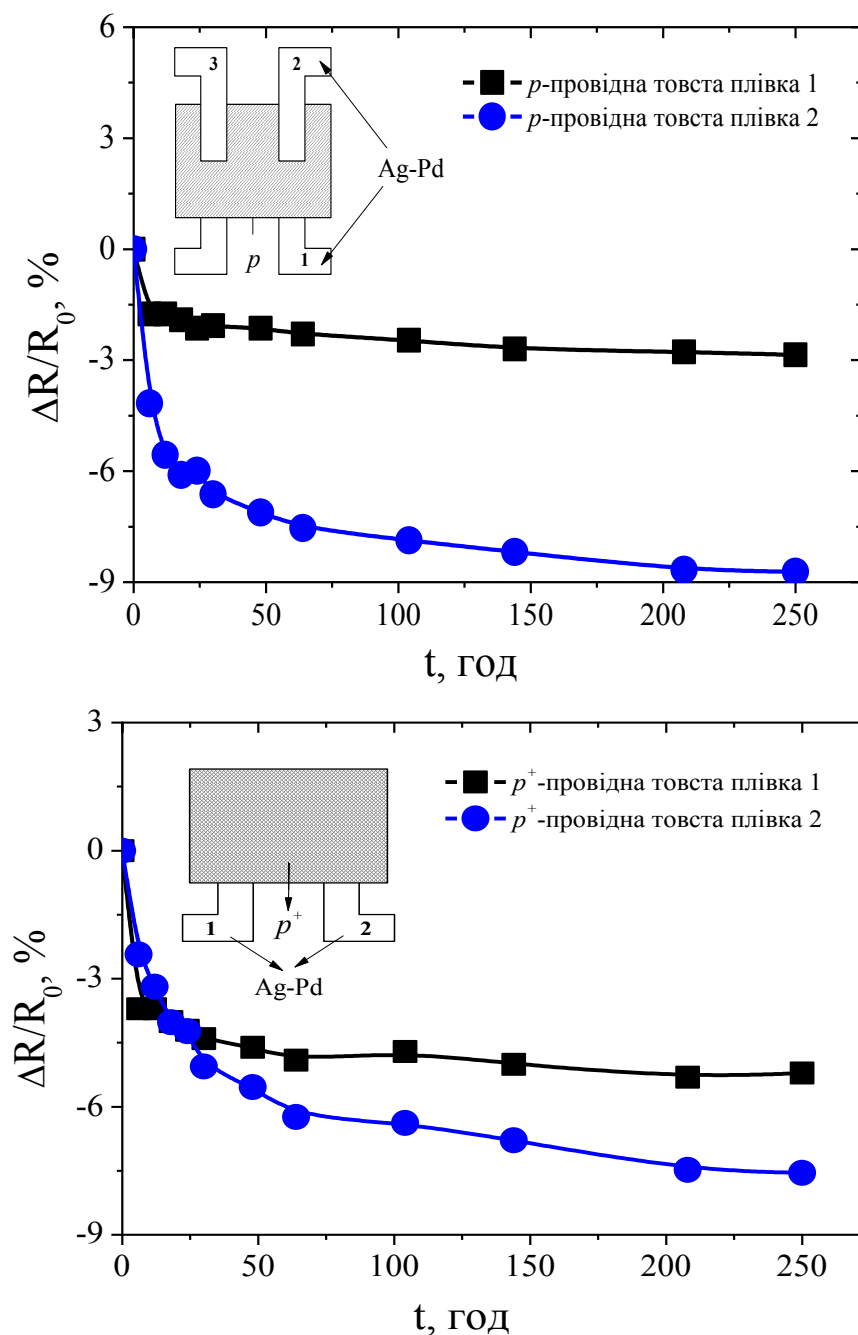


Рис. 7.16. Кінетичні характеристики термодеградації (170 °С) товстих плівок  $p$ - та  $p^+$ -типу провідності.

В товстих плівках  $p^+$ -типу відбувається аналогічне плавне зменшення електричного опору в часі деградації при 170 °С, яке досягає величини  $\Delta R/R_0 \sim -5,2\%$  та  $-7,6\%$  при 250 год. Отже, в одношарових товстих плівках в процесі тривалої витримки при підвищеній температурі має місце дрейф електричного опору на початкових етапах з подальшою стабілізацією параметрів, що дає змогу



використовувати ці температурно-чутливі товсті плівки як сенсорні елементи в пристроях електронної техніки.

Кінетичні характеристики термодеградації мультирівневих товстоплівкових  $p^+$ - $p$  та  $p$ - $p^+$ - $p$  структур зображено на рис. 7.17.

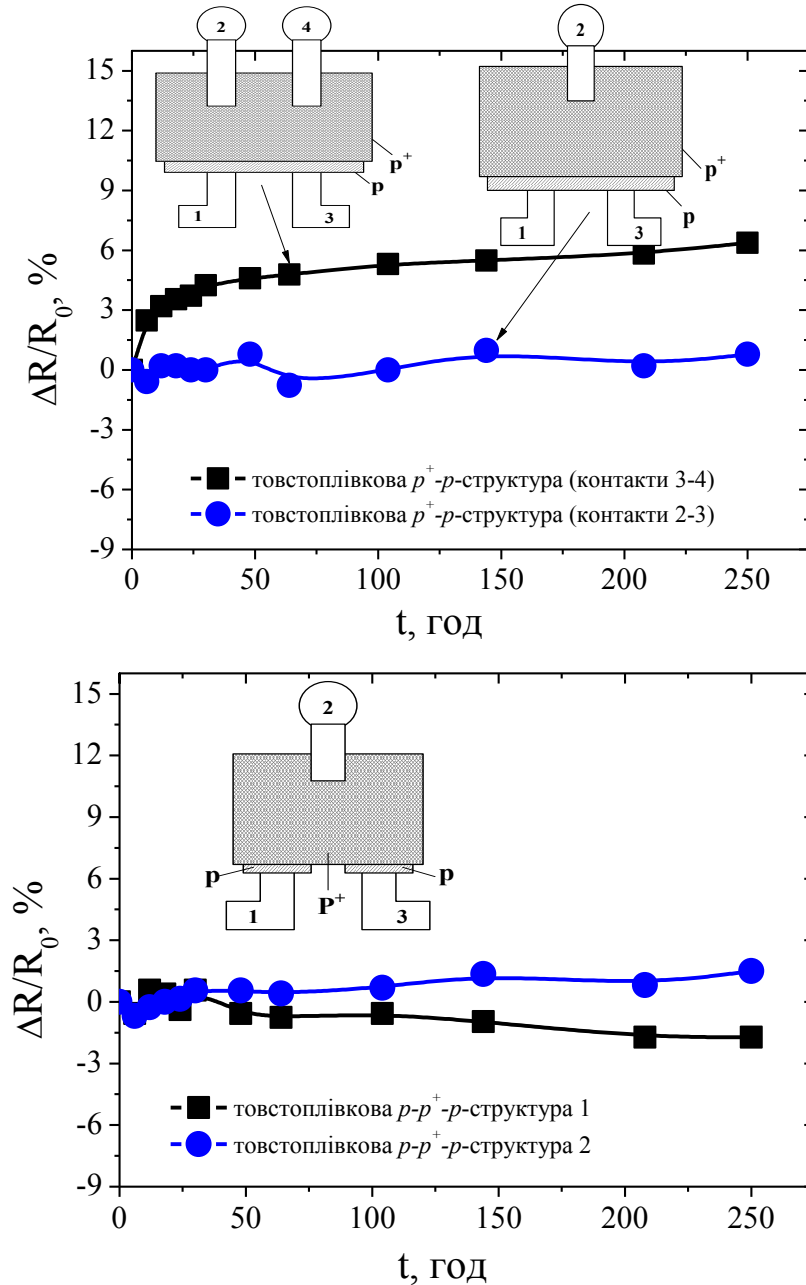


Рис. 7.17. Кінетичні характеристики термодеградації (170 °С) мультишарових товстоплівкових  $p^+$ - $p$  та  $p$ - $p^+$ - $p$  структур.

Характер залежності товстоплівкових  $p^+$ - $p$  структур є відмінним від одношарових. Встановлено, що дрейф електричного опору наростає з часом на

початкових етапах з подальшою стабілізацією та становить 6,37 % та 0,7 % при 250 год в залежності від контактних ділянок, на яких проводилося дослідження.

Однак у випадку двошарових температурно-чутливих структур збільшення кількості шарів приводить до стабілізації їх експлуатаційних параметрів вже на початкових етапах деградаційного тесту. Підтвердженням цього є стабільність електричних параметрів товстоплівкової  $p$ - $p^+$ - $p$  структури вже на початкових етапах термодеградаційних випробувань з мінімальним дрейфом електричного опору  $\Delta R/R_0$ , який не перевищує 2 %.

Таким чином, можна стверджувати, що мультишарові товстоплівкові структури є стабільнішими в порівнянні з одношаровими. Деградаційні випробування вказують на стабільність їх параметрів в часі та не потребують додаткових впливів для стабілізації функціональних властивостей таких структур. Характер кінетичних залежностей відносної зміни дрейфу електроопору одношарових температурно-чутливих товстих плівок демонструє можливість стабілізації їх електричних параметрів при проведенні додаткової ізотермічної витримки впродовж тривалого часу при 170 °C.

## 7.5. Моделювання процесів термодеградації у товстоплівкових структурах

Для адекватного математичного опису кінетики деградації в температурно-чутливих одношарових товстих плівках  $p$ -типу провідності на основі кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  та товстоплівкових  $p$ - $p^+$  структурах, а також встановлення можливих мікро/наноструктурних механізмів, проведено моделювання термодеградаційних процесів з використанням пакету прикладних програм (детально описаного в розділі 5) як для випадку об'ємної кераміки. Математичний опис проводився з використанням п'яти РФ. Як основний параметр математичного припасування вибрано середньоквадратичне відхилення експериментальних точок ( $err$ ) від теоретичної кривої моделювання, яка відповідає відповідній релаксаційній функції. Висновки щодо можливих механізмів деградаційних процесів в товстих плівках буде здійснено з використанням аналізу релаксаційних функцій з мінімальною кількістю параметрів припасування.

Експериментальні криві та результати моделювання процесів старіння в товстих плівках  $p$ -типу провідності та  $p$ - $p^+$  структурах з використанням п'яти релаксаційних функцій зображено на рис. 7.18 та 7.19, а також подано в табл. 7.7 та табл. 7.8.

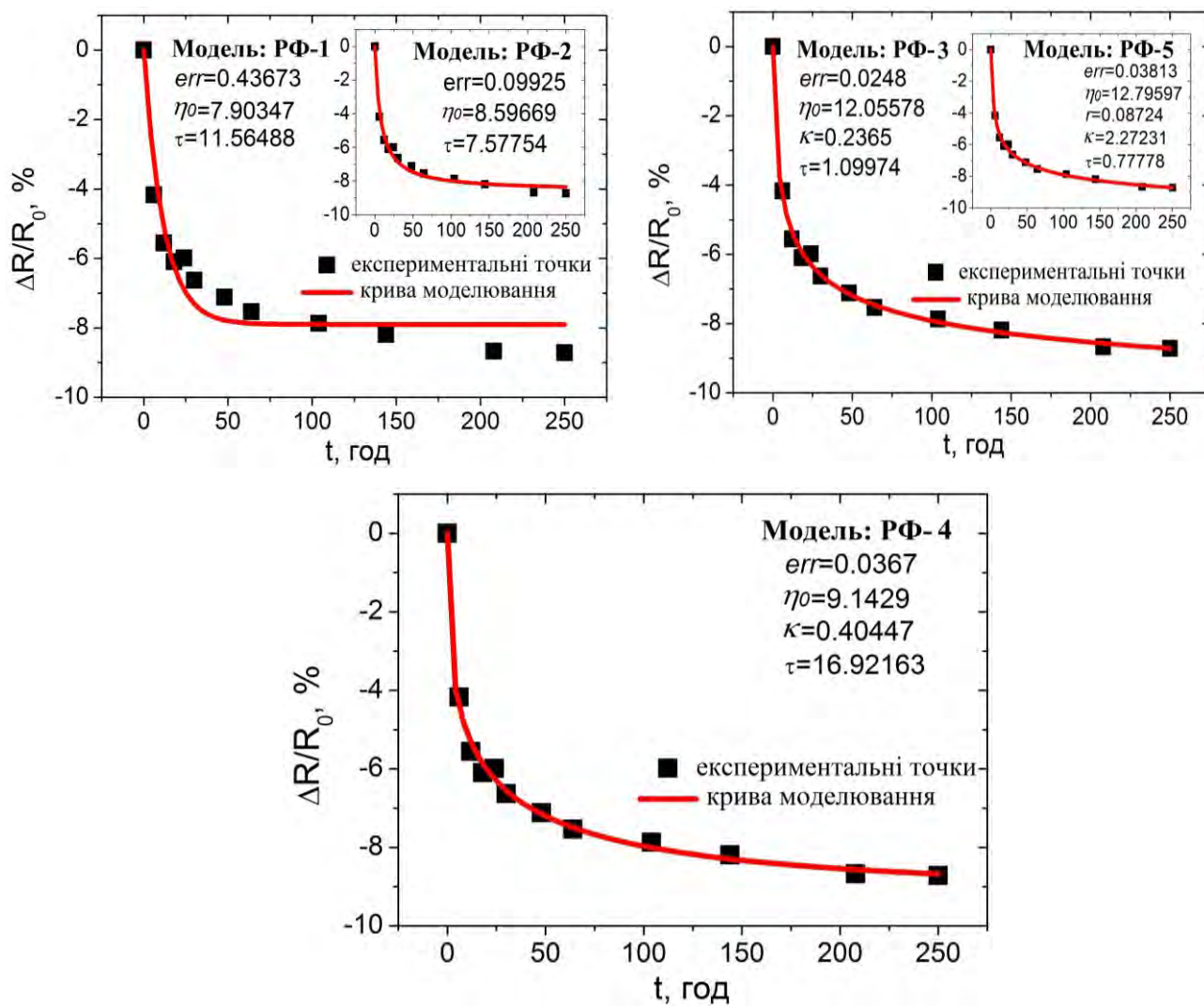


Рис. 7.18. Термоіндукований ( $170\text{ }^\circ\text{C}$ ) дрейф електроопору ( $\Delta R/R_0$ ) в  $p$ -провідних товстих плівках, описаний спадною кінетикою деградації.

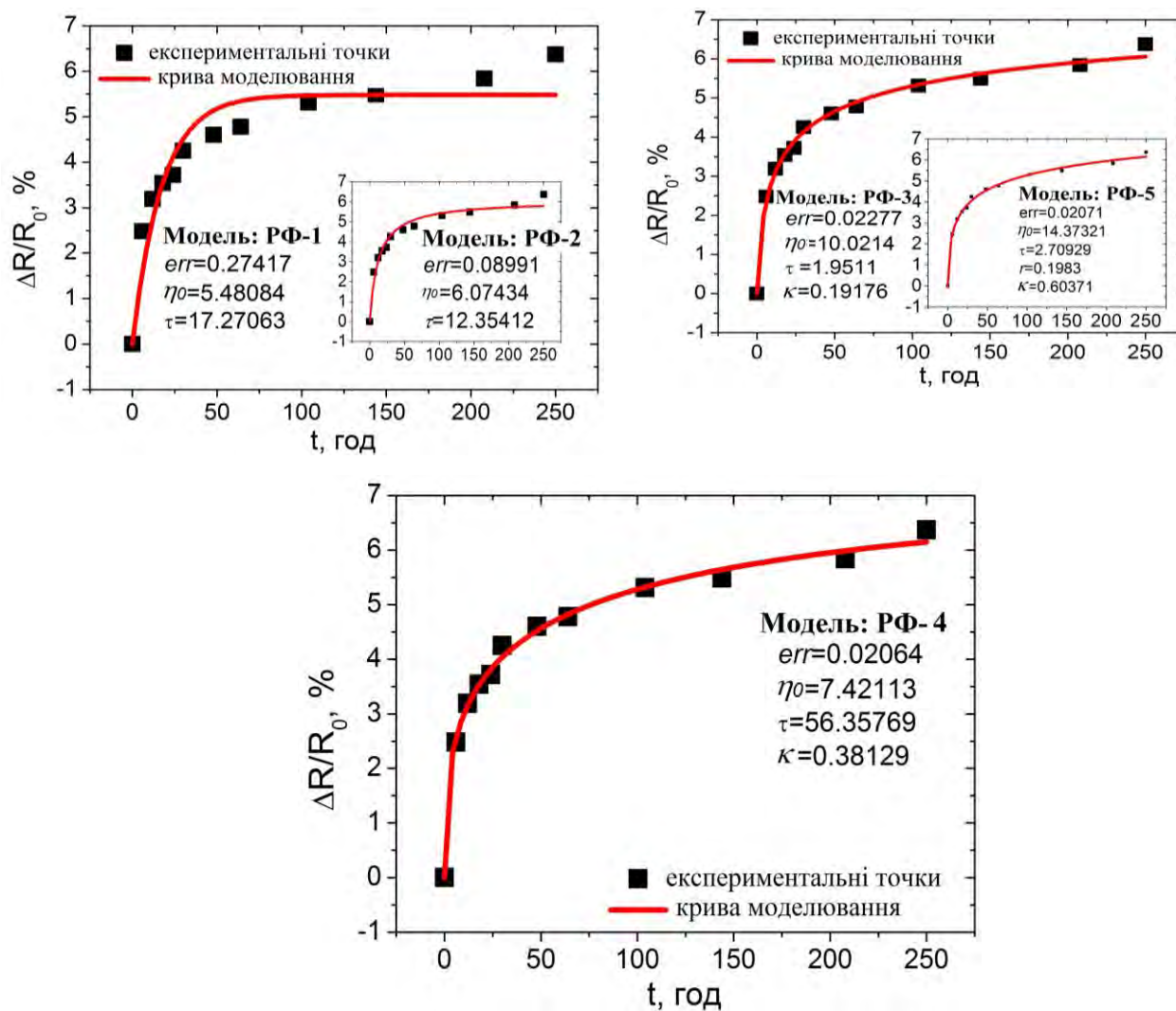


Рис. 7.19. Термоіндукований (170 °С) дрейф електроопору ( $\Delta R/R_0$ ) в товстоплівкових  $p^+$ - $p$  структурах, описаний наростаючою кінетикою деградації.

Таблиця 7.7.

Значення  $err$  для різних релаксаційних функцій, які описують процес старіння в  $p$ -провідних товстих плівках та товстоплівкових  $p^+$ - $p$  структурах на основі кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$

Зразок	$err$				
	РФ-1	РФ-2	РФ-3	РФ-4	РФ-5
$p$ -провідні товсті плівки	0,437	0,990	0,025	0,037	0,038
$p^+$ - $p$ товстоплівкова структура	0,274	0,090	0,023	0,021	0,021

Мономолекулярна РФ-1 описує просту експоненціальну залежність, однак значення  $err$  (як і для РФ-2, та РФ-3) є значно вищим від відповідних значень для РФ-4 та РФ-5 при параметрах припасування  $\eta_0$ ,  $\tau$ ,  $\kappa$  та  $r$  (для РФ-5). Щодо фізичного змісту цих параметрів, то  $\eta_0$  відображає швидкість процесу релаксації,  $\kappa$  – залежить від морфології пористо-зеренної структури та процесів наноструктурування в товстоплівкових об'єктах, час  $\tau$  пов'язаний з відносним дрейфом електричного опору. Параметр  $r$  є додатковим параметром припасування та не має фізичного змісту [312].

Показано, що припасування експериментально спостережуваної кінетики деградації з використанням РФ-4 є найбільш оптимальним з огляду на мінімальне значення середньоквадратичного відхилення  $err$  в порівнянні з іншими релаксаційними функціями. Слід відзначити, що припасування з використанням РФ-5 також дає низьке значення параметра  $err$ , однак дана функція не є оптимальною через значну кількість параметрів припасування (табл. 7.8).

Таблиця 7.8.

Параметри припасування для різних релаксаційних функцій, які описують процес старіння в  $p$ -провідних товстих плівках та товстоплівкових  $p^+$ - $p$  структурах на основі кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$

Зразок	РФ-1		РФ-2		РФ-3		
	$\eta_0$	$\tau$	$\eta_0$	$\tau$	$\eta_0$	$\tau$	$\kappa$
$p$ -провідні товсті плівки	7,90	11,6	8,60	7,6	12,06	0,24	1,10
$p^+$ - $p$ товстоплівкова структура	5,48	17,3	6,07	12,4	10,02	1,95	0,19
Зразок	РФ-4			РФ-5			
	$\eta_0$	$\tau$	$\kappa$	$\eta_0$	$\tau$	$\kappa$	$r$
$p$ -провідна товста плівка	9,14	16,9	0,40	12,80	0,80	2,27	0,09
$p^+$ - $p$ товстоплівкова структура	7,42	56,4	0,38	14,37	2,71	0,60	0,20

Беручи до уваги, що РФ-4 відображає кінетику релаксаційних процесів в твердих тілах [316], очевидно, що вона найбільш прийнятна для опису кінетичних залежностей деградації електричних параметрів неупорядкованих тіл з топологічно

різним фазовим складом та походженням цих фаз. Зважаючи на це, подальші дослідження зосереджені, в основному, на РФ-4 в її стиснутій та розширеній формах.

Як було показано раніше, товсті плівки  $p^+$ -типу провідності на основі  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$  та  $p$ -типу провідності на основі  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  містять кристалічну фазу шпінелі, незначну кількість додаткової фази  $\text{NiO}$  (товсті плівки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ ), а також залишки скла та невиворілих в процесі деградаційного тесту органічних наповнювачів (до 0,001 %). Таким чином, досліджувані товстоплівкові структури являють собою однотипну топологічно-невпорядковану структуру.

Як видно з рис. 7.19, спостережувана крива термоіндукованого старіння для товстоплівкових  $p^+$ - $p$  структур характеризується ділянкою зростання дрейфу електричного опору в часі (50-100 год) з подальшою стабілізацією впродовж деградаційного тесту. Максимальне значення  $\Delta R/R_0 \approx 6\%$ , подібно як для об'ємної кераміки.

Кінетика такого старіння ефективно описується розширено-експоненціальною РФ-4. Крім цього, низьке значення  $err$  досягається завдяки відносно невеликій кількості параметрів припасування ( $\eta_0$ ,  $\tau$ ,  $\kappa$ ). Механізм термоіндукованих перетворень зумовлений наявністю додаткової фази в матеріалі товстих плівок та особливостям морфології наноструктурування зерен та пор (відображає параметр  $\tau$ ). Недостатньо розвинена нанопоруватість у  $p^+$ - $p$  структурах демонструє зменшення значення параметра  $\kappa$ . Подібні результати були одержані для кераміки системи  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_{2y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  [142]. Мікроструктурні механізми, пов'язані із старінням цих матеріалів, носять складний характер та включають не тільки процеси катіонного перерозподілу, але й міжфазові масообмінні процеси.

Характер деградаційних перетворень в товстих плівках  $p$ -типу провідності є іншим (рис. 7.18). На противагу до позитивної зміни  $\Delta R/R_0$  в товстоплівкових  $p^+$ - $p$  структурах та об'ємній кераміці, в досліджуваних товстих плівках  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  зміна електроопору характеризується "позитивним" ефектом. Аналізуючи аналітичний опис кінетики деградації з допомогою релаксаційних

функцій, можна зробити висновок, що такі ефекти описуються стиснено-експоненціальною РФ-4.

Методом SEM було показано, що металічний Ag дифундує в структуру товстої плівки та локалізується в основному на міжзеренних границях, як і виділені додаткові фази. Таким чином, під час старіння в цьому матеріалі активуються два взаємопов'язані процеси різного походження: вигорання органічних компонентів, локалізованих на міжзеренних границях з проникненням металічного Ag у вивільнені місця. Як наслідок, опір товстих плівок знижується не лише через покращення компактності внутрішньої структури товстих плівок, але й завдяки появі міжгрануального провідного простору. Такій поведінка кінетики відповідає менша зміна контрольованого параметра, а час релаксаційного процесу знижується. Значення параметра  $\kappa$  є вищим в порівнянні з об'ємною керамікою та товстоплівковою  $p^+$ - $p$  структурою через додаткові дифузійні процеси в одношарових товстих плівках.

Отже, термоіндуковані деградаційні процеси в товстих плівках та мультишарових структурах можуть адекватно моделюватися експоненціальними релаксаційними функціями, найоптимальнішою з яких є РФ-4. Розширено-експоненціальна кінетика характеризує власні деградаційні перетворення в мультишарових товстоплівкових структурах, а стиснено-експоненціальна – два та більше елементарні процеси різного походження, які активуються в одношарових товстих плівках.

Таким чином, характер кінетичних залежностей відносної зміни дрейф електроопору температурно-чутливих товстих плівок вказує на можливість стабілізації електричних параметрів товстоплівкових структур при проведенні додаткової ізотермічної витримки впродовж тривалого часу при 170 °C. Результати топологічних та електрофізичних досліджень свідчать про сумісність температурно- та волого-чутливих товстоплівкових структур, що дозволяє здійснювати незалежні та одночасні вимірювання вологості та температури навколишнього середовища при формуванні відповідних електродів до температурно- та волого-чутливих шарів.

Одержані результати свідчать про можливість використання товстоплівкових структур та об'ємної кераміки, як основи для одержання сенсорних елементів, з метою їх подальшого застосування в складних інтелектуальних КФС.

## **7.6. Наноструктуровані керамічні та товстоплівкові сенсорні середовища в інтелектуальних кібер-фізичних системах**

Кібер-фізичні системи, які поєднують кібернетичні, телекомунікаційні, обчислювальні засоби, засоби штучного інтелекту, автоматики, вимірювання й управління, а також захисту інформації, покликані підвищити рівень взаємодії людини з фізичним світом. Взаємозв'язок цих двох світів може бути ефективно реалізований тільки шляхом використання високоефективних сенсорів, які дозволили б збирати максимум необхідних даних не лише з метою забезпечення необхідною інформацією, але й з метою впливу на певні процеси.

Досліджені в даній роботі сенсорні об'ємні та мініатюрні товстоплівкові структури, на основі функціональних наноматеріалів, в яких не лише відтворені ефекти наноструктурування, але й забезпечена краща чутливість та стабільність, здатні забезпечити високоякісною первинною інформацією інтелектуальні КФС.

Як зазначалося вище, значні роботи в напрямку створення подібних сенсорних систем для контролю температури, вологості, рівня шкідливих газів, тиску, освітлення, були проведені відомими світовими виробниками, зокрема E+E Electronic, Honeywell, Sensorsoft, тощо. Основним недоліком таких систем є їх дороговизна. Нами спроектована інтелектуальна мікропроцесорна системи для контролю температури та відносна вологість середовища на базі перепрограмованої системи на кристалі PSoC з використанням досліджуваних наноструктурованих об'ємних та мультифункціональних товстоплівкових сенсорних елементів як прототипу КФС, а також запропонована база даних для реєстрації та управління вимірними параметрами.



### 7.6.1. Апаратне забезпечення мікропроцесорної системи з наноструктурованими сенсорами

Для оцінки можливості використання одержаних наноструктурованих сенсорних елементів в об'ємному та товстоплівковому виконанні як компонентів КФС було спроектовано систему для моніторингу та контролю кліматичних параметрів середовища – прототипу КФС [381] (схематично зображено на рис. 7.20).

Апаратне забезпечення інтелектуальної системи контролю температури та відносної вологості реалізоване на сучасній елементній базі з модульною організацією, яке працює в реальному режимі часу і дає змогу поповнювати базу даних про стан середовища. Керування роботою всіх його вузлів виконує мікроконтролер CY8C29466-24PVXI фірми Cypress Semiconductor, який містить всі необхідні модулі та є перепрограмованою системою на кристалі [381-384].

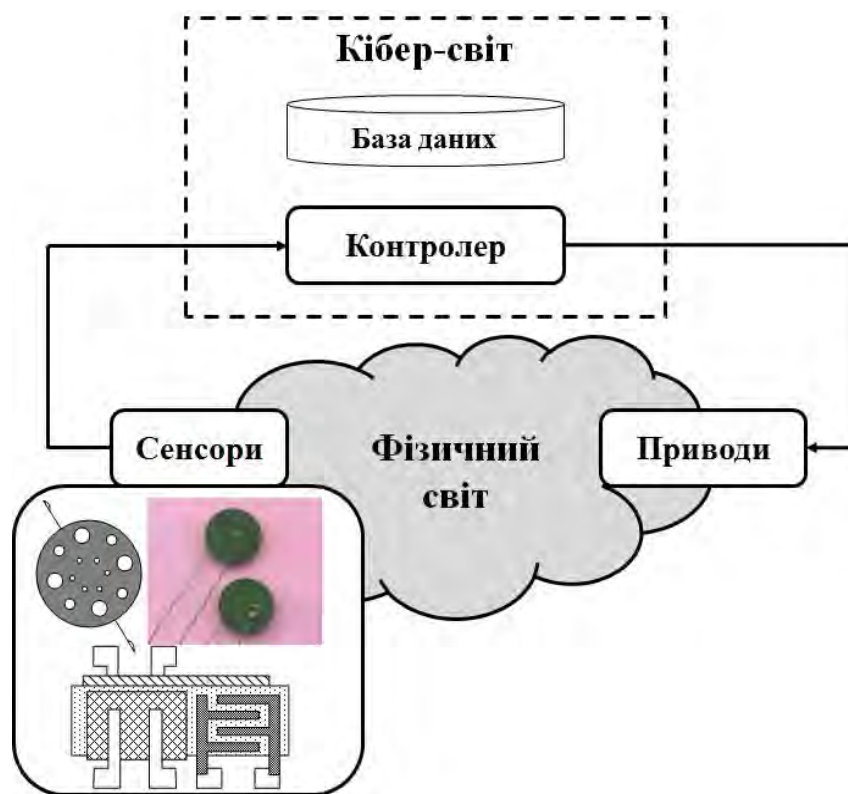


Рис. 7.20. Прототип КФС

з використанням наноструктурованих сенсорних елементів [381].

Спеціалізовану систему можна встановлювати як в приміщенні, так і на відкритому повітрі, вона забезпечує вимірювання, опрацювання та передавання даних відносної вологості та температури повітря. Основні вимоги, які ставляться до цієї системи на етапі розробки: модульність структури, що дасть змогу на перспективу підключати нові сенсори; функціонування в повністю автоматичному режимі; одержання і первинне опрацювання вимірювальної інформації; передавання вимірювальних даних на персональний комп'ютер (ПК) на його запит в автоматичному режимі; приймання та виконання команд, які надходять з ПК (задання режимів вимірювання, синхронізації часу, вмикання/вимикання системи, калібрування давачів); створення і підтримка локальної бази даних зі значеннями параметрів за тривалий час з автоматичним накопиченням нових даних; відкритість архітектури апаратного та програмного забезпечення для нарощування складу вимірювальної апаратури і введення нових алгоритмів контролю.

Функціональна схема програмно-апаратного комплексу для контролю кліматичних параметрів складається з аналогової та цифрової частин (рис. 7.21).

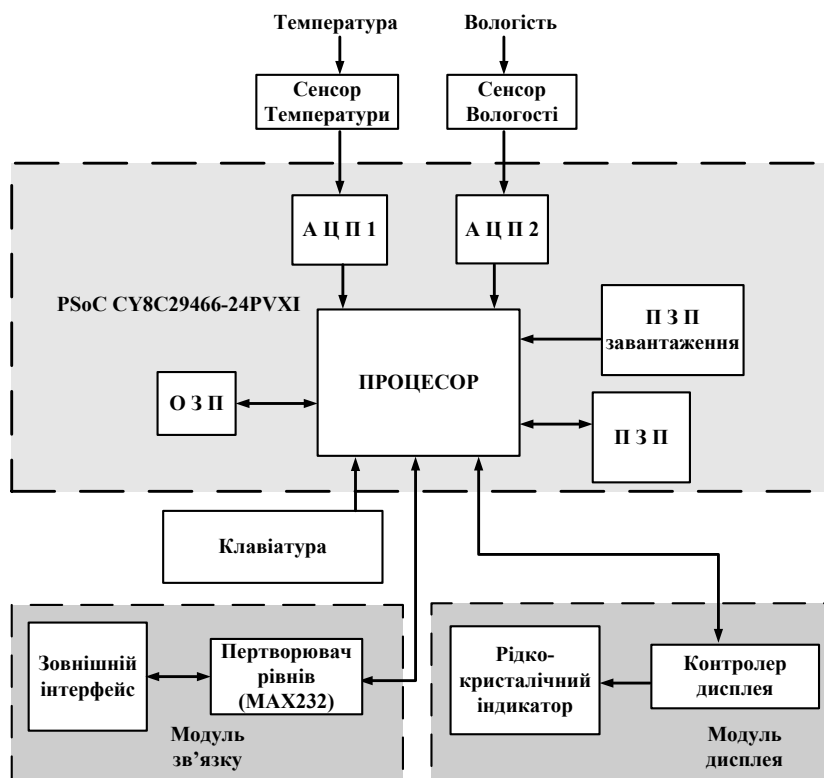


Рис. 7.21. Функціональна схема спеціалізованої системи для контролю кліматичних параметрів середовища.

Аналогова частина містить наноструктуровані об'ємні та товстоплівкові сенсорні елементи, які забезпечують незалежне та одночасне вимірювання температури та відносної вологості, а також модулі узгодження рівнів їхніх сигналів [383].

Спроектвана КФС для моніторингу мікрокліматичних параметрів середовища за своїм функціональним призначення являє собою трирівневу структуру побудови. На першому рівні розміщені сенсори температури та вологості (в т.ч. в інтегрованому мультифункціональному виконанні) реакція яких на визначені параметри перетворюється в електричний сигнал, що після перетворення схемою включення подається на вхід аналого-цифрового перетворювача (АЦП). Схема включення забезпечує узгодження рівня вихідних сигналів сенсорів з діапазоном перетворення АЦП. Сам АЦП забезпечує дискретизацію вхідних сигналів та подачу його по запиту процесора на системну шину. Крім АЦП до системної шини підключено постійний запам'ятовуючий пристрій (ПЗП), оперативний запам'ятовуючий пристрій (ОЗП), процесор, індикатор (для випадку використання в побутових цілях). Ці пристрої являють собою типову мікропроцесорну систему, в якій програма роботи зберігається в ПЗП, її виконання здійснюється в процесорі, дані зберігаються в ОЗП. Багатофункціональність запропонованої системи визначається можливістю збільшення або зменшення кількості сенсорів, варіабельністю кількості модулів.

Для забезпечення більш точної і лінійної відповідності показів, а також забезпечення номінальних параметрів (напруга/струм) до сенсорів відносної вологості та температури введено додаткові коректуючі схеми включення активних елементів (подільники напруг). Живлення системи забезпечується джерелом напруги від 8 до 24 вольт, та струмом навантаження більше 100 міліампер.

Схема електрична принципова системи контролю параметрів зовнішнього середовища показана на рис. 7.22. Мікроконтролер SY8C29466-24PVXI виконує вимірювання, обчислення, опрацювання і передавання інформації через СОМ-порт з допомогою перетворювача рівнів MAX-232. Також для забезпечення виведення виміряних величин може використовуватися LCD дисплей 2x16. Живлення системи

забезпечується джерелом напруги від 8 до 24 вольт, та струмом навантаження більше 100 міліампер. Сприйняття даних із сенсорів проводиться з порту P0[3] та P0[5] та оцифровуються через вбудовані АЦП. Передбачено мікрокнопки для зміни параметрів роботи та виводу інформації на дисплей.

Для забезпечення більш точної і лінійної відповідності показів, а також забезпечення номінальних параметрів (напруга/струм) до сенсорів відносної вологості та температури введено додаткові коректуючі схеми включення активних елементів (подільники напруг), які зображені на рис. 7.23.

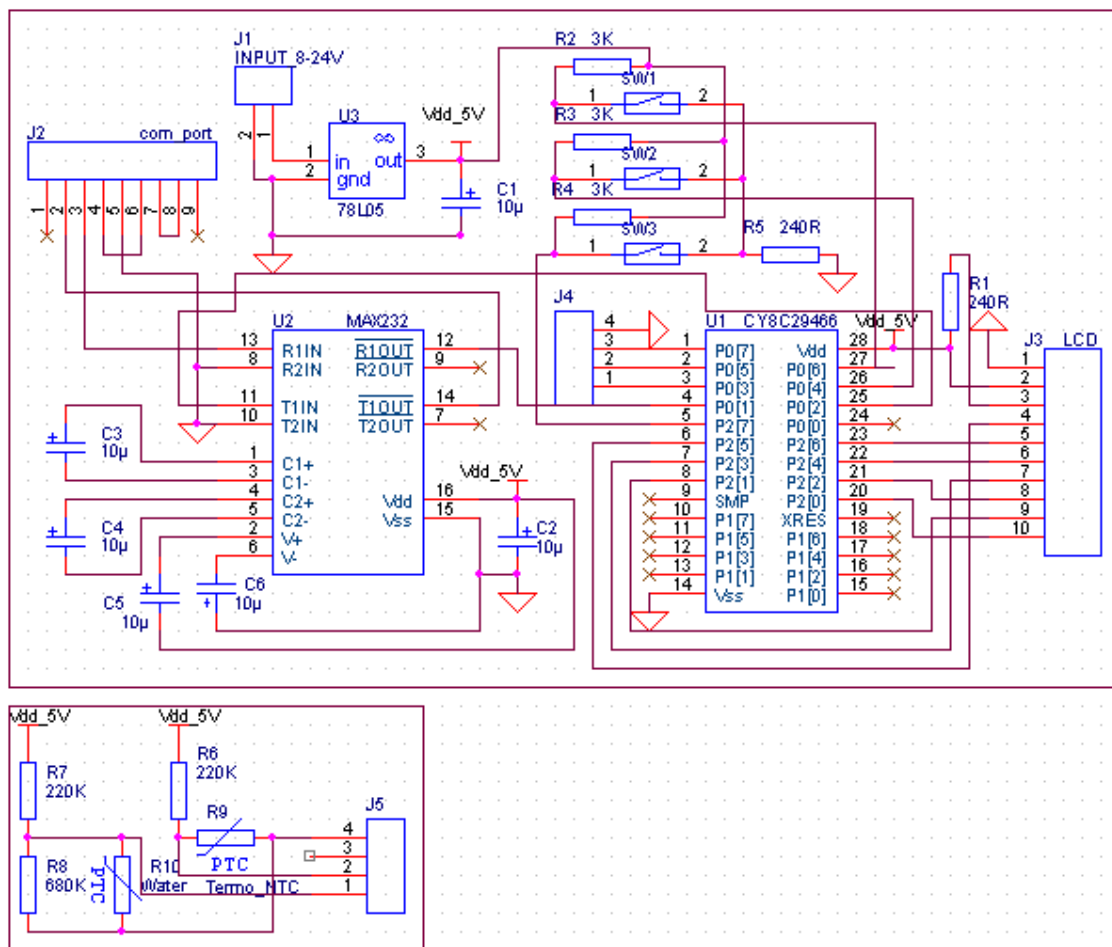


Рис. 7.22. Схема електрична принципова інтелектуальної КФС для моніторингу та контролю мікрокліматичних параметрів середовища.

Як коректуючі опори в схемах А і В використано опори номіналом  $R1=220$  кОм,  $R2=220$  кОм,  $R3=680$  кОм. Результуючий опір включеного сенсора температури за схемою А:

$$R_{заг} = R1 + Rt, \quad (7.1)$$

де  $R_t$  – опір сенсора температури при даній температурі повітря. Результируючий опір включеного сенсора вологості за схемою В:

$$R_{заг} = R2 + \frac{R3 \cdot Rp}{R3 + Rp}, \quad (7.2)$$

де  $R_p$  – опір сенсора вологості повітря.

Живлення системи забезпечується джерелом напруги від 8 до 24 вольт, та струмом навантаження більше 100 міліампер. Сприйняття даних із сенсорів проводиться через вбудовані АЦП оцифровуються.

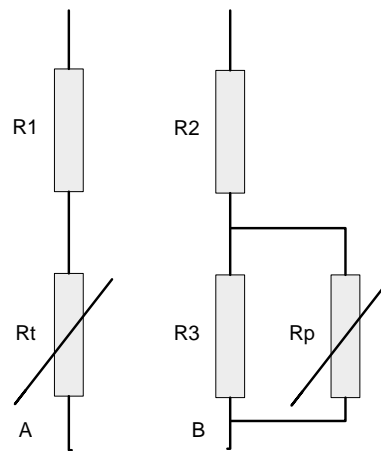


Рис. 7.23. Схеми включення активних елементів.

Для керування роботою системи контролю кліматичних параметрів реалізовано програмне забезпечення для мікроконтролера CY8C29466-24PVXI. Його розробка виконана в середовищі PSoC Designer 5.4 за допомогою мови програмування Сі. Аналогова та цифрова підсистеми мікросхеми з реалізованими в програмі PSoC Designer модулями та зв'язками, а також налаштованими глобальними ресурсами зображена на рис. 7.24.

Розглянуту вище КФС можна встановлювати в приміщенні, або назовні. Однак таку систему можна модифікувати, скоригувавши її функціональне призначення шляхом реалізації двосистемного пристрою. Перша система може розміщуватися на відкритому просторі (наприклад, на вулиці) для вимірювання температури, вологості чи інтегрованих показів навколишнього середовища одночасно. Дана система для збереження визначених даних буде передавати їх з допомогою

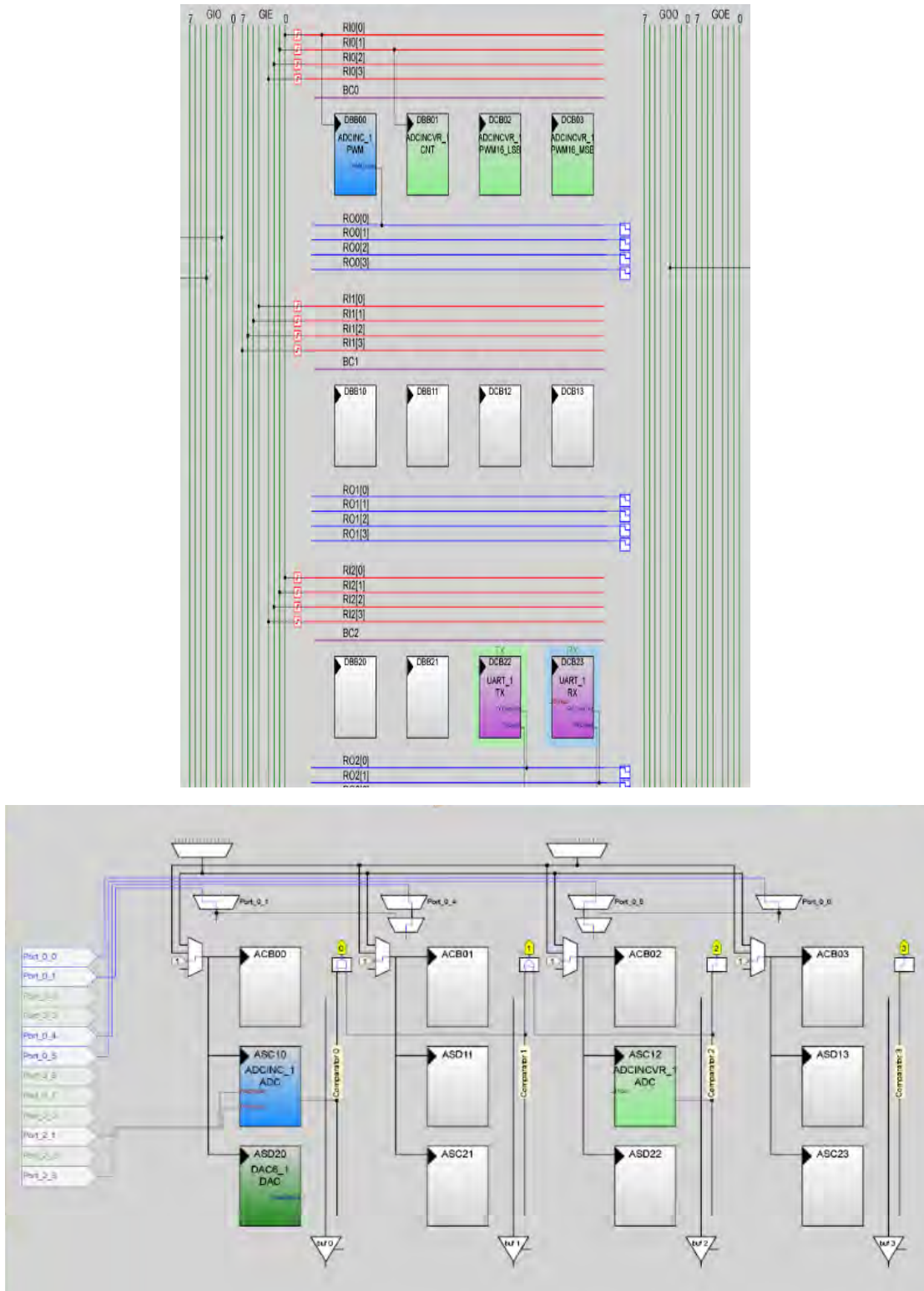


Рис. 7.24. Реалізація модулів та зв'язків в КФС контролю температури та вологості в середовищі проектування PSoC Designer.

RX+TX433: wireless module на інший модуль, який буде розміщений у приміщенні. Друга система буде додатково містити енергонезалежну пам'ять, що буде записувати дані, які надійшли від першої системи, а також виводити на

рідкокристалічний індикатор дані про вологість та/або температуру. У випадку виведення інформації з першої системи, інформація з другої буде записуватися в енергонезалежну пам'ять і навпаки. Дані представляються у вигляді параметрів з тайм-кодами, а також номером системи від якої надійшли ці дані. Алгоритм роботи системи зображено на рис. 7.25.

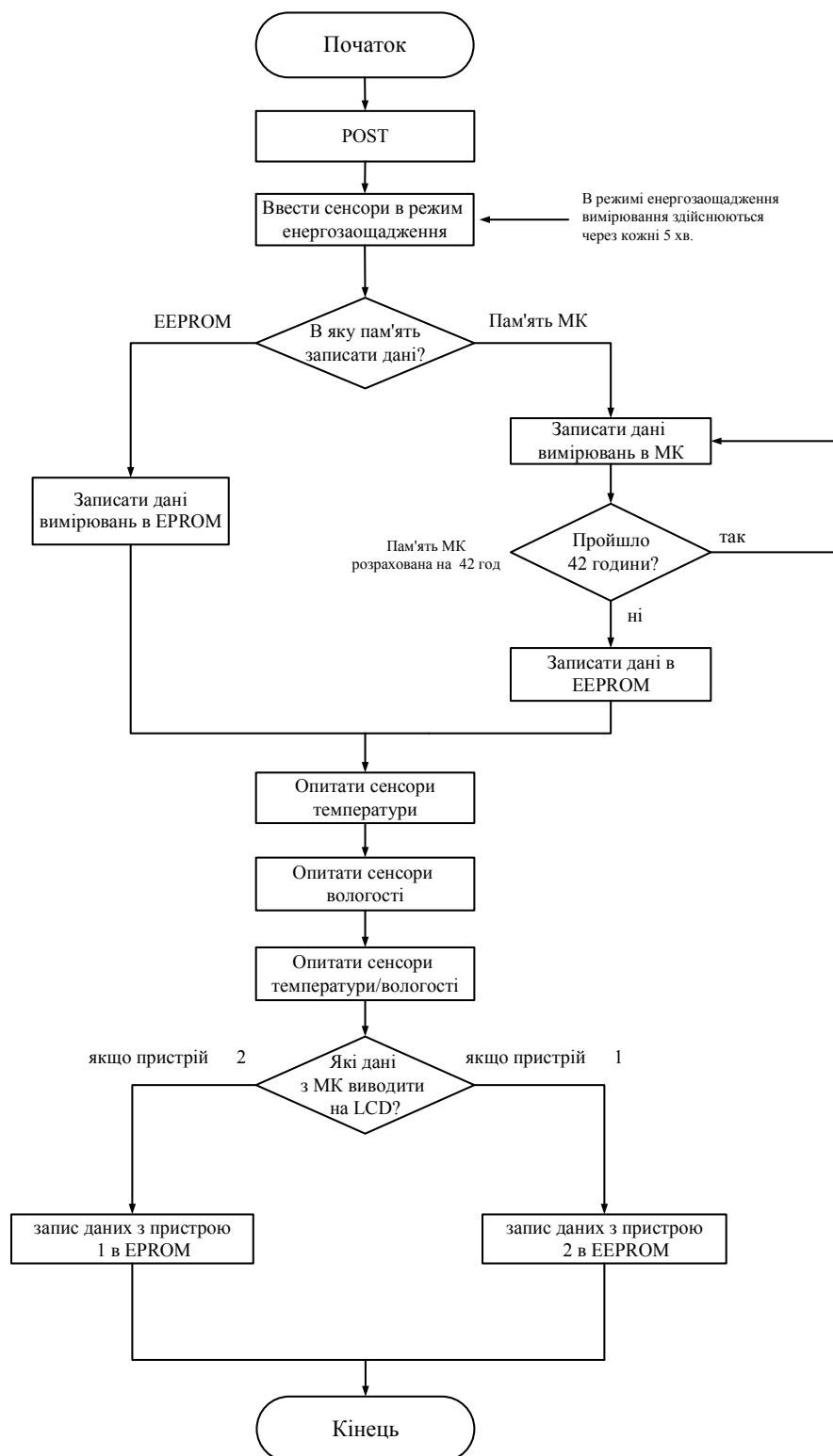


Рис. 7.25. Алгоритм функціонування КФС на базі двох підсистем.

Структурна схема такої КФС з двома підсистемами, реалізованими на мікроконтролерах PSoC, зображена на рис. 7.26. Вона містить також інтерактивне меню, яке дозволяє виводити на екран дані з обох підсистем (розміщених назовні та в приміщенні).

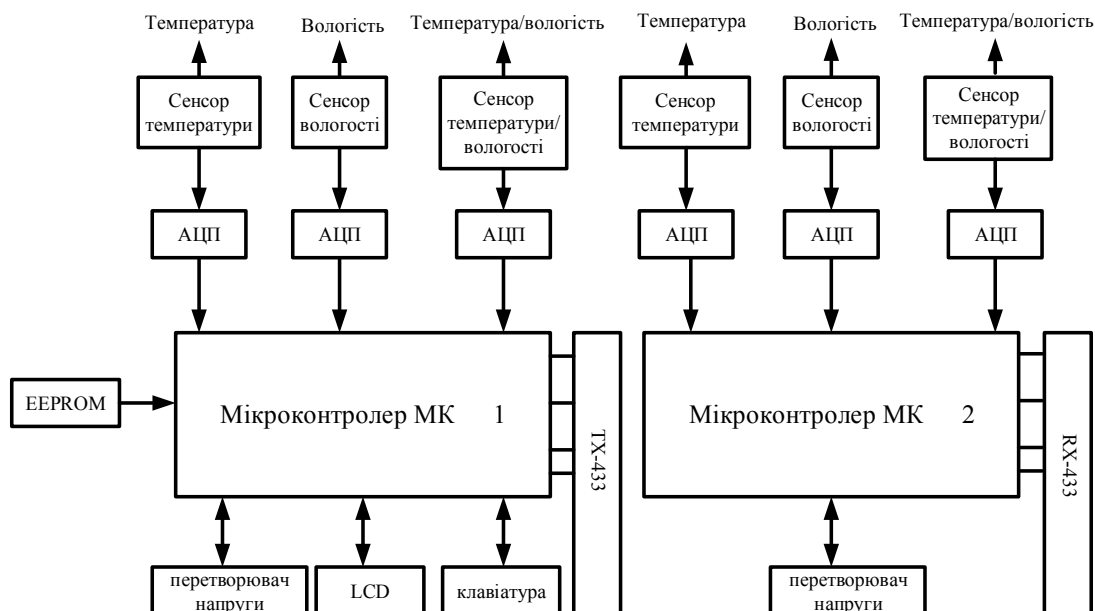


Рис. 7.26. Структурна схема КФС, реалізованої на двох підсистемах, для кліматичного моніторингу в приміщенні та навколишньому середовищі

### 7.6.2. Вимірювальна система для підключення об'ємних та товстоплівкових сенсорних елементів

Оскільки основним інформаційним параметром досліджуваних об'ємних та товстоплівкових сенсорних елементів є активний опір (аналоговий сигнал), який змінюється в межах від 10 кОм до 100 МОм, то для їх ефективного використання в КФС необхідно реалізувати вимірювальну систему. Зважаючи на принцип дії, очікувана похибка представлених сенсорних елементів не менша 0,1 %. Тому похибка вимірювання опору не повинна перевищувати 0,01 %. Доступні на ринку засоби є неефективними при дослідженні сенсорів, які працюють в умовах дії впливаючих величин. Тому була розроблена система, яка базується на вимірюванні опору за методом заміщення. Як вимірювальний перетворювач використано блок збору даних на базі 24-бітного сигма-дельта АЦП. Схема вимірювальної системи представлена на рис. 7.27. Джерело взірцевого сигналу – котушка опору з



номінальним опором, який відповідає мінімальному вимірюваному опорю – 10 кОм (резистор  $R_{REF}$  схеми). Перехідна міра опорю, що повинна забезпечити (1) діапазон, який відповідає діапазону зміни опорю сенсорного елемента; (2) простоту реалізації; (3) високу стабільність опорю впродовж вимірювань [385-389].

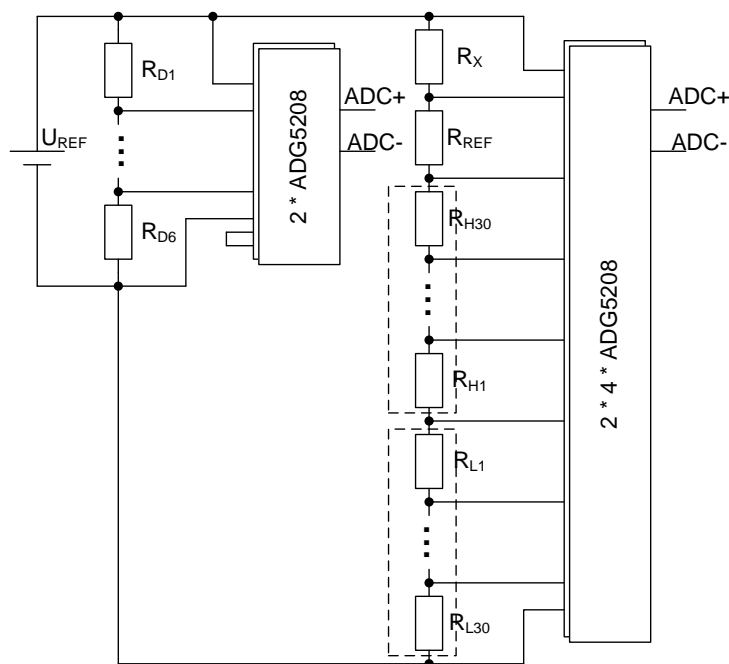


Рис. 7.27. Схема вимірювання опорю для об'ємних та товстоплівкових наноструктурованих сенсорних елементів.

Таким чином, запропоновано реалізувати перехідну міру на базі резисторів двох номінальних значень опорів, підключених послідовно. Резистори більшого номінального опорю утворюють подільних старших розрядів, а меншого – молодших, що з'єднані між собою в одній точці. Тоді вибір значення опорю перехідної міри здійснюється двоканальним комутатором шляхом включення в коло, охоплене комутатором, заданих кількостей резисторів подільників старших та молодших розрядів. Вибір кількості резисторів подільника старших та молодших розрядів обмежується необхідністю охопити діапазон зміни опорю сенсора та допустимою кількістю каналів комутатора. Доцільним є варіант реалізації перехідної міри на базі набору з 30 резисторів з номінальним опорю 10 кОм (резистори  $R_{L1} \dots R_{L30}$ ), та набору з 30 резисторів з номінальним опорю 300 кОм

(резистори  $R_{H1} \dots R_{H30}$ ). Загальний опір перехідної міри опору 9,3 МОм. Вона забезпечує можливість включення 900 комбінацій значень резисторів, що при складності реалізації, яка відповідає дводекадним мірам, забезпечує похибку, що майже відповідає тридекадним. Ця ж перехідна міра може служити і струмообмежуючим резистором досліджуваного сенсора –  $R_x$ . Живлення вимірювального кола здійснюється з допомогою прецизійного джерела напруги REF01 (джерело напруги  $U_{REF}$ ). Вимірювання напруги джерела живлення та корекція інтегральної нелінійності АЦП базується на шестирезисторному подільнику напруги (резистори  $R_{D1} \dots R_{D6}$ ) та методі з прямим вимірюванням спадів напруги на резисторах.

Комутатор базується на інтегральних ключах ADG5206 та ADG5208. Для керування ключами комутатора всі одноіменні входи керування ключів, що комутують кожен полярність блоку збору даних включено паралельно, а входи «дозвіл роботи» підключені до індивідуального сигналу керування. Вибір вимірювального каналу здійснюється шляхом вибору мікросхем, що комутують позитивний та негативний входи АЦП та встановлення відповідної кодової комбінації на їхніх входах керування. Керування комутатором, блоком збору даних, калібрування та розрахунок результатів вимірювання здійснюється з допомогою обчислювального модуля.

Граничні значення зміни параметрів вимірювального кола представлено у табл. 7.9.

Таблиця 7.9

Граничні значення зміни параметрів вимірювального кола

Параметр	Граничні значення	
	мінімальне	максимальне
Опір сенсорів, МОм	0,01	100
Струм сенсорів, нА	1070	92
Максимальна напруга еталонного резистора, мВ	851	9999
Напруга чутливості еталонного резистора, мВ	0,915	10,7

Алгоритм роботи являє собою послідовність кроків, які виконуються після завершення перехідних процесів, пов'язаних з початковим прогріванням вимірювального кола: (1) встановлення нуля та калібрування АЦП, за каналом вимірювання опору  $R_{REF}$ ; (2) вимірювання вихідної напруги джерела напруги живлення  $U_{REF}$  за методом [390]; (3) розрахунок параметрів функції корекції інтегральної нелінійності АЦП; (4) калібрування всіх резисторів перехідної міри опору з використанням опору  $R_{REF}$ ; (5) вимірювання напруги на сенсорній структурі  $R_X$  та оцінка опору сенсора; (6) вимірювання напруги на відповідній (найближчій до опору сенсора комбінації резисторів перехідної міри опору); (7) розрахунок результату вимірювання опору сенсорного елемента [390].

### **7.6.3. Проектування бази даних для реєстрації та контролю мікрокліматичних параметрів середовища**

Для створення програмної оболонки системи для контролю мікрокліматичного стану середовища в основу покладена об'єктно-орієнтована мова java. Такий вибір забезпечить необхідність роботи програми на будь-яких обчислювальних машинах, а також спрощення процесу програмування, часу виконання та підвищення надійності. Вся система складається з ієрархії об'єктів, основним з яких є клас EnvironmentalMonitoring.java. Від нього наслідуються всі інші класи, що забезпечує з'єднання програми з апаратними засобами для контролю середовища та її подальше виконання. Основне вікно програми дозволяє розпочати новий сеанс роботи системи, тобто створення нової бази даних з фіксацією часу та дата її створення, або факту підключення до існуючої бази. Кожних 5 хвилини програма опитує порт та фіксує дані, одержані з RS-232 в базі даних, яка знаходиться на сервері, одночасно виконуючи аналіз одержаних даних. Якщо кількість вимірних показників перевищує рівень встановлених значень, то система виконує проміжне переривання і попереджає користувача про факт перевищення допустимих даних. Система при цьому також забезпечує фіксацію перевищення даних в базі. Вона працює в декількох режимах: реєстрація та контроль

температури; реєстрація та контроль відносної вологості середовища; та одночасна реєстрація і контроль температури та відносної вологості.

В даній системі використана база даних `mysql JDBC`, для проектування якої використовується архітектура клієнт-сервер – домінуюча на сьогодні концепція у створенні розподілених мережних застосувань, що передбачає взаємодію та обмін даними. Дана архітектура базується на концепції відкритих систем. Технології і стандарти відкритих систем забезпечують реальну й перевірену практикою можливість виробництва системних і прикладних програмних засобів із властивостями мобільності та інтероперабельності. Властивість мобільності забезпечує порівняльну простоту переносу програмної системи в широкому спектрі апаратно-програмних засобів, що відповідають стандартам і є суттєвою перевагою. Інтероперабельність сприяє спрощенню комплексування нових програмних систем на основі використання готових компонентів із стандартними інтерфейсами. База вміщує в собі таблиці для зберігання основних даних та таблиці для зберігання даних, які перевищують встановлені межі (відбулося переривання від програми про факт перевищення даних встановлених норм).

У випадку використання системи з сенсорами, розташованими в різних місцях (комплексний контроль), вимірювальні модулі будуть здатні самостійно автоматично накопичувати, частково опрацьовувати та запам'ятовувати попередню інформацію, отриману з сенсорів, а також підтримувати обмін даних з центральним терміналом, призначеним для централізованого опрацювання та накопичення інформації з усіх комплексів. Центральний термінал, а також вся система моніторингу може обслуговуватися одним оператором.

Програмне забезпечення системи пропонує інтерактивний режим роботи з оператором, що дозволить дистанційно встановлювати всі параметри вимірювань, змінювати інтервали між вимірюваннями, а також одержувати інформацію про роботу кожного з сенсорів конкретного комплексу у зручній для користувача формі. В звичайному режимі кожен з комплексів зможе декілька разів на добу давати запит, а одержана інформація буде надходити на центральний термінал без участі оператора. В цьому випадку сам комплекс повинен порівнювати інформацію з

кожного сенсора з наперед заданими порогоми та видавати повідомлення на центральний термінал.

Основне вікно програми дозволяє почати нову сесію та створити нову базу даних. Інформація, одержана з RS-232 оновлюється кожні 5 хв. Приклад вікна програми, в якому графічно зображено залежність вимірних параметрів в часових проміжках зображено на рис. 7.28.



Рис. 7.28. Вікно програми

у вигляді графічного представлення вимірних параметрів КФС.

В контрольному вікні програми наведено дві графічні залежності, які демонструють зміни досліджуваних параметрів в задані проміжки часу.

Таким чином, спроектовані КФС контролю мікрокліматичних параметрів середовищ з використанням досліджуваних наноструктурованих сенсорів температури та відносної вологості в об'ємному та мультифункціональному товстоплівковому виконанні дозволяють спостерігати, збирати, обробляти, передавати, зберігати та аналізувати інформацію про стан середовища, прогнозування його зміни і розробляти науково-обґрунтовані рекомендації для прийняття рішень про запобігання негативним змінам стану середовища та дотримання вимог екологічної безпеки.

## 7.7. Висновки до розділу 7.

1. Встановлено, що виявлені в об'ємній температурно- та волого-чутливій кераміці ефекти наноструктурування вдало трансформовані в мініатюрних багатофункціональних температурно-волого-чутливих товстоплівкових сенсорних структур різних геометричних форм та розмірів з покращеними та стабільнішими експлуатаційними параметрами.

2. Проведено систематичні дослідження структурних та електрофізичних властивостей температурно- та волого-чутливих товстоплівкових структур, які проявляють типові риси шпінельної структури з кристалографічними параметрами, характерними для об'ємної кераміки цього типу, і володіють хорошою морфологією поверхні та підвищеною чутливістю.

3. Вивчено особливості наноструктурування внутрішнього вільного простору в так званих “вільних” товстоплівкових структурах (без підкладки), одержаних на основі кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ . Показано, що наноструктурування вільного простору, сформоване хіміко-технологічною модифікацією об'ємних керамічних матеріалів, ефективно трансформується в товстоплівкові структури на їх основі, про що свідчить кореляція всіх параметрів захоплення позитронів внутрішньо-об'ємними пустотами, одержаними в рамках розділеного  $x^2$ -розкладу анігіляційних спектрів, з відповідними значеннями для вихідної кераміки.

4. Досліджено кінетичні залежності термоіндукованого дрейфу електричного опору в мультишарових температурно-чутливих товстоплівкових структурах на основі кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$  (з  $p^+$ -типом електричної провідності) та кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  (з  $p$ -типом електричної провідності). Встановлено, що в досліджуваних товстих плівках  $p$ - та  $p^+$ -типу провідності активуються процеси вигорання залишків органічної зв'язки між зернами шпінелі та одночасне проникнення в простір металевого Ag. Для товстоплівкових  $p^+$ - $p$  структур характерні власні деградаційні процеси, які проявляються у збільшенні електричного опору.

5. Спроековано інтелектуальну кібер-фізичну систему з використанням наноструктурованих об'ємних керамічних сенсорів температури та відносної

вологості, а також інтегрованих товстоплівкових структур для одержання, обробки, аналізу та накопичення даних про кліматичний стан середовища, прогнозування його зміни, а також для розробки науково-обґрунтованих рекомендацій щодо прийняття рішень про запобігання негативним змінам стану середовища та дотримання вимог екологічної безпеки.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Сукупність одержаних результатів вирішує важливу науково-прикладну проблему – встановлення механізмів наноструктурування внутрішнього вільного простору в функціональних скло-керамічних матеріалах електронної техніки для приладних застосувань, які охоплюють повну ієрархію організації складових компонентів: від топологічної сітки ковалентно-насичених зв'язків в *стеклах* (халькогенідні системи типу Ge-Ga-Se/S) до частково порушеної сітковості з можливими включеннями в *скло-кераміці* (халькогалогенідні сплави Ge-Ga-S-CsCl) та топології зерен-кристалітів, пор і міжзеренних границь в *об'ємній кераміці* та *товстих плівках* на її основі (в оксидних системах  $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  та  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ). В роботі проведено комплексне, систематичне та послідовне дослідження атомно-пустотних видозмін та процесів їх наноструктурування в скло-керамічних об'єктах з використанням традиційних та альтернативних експериментальних методів.

Найважливіші наукові результати роботи:

1. Вперше техніку позитронної анігіляційної спектроскопії використано для дослідження механізмів наноструктурування внутрішнього вільного простору в скло-керамічних матеріалах електронної техніки. Встановлено, що процеси наноструктурування адекватно описуються в рамках розділеного  $x_4$ -,  $x_3$ - та  $x_2$ -розкладу позитронних анігіляційних спектрів, які включають канали захоплення позитронів та позитронію. Запропоновано алгоритм взаємозв'язаного  $x_3$ - $x_2$ -розкладу анігіляційних спектрів, який відображає заміщення позитронієвих пасток позитронними внаслідок модифікації пустотної будови цих матеріалів.

2. З використанням розділеного  $x_3$ - та  $x_2$ -розкладу позитронних анігіляційних спектрів вивчено процеси “холодної” кристалізації стекел  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , спричинені низькотемпературним термічним відпалом при  $380^\circ\text{C}$  впродовж 10, 25, 50, 80 та 100 год. Показано, що наноструктурування в даних матеріалах супроводжуються нуклеацією кристалітів та агломерацією внутрішніх пустот на початкових етапах відпалу (при 10, 25 год) з їх наступною фрагментацією при одночасному формуванні нанокристалітів  $\text{GeGa}_4\text{Se}$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  та  $\text{GeSe}_2$  на завершальній стадії (при 50, 80 та 100 год). При зростанні тривалості відпалу (25-80 год)



активуються процеси поверхневої кристалізації  $\text{GeSe}_2$  у формі голкоподібних кристалітів завдовжки 1-2,5 мкм.

Процеси наноструктурування при “холодної” кристалізації модифікують оптичні властивості стекол  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ , що проявляється в довгохвильовому зсуві їх краю фундаментального оптичного поглинання без суттєвих змін ІЧ прозорості. Показано, що опромінення  $\gamma$ -квантами (поглинуті дози до 0,8 МГр) не впливає на оптичні властивості наноструктурованих стекол, що робить їх придатними для створення радіаційно-стійких функціональних середовищ ІЧ фотоніки.

3. Досліджено композиційні ефекти модифікації вільного простору в стеклах псевдобінарного розрізу  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ . Встановлено, що основну роль у формуванні внутрішніх пустот цих стекол відіграє підсистема Ga, тоді як зміна щільності матеріалу визначається підсистемою Ge. Виявлено аномальну тенденцію кореляції  $S\text{-}W$  параметрів форми анігіляційної лінії в Допплерівському розширенні, при якій ущільнення структури стекол супроводжується зростанням швидкості захоплення позитронів нанопустотами. Визначено оптимальний склад стекол ( $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ ) з розвинутою пустотною будовою для подальшої модифікації галогенідами.

4. Показано, що наноструктурування вільного простору в халькогалогенідних стеклах  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$  при додаванні оптимальної кількості CsCl ( $0 \leq x \leq 10$ ) приводить до ущільнення їх структури та агломерації внутрішніх пустот, що проявляється у зниженні швидкості і фракції захоплення позитронів в рамках розділеного  $x^3$ - та  $x^2$ -розкладу анігіляційних спектрів та збільшення розмірів позитронних пасток. Встановлено, що зростання вмісту CsCl в склуватій матриці відповідає нормальній тенденції в кореляції  $S\text{-}W$  параметрів анігіляційної лінії, при якій ущільнення структури стекол пригнічує захоплення позитронів.

При використанні алгоритму взаємозв'язаного  $x^3$ - $x^2$ -розкладу позитронних анігіляційних спектрів ідентифіковано механізми наноструктурування стекол  $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$  під дією вологи та в умовах їх суцільної кристалізації, що відображається у зменшенні об'єму пустот.

Показано, що збільшення вмісту CsCl в скло-кераміці  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$  приводить до короткохвильового зсуву краю фундаментального оптичного

поглинання, що розширює можливості її активації рідкоземельними йонами з метою створення лазерних джерел в ІЧ діапазоні спектру.

5. З використанням розділеного  $x_2$ -розкладу позитронних анігіляційних спектрів вивчено зміни внутрішнього вільного простору в модифікованій температурно-чутливій кераміці  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ , спричинені процесами монолітизації її структури. Показано, що інтенсивність другої компоненти спектру  $I_2$  корелює з вмістом виділеної на міжзеренних границях фази NiO, яка створює додаткові пастки для захоплення позитронів. Встановлено, що при вмісті NiO до 8 % домінує фрагментація об'ємних пустот поблизу міжзеренних границь, тоді як збільшення вмісту NiO до 12 % та його витіснення на поверхню, супроводжується агломерацією внутрішніх пустот. Показано, що оптимальне наноструктурування внутрішнього вільного простору при монолітизації кераміки приводить до стабілізації її експлуатаційних властивостей впродовж тривалої витримки при 170 °C та збільшенням значення температурної постійної на 200-300 К.

6. Встановлено, що технологічна “мікро” та “макро” модифікація кераміки  $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  суттєво не змінює її внутрішньо вільного простору, про що свідчать параметри, одержані в рамках розділеного  $x_3$ -розкладу позитронних анігіляційних спектрів. Виявлено, що основними пастками для захоплення позитронів в таких матеріалах є октаедричні та тетраедричні катіонні вакансії з радіусами  $R_{tetra} = 0,64 \text{ \AA}$  та  $R_{octa} = 0,69 \text{ \AA}$ . Показано, що захоплення позитронів агломератами пустот поблизу міжзеренних границь адекватно описується другою складовою анігіляційного спектру з часом життя  $\sim 0,4$  нс, тоді як час життя третьої компоненти відображає анігіляцію орто-позитронію в нанопорах радіусом  $\sim 0,27$  нм.

7. На прикладі модифікованої волого-чутливої кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  одержала подальший розвиток феноменологічну модель для опису процесів наноструктурування внутрішнього вільного простору в керамічних матеріалах з розвиненою поруватою структурою з використанням розділеного  $x_4$ -розкладу позитронних анігіляційних спектрів. Встановлено, що третя компонента анігіляційного спектру описує анігіляцію орто-позитронію в нанопорах кераміки розміром  $\sim 0,3$  нм та у воді, адсорбованій нанопорами, за “бульбашковим”

механізмом. Виявлено, що адсорбція вологи нанопорами радіусом  $\sim 1,7-1,8$  нм (відображає четверта компонента спектру) супроводжується зменшенням їх об'єму через формування шару води на внутрішній поверхні пори (анігіляція орто-позитронію відбувається в незаповненому водою об'ємі пори). Встановлено, що інтенсивність четвертої компоненти позитронних анігіляційних спектрів після адсорбції керамікою вологи не падає до нуля, що свідчить про частковий розпад атомів орто-позитронію в закритих нанопорах, сформованих внаслідок фазового розшарування матеріалу на початкових етапах спікання кераміки.

8. Визначено закономірності наноструктурування внутрішнього вільного простору на міжзеренних границях кераміки  $MgO-Al_2O_3$ , модифікованої хімічно- та фізично-сорбованою вологою при використанні взаємозв'язаного  $x_3-x_2$ -розкладу позитронних анігіляційних спектрів. Встановлено, що хімічно-сорбована волога модифікує параметри захоплення позитронів на міжзеренних границях, що супроводжується фрагментацією пустот при адсорбції вологи та їх агломерацію при десорбції, тоді як фізично-сорбована вода не модифікує міжзеренних границь. Показано, що оптимальне наноструктурування модифікованої кераміки  $MgO-Al_2O_3$  сприяє ефективним адсорбційно-десорбційним процесам в її нанопорах, що забезпечує вологочутливість на ділянці 33-96 % та мінімальний гістерезис характеристик, який вдається усунути при одержанні кераміки  $MgO-Al_2O_3$  в товстоплівковому виконанні.

9. В рамках розділеного  $x_2$ -розкладу анігіляційних спектрів показано, що в товстоплівкових структурах на основі кераміки  $Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O_4$  параметри захоплення позитронів внутрішніми об'ємними пастками корелюють з відповідними значеннями для вихідної кераміки. Виявлено, що наноструктурування даної кераміки при модифікації в товстоплівковій структурі не змінює її пустотну будову, що свідчить про можливість одержання цих об'ємних матеріалів у формі компактних структур для аналогічних приладних застосувань.

10. Встановлено, що оптимальне наноструктурування внутрішнього вільного простору в температурно-чутливих товстоплівкових структурах на основі кераміки в оксидних системах  $(Cu,Ni,Co,Mn)_3O_4$  приводить до стабілізації їх експлуатаційних

властивостей після додаткової витримки при 170 °С. Продемонстровано, що тришарові товстоплівкові структури є стабільними в часі, дрейф електроопору не перевищує 2 %, що робить їх привабливими (в комбінації з вологочутливими шарами) для приладних застосувань, зокрема, як мультифункціональних активних елементів сенсорів в інтелектуальних мікропроцесорних системах для моніторингу кліматичних параметрів середовища та компонентів з наперед визначеними функціональними властивостями в складових кібер-фізичних систем.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Dutta J. Nanomaterials / J. Dutta, H. Hofmann. – SFIT, 2003. – 260 p.
2. Shannon W. Tunable electronic interfaces between bulk semiconductors and ligand-stabilized nanoparticle assemblies / W. Shannon, Boettcher W., Nicholas, C. Strandwitz, M. Schierhorn, N. Lock, M.C. Lonergan, G.D. Stucky // *Nature Materials*. – 2007. – V. 6. – P. 592-596.
3. Aldakov D. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications / D. Aldakov, A. Lefrançois, P. Reiss // *J. Mater. Chem. C*. – 2013. – V. 1. – P. 3756-3776.
4. Cappadona T.A. Host-guest complex of  $\beta$ -cyclodextrin and disulfide form of 4-aminothiophenol / T.A. Cappadona, L.M. Daniels, T.A. Siddiquee // *Applied Sciences*. – 2012. – V. 2, No 4. – P. 773-779.
5. Kaur G. A review of bioactive glasses: Their structure, properties, fabrication and apatite formation / G. Kaur, O.P. Pandey, K. Singh, D. Homa, B. Scott, G. Pickrell // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2014. – V. 102, No 1. – P. 254-274.
6. Levitz P. Porous vycor glass: The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption / P. Levitz, G. Ehret S. K. Sinha J. M. Drake // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 95. – P. 6151-6161.
7. Davis M.E. Ordered porous materials for emerging applications / M.E. Davis // *Nature*. – 2002. – V. 417. – P. 813-821.
8. Cooper E.R. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues / E.R. Christopher, D. Andrews, P.S. Wheatley, P.B. Webb, P. Wormald, R.E. Morris // *Nature*. – 2004. – V. 430. – P. 1012-1016.
9. Roth W.J. Two-dimensional zeolites: current status and perspectives / W.J. Roth, P. Nachtigall, R.E. Morris, J. Čejka // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114, No 9. – P. 4807-4837.

10. Wang B. Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs / B. Wang, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi // *Nature*. – 2008. – V. 453. – P., 207-211.
11. Wang R.P. Amorphous chalcogenides: advances and applications. / R.P. Wang. – CRC Press, 2014. – 305 p.
12. Aravinda N.R. Evidence concerning the effect of topology on electrical switching in chalcogenide network glasses / N.R. Aravinda, S. Asokan, A. Kumar // *Physical Review B*. – 1996. – V. 54, No 7. –P. 4413.
13. Micoulaut M. Rings and rigidity transitions in network glasses / M. Micoulaut, J.C. Phillips // *Physical Review B*. – 2003. – V. 67, No 10. – P. 104204-1-9.
14. Elliott S.R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids / S.R. Elliott // *Nature*. – 1991. – V. 354. – P. 445-452.
15. Popescu M.A. Hole structure of computer models of non-crystalline materials / M.A. Popescu // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1980. – V. 35-36. – P. 549-554.
16. Jensen K.O. Microvoids in chalcogenide glasses studied by positron annihilation / K.O. Jensen, P.S. Salmon, I.T. Penfold, P.G. Coleman // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1994. – V. 170, No 1. – P. 57-64.
17. Li J. First-principles molecular-dynamics study of glassy  $As_2Se_3$  / J. Li, D.A. Drabold // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 61. – P. 11998-12004.
18. Popescu A. Structure modelling of chalcogenide vitreous films by computational chemistry program / A. Popescu // *Moldavian J. Phys. Sci.* – 2002. – V. 1. – P. 130-138.
19. Eggleton B.J. Chalcogenide photonics / B.J. Eggleton, B. Luther-Davies, K. Richardson // *Nature Photonics*. – 2011. – V. 5. – P. 141-148.
20. Li L. Integrated flexible chalcogenide glass photonic devices, L. Li, H. Lin, S. Qiao, Y. Zou, S. Danto, K. Richardson, J. D. Musgraves, N. Lu, J. Hu // *Nature Photonics*. – 2014. – V. 8. – P. 643-649.
21. Richardson K. Glasses for photonic applications / K. Richardson, D. Krol, K. Hirao // *Inter. J. Applied Glass Science*. – 2010. – V. 1, No 1. – P. 74-86.
22. Eitel W. *Glass Science* / W. Eitel. – V. 7. – Elsevier, 2012, 610 p.

23. Stepien R. Development of thermally stable tellurite glasses designed for fabrication of microstructured optical fibers / R. Stepien, R. Buczynski, D. Pysz, I. Kujawa, A. Filipkowski, M. Mirkowska, R. Diduszko // *J. Non-Crystalline Solids*. – 2011. – V. 357, No 3. – P. 873-883.
24. Russo U. Analytical modeling of chalcogenide crystallization for PCM data-retention extrapolation / U. Russo, D. Ielmini, A.L. Lacaita // *Electron Devices, IEEE Transactions*. – 2007. – V. 54, No 10. – P. 2769-2777.
25. Rozé M. Molded glass–ceramics for infrared applications / M. Rozé, L. Calvez, M. Hubert, P. Toupin, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, X.H. Zhang // *International Journal of Applied Glass Science*. – 2011. – V. 2, No 2. – P. 129-136.
26. Calvez, L. Influence of gallium and alkali halide addition on the optical and thermo–mechanical properties of  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$  glass / L. Calvez, P. Lucas, M. Rozé, H.L. Ma, J. Lucas, X.H. Zhang // *Applied Physics A*. – 2007. – V. 89, No 1. – P. 183-188.
27. Calvez L. Similar behaviors of sulfide and selenide-based chalcogenide glasses to form glass ceramics / L. Calvez, C. Lin, M. Rozé, Y. Ledemi, E. Guillevic, B. Bureau, M. Allix, X. Zhang // *Proc. SPIE*. – 2010. – V. 7598. – P. 759802-8.
28. Rozé M. Optical and mechanical properties of glasses and glass–ceramics based on the Ge–Ga–Se system / M. Rozé, L. Calvez, Y. Ledemi, M. Allix, G. Matzen, X.H. Zhang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – V. 91. No 11. – P. 3566-3570.
29. Calvez L. Selenium-based glasses and glass ceramics transmitting light from the visible to the far-IR / L. Calvez, H.L. Ma, J. Lucas, X.H. Zhang // *Advanced materials*. – 2007. – V. 19, No 1. – P. 129-132.
30. Calvez L. Controlled crystallization in Ge-(Sb/Ga)-(S/Se)-MX glasses for infrared applications / L. Calvez, M. Roze, Y. Ledemi, H.L. Ma, J. Lucas, M. Allix, X.H. Zhang // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2008. – V. 116, No 1358. – P. 1079-1082.
31. Zheng X. Structural dependence of third-order optical nonlinearity of  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-AgX}$  (X= Cl, Br, I) chalcohalide glasses / X. Zheng, H. Tao, F. Chen, H. Guo, C. Lin, X. Zhao // *Chalcogenide Letters*. – 2011. – V. 8, No 6. – P. 371-376.

32. Zhang X.H. Infrared transmitting glasses and glass-ceramics / X.H. Zhang, L. Calvez, V. Seznec, H.L. Ma, S. Danto, P. Houizot, J. Lucas // *J. Journal of Non-crystalline Solids*. – 2006. – V. 352, No 23. P. 2411-2415.
33. Tver'yanovich Y.S. Glass-forming ability and cationic transport in gallium containing chalcohalide glasses / Y.S. Tver'yanovich, V.V. Aleksandrov, I.V. Murin, E.G. Nedoshovenko // *Journal of Non-crystalline Solids*. – 1999. – V. 256. – P. 237-241.
34. Yang Z. Glass formation and properties of  $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-MX}$  (MX is alkali halide) chalcohalide glasses / Z. Yang, G. Tang, L. Luo, W. Chen // *Materials Research Bulletin*. – 2008. – V. 43, No 12. – P. 3596-3600.
35. Wang G. Effect of KI/AgI on the thermal and optical properties of the  $\text{GeS}_2\text{-In}_2\text{S}_3$  chalcogenide glasses / G. Wang, Q. Nie, X. Wang, F. Chen, S. Dai, T. Xu, X. Lv // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2010. – V. 77, No 4. – P. 821-824.
36. Eggleton B.J. Chalcogenide photonics: fabrication, devices and applications Introduction / B.J. Eggleton // *Optics express*. – 2010. – V. 18, No 25. – P. 26632-26634.
37. Masselin P. CsCl effect on the optical properties of the  $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  base glass/ P. Masselin, D. Le Coq, L. Calvez, E. Petracovschi, E. Lépine, E. Bychkov, X. Zhang // *Applied Physics A*. – 2012. – V. 106, No 3. – P. 697-702.
38. Ledemi Y. Totally visible transparent chloro: sulphide glasses based on  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$  / Y. Ledemi, L. Calvez, M. Rozé, X.H. Zhang, B. Bureau, M. Poulain, Y. Messaddeq // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2007. – V. 9, No 12. – P. 3751-3755.
39. Caulier O. Free carrier accumulation during direct laser writing in chalcogenide glass by light filamentation / O. Caulier, D. Le Coq, L. Calvez, E. Bychkov, P. Masselin // *Optics Express*. – 2011. – V. 19, No 21. – P. 20088-20096.
40. Haizheng T. Raman scattering studies of the  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$  glassy system / T. Haizheng, Z. Xiujian, J. Chengbin, Y. Hui, M. Shun // *Solid State Communications*. – V. 133, No 5. – P. 327-332.



41. Hehlen M.P. Synthesis and optical properties of  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S-CsCl}$  glasses / M.P. Hehlen, B.L. Bennett, A. Castro, D.J. Williams, S.C. Tornga, R.E. Muenchausen // *Optical Materials*. – 2010. – V. 32, No 4. – P. 491-499.
42. Lewis M.H. Crystallization mechanisms in glass-ceramics / M.H. Lewis, J. Metcalf-Johansen, P.S. Bell // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1979. – V. 62, No 5-6. – P. 278-288.
43. James P.F. Glass ceramics: new compositions and uses / P.F. James // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2005. – V. 181, No 1. – P. 1-15.
44. Cuisset A. Structural analysis of  ${}_x\text{CsCl}_{(1-x)}\text{Ga}_2\text{S}_3$  glasses by means of DFT calculations and Raman spectroscopy / A. Cuisset, F. Hindle, J. Laureyns, E. Bychkov // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2010. – V. 41, No 9. – P. 1050-1058.
45. Lin C. Evidence of network demixing in  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  chalcogenide glasses: A phase transformation study // C. Lin, L. Calvez, H. Tao, M. Allix, A. Moréac, X. Zhang, X. Zhao // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2011. – V. 184, No 3. – P. 584-588.
46. McMillan P.W. *Glass-ceramics, Non-Metallic Solids: A Series of Monographs* / P.W. McMillan. – Edited by JP Roberts and P. Popper, 1979. – 215.
47. Höland, W. *Glass ceramic technology* / W. Höland, G.H. Beal. – John Wiley & Sons, 2012. – 440 p.
48. Auzel F. Rare Earth Doped Vitroceramics: new, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion / F. Auzel, D. Pecile, D. Morin // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1975. – V. 122, No 1. – P. 101-107.
49. Edgar A. Photoluminescence and crystallization in europium-doped fluorobromozirconate glass-ceramics / A. Edgar, S. Schweizer, S. Assmann, J.M. Spaeth, P.J. Newman, D.R. MacFarlane // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – V. 284, No 1-3. – P. 237-242.
50. Zhang X. A new class of infrared transmitting glass-ceramics based on controlled nucleation and growth of alkali halide in a sulphide based glass matrix / X. Zhang, M.A. Hongli, J. Lucas // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – V. 337, No 2. – P. 130-135.

51. Turnbull D. Rate of Nucleation in Condensed Systems / D. Turnbull, J.C. Fisher // The Journal of Chemical Physics. – 1949. – V. 17, No 1. – P. 71-73.
52. Hubert M. Chalcogenide glasses for infrared applications: new synthesis routes and rare earth doping / M. Hubert // PhD thesis. – The University of Arizona, USA, 2012. – 248 p.
53. Delaizir G. Nanoporous glass-ceramics transparent in the infrared range to be used as optical sensor - Mechanical and viscoelastic properties of the TAS (Ta-As-Se) glass / G. Delaizir, // PhD thesis. – University of Arizona, USA, 2007. – 210 p.
54. Delaizir G. Infrared glass-ceramics with fine porous surfaces for optical sensor applications / G. Delaizir, P. Lucas, X. Zhang, H. Ma, B. Bureau, J. Lucas // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – V. 90, No 7. – P. 2073-2077.
55. Adam, J.-L. Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications / J.-L. Adam, X. Zhang. – Woodhead Publishing, 2014. – 655 p.
56. Liu C. Phase separation inducing controlled crystallization of GeSe<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-CsI glasses for fabricating infrared transmitting glass-ceramics / C. Liu, G. Tang, L. Luo, W. Chen // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – V. 92, No 1. – P. 245-248.
57. Mazurin O.V. Phase separation in glass / O.V. Mazurin, E.A. Porai-Koshits. – Elsevier Science Publishing Company Inc., Amsterdam, 1984. – 68-100 p.
58. Bicerano J. Chemical band approach to the structures of chalcogenide glasses with reversible switching properties / J. Bicerano, S.R. Qushinsky // J. Non-Cryst. Solids. – 1985. – V. 74. – P.75-84.
59. Giridhar A. Chemical ordering in Ge-Ga-Se glasses / A. Giridhar, S. Mahadevan // J. Non-Cryst. Solids. – 1990. – V. 125. – P. 161-169.
60. Yang A. Crystallization behaviours of In<sub>2.67</sub>S<sub>4</sub> nanophase in chalcogenide glasses / A. Yang, D. Chen, Y. Yu, H. Lin, Y. Wang // CrystEngComm. – 2011. – V. 13, No 8. – P. 3008-3012.
61. Zhang G.-J. Fabrication of porous ceramics with unidirectionally aligned continuous pores / Zhang G.-J., Yang J.-F., Ohji T. // Journal of the American Ceramic Society. – 2001. – V. 84, No 6. – P. 1395-1397.

62. Rouquerol J. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications / J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing. – Academic press, 2013. – 646 p.
63. Fukasawa T. Synthesis of porous ceramics with complex pore structure by freeze-dry processing / T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji, S. Kanzaki // Journal of the American Ceramic Society. – 2001. – V. 84, No 1. – P. 230-232.
64. Hirschfeld D.A. Processing of porous oxide ceramics / D.A. Hirschfeld, T.K Li, D.M. Liu // Key Engineering Materials. – 1995. – V. 115. – P. 65-80.
65. Maglia F. Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50nm / F. Maglia, I.G. Tredici, U. Anselmi-Tamburini //, U. (2013). Journal of the European Ceramic Society, 2013 33(6), 1045-1066.
66. Feil A.F. Nanoporous aluminum oxide thin films on Si substrate: structural changes as a function of interfacial stress / A.F. Feil, P. Migowski, J. Dupont, L. Amaral, S.R. Teixeira // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – V. 115, 15. – P. 7621-7627.
67. Mukherjee B. Functional nanoporous structures by partial sintering of nanorod assemblies / B. Mukherjee, B. Viswanath, N. Ravishankar // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2010. – V. 43, No 45. – P. 455301.
68. Dittmann J. Ceramic capillary suspensions: novel processing route for macroporous ceramic materials / J. Dittmann, E. Koos, N. Willenbacher // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – V. 96, No 2. – P. 391-397.
69. Kamperman M. Integrating structure control over multiple length scales in porous high temperature ceramics with functional platinum nanoparticles / M. Kamperman, A. Burns, R. Weissgraeber, N. van Vegten, S.C. Warren, S.M. Gruner, A. Baiker, U. Wiesner // Nano letters. – 2009. – V. 9, No 7. – P. 2756-2762.
70. Ziqiang D. Fabrication of highly porous chromium carbide with multiple pore structure / D. Ziqiang, Q. Zhang, W. Chen // Journal of the American Ceramic Society. – 2014. – V. 97, No 4. – P. 1317-1325.

71. Lin K. Fabrication and characterization of bioactive calcium silicate microspheres for drug delivery / K. Lin, D. Zhai, N. Zhang, N. Kawazoe, G. Chen, J. Chang // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40, No 2. – P. 3287-3293.
72. Rahaman M.N. Sintering of ceramics / M.N. Rahaman. – CRC press, 2007. – 388 p.
73. Carter C.B. Ceramic materials: science and engineering / C.B. Carter, M.G. Norton. – Springer Science & Business Media, 2007. – 775 p.
74. Farahani H. Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review / H. Farahani, W. Rahman, M.N. Hamidon // *Sensors*. – 2014. – V. 14, No 5. – P. 7881-7939.
75. Heitjans P. Diffusion and sonic Conduction in nanocrystalline ceramics / P. Heitjans, S. Indris // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2003. – V. 15. – P. R1257-R1289.
76. Nitta T. Ceramic humidity sensors / T. Nitta, S. Hayakawa // *IEEE Trans. Components Hybrids Manuf. Technol.* – 1980. – V. 3. – P. 237-243.
77. Wang Y. A Capacitive humidity sensor based on ordered macroporous silicon with thin film surface coating / Y. Wang, S. Park, J.T.W. Yeow, A. Langner, F. Müller // *Sens. Actuators B Chem.* – 2010. – V. 149. – P. 136-142.
78. Lee H. Nano-grass polyimide-based humidity sensors / H. Lee, S. Lee, S. Jung, J. Lee // *J. Sens. Actuators B Chem.* – 2011. – V. 154. – P. 2-8.
79. Lowell S. Powder surface area and porosity / S. Lowell, J.E. Shields. – Springer Science & Business Media, 2013. – V. 2. – 252 p.
80. Groen J.C., Peffer L.A., Perez-Ramirez J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2003. – Vol. 60. – P. 1–17.
81. Liobau F. Ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: definitions of terms, formula rotation, and systematic classification // *Microporous Materials*. – 2003. – Vol. 58. – P. 15–72.
82. Labropoulos A.I. Alkyl-methylimidazolium tricyanomethanide ionic liquids under extreme confinement onto nanoporous ceramic membranes / A.I. Labropoulos, G.E. Romanos, E. Kouvelos, P. Falaras, V. Likodimos, M. Francisco, T.J. Schubert // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117, No 19. – P. 10114-10127.

83. Raksujarit A. Processing and properties of nanoporous hydroxyapatite ceramics / A. Raksujarit, K. Pengpat, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri // *Materials & Design*. – 2010. – V. 31, No 4. – P. 1658-1660.
84. Gultepe E. Nanoporous inorganic membranes or coatings for sustained drug delivery in implantable devices / E. Gultepe, D. Nagesha, S. Sridhar, M. Amiji // *Advanced drug delivery reviews*. – 2010. – V. 62, No 3. – P. 305-315.
85. Mattigod S.V. Functionalized nanoporous ceramic sorbents for removal of mercury and other contaminants / S.V. Mattigod, G.E. Fryxell, R. Skaggs, K.E. Parker // *In NSTI-Nanotech*. – 2006. - V. 1. – P. 355-357.
86. Liang B.C. Characterization of water extracts of two manures and their adsorption on soils / B.C. Liang, E.G. Gregorich, M. Schnitzer, H.R. Schulten // *Soil Science Society of America Journal*. – 1996. – V. 60, No 6. – P. 1758-1763.
87. McCafferty E. Adsorption of water vapour on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / E. McCafferty, A.C. Zettlemoyer // *Discuss. Faraday Soc.* – 1971. – V. 52. – P. 239.
88. Fripiat J.J. Hydroxyl content in silica gel- aerosol / J.J. Fripiat, J. Uytterhoeven // *Phys. Chem.* – 1962. – V. 66. – P. 800-805.
89. Gusmano G. Microstructural characterization of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders / G. Gusmano, P. Nunziante, E. Traversa, R. Montanari // *Mater. Chem. Phys.* – 1990. – V. 26. – P. 513-526.
90. Gusmano G. Microstructure and electrical properties of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films for humidity sensing / G. Gusmano, G. Montesperelli, E. Traversa, G. Mattogno // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1993. – V. 76. – P. 743-750.
91. Uchytel P. A. Influence of capillary condensation effects on mass transport through porous membranes / P. Uchytel, R. Petrickovik, S. Thomas, A. Seidel-Morgenstern // *Separation and Purification Technology*. – 2003. – V. 33. – P. 273-281.
92. Rittersma Z.M. Recent achievements in miniaturised humidity sensors – a review of transduction techniques / Z.M. Rittersma // *Sensors and Actuators A*. – 2002. –V. 96. – P. 196-210.
93. Nitta T. Humidity-sensitive conduction of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> porous ceramics / T. Nitta, Z. Terada, S. Hayakawa // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1980. – V. 63, No 5-6. – P. 295-300.

94. Foster A.G. The Sorption of condensable vapours by porous solids. Part I. The applicability of the capillary theory / A.G. Foster // *Trans. Faraday Soc.* – 1932. – V. 28. – P. 645.
95. Chou K.S. Sensing mechanism of a porous ceramic as humidity sensor / K.S. Chou, T.K. Lee, F.J. Liu // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 1999. – V. 56, No 1. – P. 106-111.
96. Chen Z. Humidity sensors: a review of materials and mechanisms / Z. Chen, C. Lu // *Sensor letters.* – 2005. – V. 3, No 4. – P. 274-295.
97. Lee C.-Y. Humidity sensors: a review // C.-Y. Lee, G.-B. Lee // *Sensor Letters.* – 2005. – V. 3, No1-4. – P. 1-15.
98. Clarisse L. Characterization of grain boundary sliding in a fine-grained alumina-zirconia ceramic composite by atomic force microscopy / L. Clarisse, F. Petit, J. Crampon, R. Duclos // *Ceramics International.* – 2000. – V. 26. – P. 295-302.
99. Addad A. Grain boundary sliding-induced deformation in a 30 wt % zirconia-spinel composite: influence of stress / A. Addad, J. Crampon, R. Guinebretiere, A. Dager, R. Duclos / A. Addad // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2000. – V. 20. – P. 2063-2068.
100. Chen S-K. Thermal characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – spinel castables for steel ladles / S-K. Chen, M.-Y. Cheng, S.-J. Lin, Y.-Ch. Ko // *Ceramics International.* – 2002. – V. 28. – P. 811-817.
101. Chou K.-S. Sensing mechanism of a porous ceramic as humidity sensor / K.-S. Chou, T.-K. Lee, F.-J. Liu // *Sensors and Actuators B.* – 1999. – V. 56. – P. 106-111.
102. Ko Y.-Ch. Role of spinel composition in the slag resistance of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-spinel}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  castables / Ko Y.-Ch. // *Ceramics International.* – 2002. – V. 28. – P. 805-810.
103. Zhi Y. A positron annihilation study of  $\text{SrTiO}_3\text{-based}$  ceramics / Z. Zhi, A. Chen // *J. Phys. Condens. Matt.* – 1993. – V. 5. – P. 1877-1882.
104. Yokomizo Yu. Microstructure and humidity-sensitive properties of  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-LiZnVO}_4$  ceramic sensors / Yu. Yokomizo, S. Uno, M. Harata, H. Hiraki, K. Yuki // *Sensors and Actuators.* – 1983. – V. 4. – P. 599-606.

105. Robie R.A. Section 5: X-ray crystallographic data, densities, and molar volumes of minerals / R.A. Robie, P.M. Bethke, M.S. Toulmin, J.L. Edwards // Geological Society of America Memoirs. – 1996. – V. 97. – P. 27-74.
106. Mishra R.K. Structural phase transition in the spinel  $MgAl_2O_4$  / R.K. Mishra, G. Thomas // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. – 1977. – V. 33, No 4. – P. 678-678.
107. Prince E. International tables for crystallography / E. Prince E. – International Union of Crystallography, 1999. – 922 p.
108. Guo J. Novel synthesis of high surface area  $MgAl_2O_4$  spinel as catalyst support / J. Guo, H. Lou, H. Zhao, X. Wang, X. Zheng // Materials Lett. – 2004. – V. 58. – P. 1920-1023.
109. Ming F.C. Atomistic simulation of the surface energy of spinel  $MgAl_2O_4$  / F.C. Ming, F.C. Ming, S.C. Parker, G. With // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – V. 83, No 8. – P. 2082-2084.
110. White K.W. Fracture mechanisms of a coarse-grained, transparent  $MgAl_2O_4$  at elevated temperatures / R.W. White, G.P. Kelkar // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – V. 75, No 12. – P. 3440-3444.
111. Zhang S. Molten salt synthesis of magnesium aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) spinel powder / S. Zhang, D.D. Jayaseelan, G. Bhattacharya, W.E. Lee // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – V. 89, No 5. – P. 1724-1726.
112. Cambaz G. Compositional modifications in humidity sensing  $MgAl_2O_4$  ceramics / G. Cambaz, M. Timuçin // Key Engineering Materials. – 2004. – T. 264. – C. 1265-1268.
113. Zheng C.W. Modification of  $MgAl_2O_4$  microwave dielectric ceramics by Zn substitution / C.W. Zheng, S.Y. Wu, X.M. Chen, K.X. Song // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – V. 90, No 5. – P. 1483-1486.
114. Filipecki J. Water-sensitive positron trapping modes in nanoporous magnesium aluminate ceramics/ J. Filipecki, A. Ingram, H. Klym, O. Shpotyuk, M. Vakiv // Journal of Physics: Conference Series. – 2007. – V. 79, No. 1. – P. 012015.

115. Grzywa J. Influence of anisotropic pressure on viscosity and electrorheology of diethylene glycol-based  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  nanofluids / J. Grzywa, A. Witek, M. Cholewa // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – V. 9, No 1. – P. 1-13.
116. Walker J. The novel low temperature synthesis of nanocrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel using “gel” precursors / J. Walker, H. Edwin, J.W. Owens, M. Etienne, D. Walker // *Materials Research Bulletin*. – 2002. – V. 37. – P. 1041-1050.
117. Li J-G. A wet-chemical process yielding reactive magnesium aluminate spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) powder / J-G. Li, T. Ikegami, J-H. Lee, T. Mori, Y. Yajima // *Ceramics International*. – 2001. – V. 27. – P. 481-489.
118. Reveron H. Chemical synthesis and thermal evolution of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel precursor prepared from industrial gibbsite and magnesia powder / H. Reveron, D. Gutierrez-Campos, R.M. Rodriguez, J.C. Bonassin // *Materials Lett*. – 2002. – V. 56. – P. 97-101.
119. Ye G. Synthesis of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel powder by combination of sol-gel and precipitation processes / G. Ye, G. Oprea, T. Troczynski // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – V. 88, No 11. – P. 3241-3244.
120. Guo J. Novel synthesis of high surface area  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel as catalyst support / J. Guo, H. Lou, H. Zhao, X. Wang, X. Zheng // *Materials Lett*. – 2004. – V. 58. – P. 1920-1023.
121. Ganesh I. A new sintering aid for magnesium aluminate spinel / I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B.P. Saha, R. Johnson, Y.R. Mahajan // *Ceramics International*. – 2001. – V. 27. – P. 773-779.
122. Ganesh I. Microwave assisted solid state reaction synthesis of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel powders / I. Ganesh, B. Srinivas, R. Johnson, B.P. Saha, Y.R. Mahajan // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 24. – P. 201-207.
123. Zhang H. The low temperature preparation of nanocrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel by citrate sol-gel process / H. Zhang, X. Jia, Zh. Liu, Zh. Li // *Materials Lett*. – 2004. – V. 58. – P. 1625-1628.
124. Yang S.-L.  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  humidity sensors / S.-L. Yang, J.-M. Wu // *J. Materials Science*. – 1991. – V. 26. – P. 631-636.



125. Sarkar R. Effect of compositional variation and fineness on the densification of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compacts // R. Sarkar, G. Banerjee // J. Europ. Ceram. Soc. – 1999. – V. 19. – P. 2893-2899.
126. Sainz M.A. Thermochemical stability of spinel (MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) under strong reducing conditions / M.A. Sainz, A.D. Mazzoni, E.F. Aglietti, A. Cabalero // Mater. Chem. Phys. – 2004. – V. 86. – P. 399-408.
127. Shimizu Y. Theoretical studies on the impedance-humidity characteristics of ceramic humidity sensors / Y. Shimizu, H. Arai, T. Seiyama // Sensors and Actuators. – 1985. – V. 7. – P. 11-22.
128. Seiyama T. Ceramic humidity sensors / T. Seiyama, N. Yamazoe, H. Arai // Sensors and Actuators. – 1983. – V. 4. – P. 85-96.
129. Ichinose N. Electronic ceramics for sensors / N. Ichinose // American Ceramic Society Bulletin. – 1985. – V. 64, No 12. – P. 1581-1585.
130. Hamano K. Preparation of porous spinel ceramics and their electrical properties / K. Hamano, Z. Nakagawa, S. Enmei, Y. Ohya, M. Hakagawa // Rept. Res. Lab. Eng. Mater. – 1985. – V. 10. – P. 65-77.
131. Traversa E. Design of ceramic materials for chemical sensors with novel properties / E. Traversa // J. Am. Ceram. Soc. – 1995. – V. 78, No 10. – P. 2625-2632.
132. Traversa E. Ceramic thin films by sol-gel processing as novel materials for integrated humidity sensors / E. Traversa, G. Gnappi, A. Montenero, G. Gusmano // Sensors and Actuators B. – 1996. – V. 31. – P. 59-70.
133. Naskar M.K. Magnesium aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) spinel powders from water-based sols / M.K. Naskar, M. Chatterjee // J. Europ. Ceram. Soc. – 2005. – V. 88, No 1. – P. 38-44.
134. Consolati G. Probing nanoporosity in a cement through positron annihilation lifetime spectroscopy / G. Consolati, D. Dotelli, F. Quasso // Materials Science and Engineering A. – 1999. – V. 262. – P. 304-307.
135. Wang R.T. Effect of the reaction temperature on nanocrystallites MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ceramic precursor / R.T. Wang, X.P. Liang, Y. Peng, X.W. Fan, J.X. Li // J. Ceram. Proc. Res. – 2009. – 10. – P. 780-782.

136. Vakiv M. Controlled thermistor effect in the system  $Cu_xNi_{1-x-y}Co_{2y}Mn_{2-y}O_4$  / M. Vakiv, O. Shpotyuk, O. Mrooz, I. Hadzaman // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – V. 21, No 10. – P. 1783-1785.
137. Bodak O. Microstructure, crystal structure and electrical properties of  $Cu_{0.1}Ni_{0.8}Co_{0.2}Mn_{1.9}O_4$  ceramics obtained at different sintering conditions // O. Bodak, L. Akselrud, P. Demchenko, B. Kotur, O. Mrooz, I. Hadzaman, V. Pekhnyo // Journal of alloys and compounds. – 20002. – V. 347, No 1. – P. 14-23.
138. Hadzaman I.V. Thermal modification of ceramic composites based on manganese-containing cube spinels / I.V. Hadzaman, A.P. Kovalsky, O.Y. Mrooz, O.I. Shpotyuk // Materials Letters. – 1996. – V. 29, No 4. – P. 195-198.
139. Feteira A. Negative temperature coefficient resistance (NTCR) ceramic thermistors: an industrial perspective / A. Feteira // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – V. 92, No 5. – P. 967-983.
140. Altenburg H. Semiconductor ceramics for NTC thermistors: the reliability aspects / H. Altenburg, O. Mrooz, J. Plewa, O. Shpotyuk, M. Vakiv // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – V. 21, No 10. – P. 1787-1791.
141. Ваків М.М. Терморезистивний матеріал / М.М. Ваків, І.В. Гадзаман, А.П. Ковальський, М.М. Кравців, О.Я. Мруз, О.Й. Шпотюк // Патент України № 47534, H01C7/04, H01C7/13, C04B35/00 // C04B101:00, Заявка: 6.04.2000.
142. Balitska V.O. On the analytical description of ageing kinetics in ceramic manganite-based NTC thermistors /V.O. Balitska, B. Butkievich, O.I. Shpotyuk, M. Vakiv // Microelectronics Reliability. – 2002. – V. 42, No 12. – P. 2003-2007.
143. Vakiv M.M. Ageing behavior of electrical resistance in manganite NTC ceramics / M.M. Vakiv, O.I. Shpotyuk, V.O. Balitska, B. Butkiewicz, L.I. Shpotyuk // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – V. 24, No 6. – P. 1243-1246.
144. Buchanan R.C. Ceramic materials for electronics / R.C. Buchanan. – CRC press, 2004. – V. 25, 676 p.
145. White N.M. Thick-film sensors: past, present and future / N.M. White, J.D. Turner // Measurement Science and Technology. – 1997. – V. 8, No 1. – P. 1.

146. Gebhardt S. PZT thick films for sensor and actuator applications / S. Gebhardt, L. Seffner, F. Schlenkrich, A. Schönecker // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – V. 27, No 13. – P. 4177-4180.
147. Schmidt R. Production of NTCR thermistor devices based on  $\text{NiMn}_2\text{O}_{4+\delta}$  / R. Schmidt, A. Basu, A.W. Brinkman // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – V. 24, No 6. – P. 1233-1236.
148. Qu W. Development of multi-functional sensors in thick-film and thin-film technology / W. Qu, R. Green, M. Austin // *Measurement Science and Technology*. – 2000. – V. 11, No 8. – P. 1111.
149. Hrovat M. Thick-film temperature sensors on alumina and LTCC substrates / M. Hrovat, D. Belavič, J. Kita, J. Cilenšek, L. Golonka, A. Dziedzic, *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – V. 25, No 15. – P. 3443-3450.
150. Schmidt R. Preparation and performance of thick film NTC thermistors / R. Schmidt, A. Stiegelschmitt, A. Roosen, A.W. Brinkman // *Key Engineering Materials*. – p 2002. – V. 206, No 213. – P. 1417-1420.
151. Esquivias L. Mercury porosimetry applied to sono-aerogels / L. Esquivias, N. De La Rosa-Fox // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2003. – V. 26, No 1-3. – P. 651-655.
152. Drago R.S. Pore-resolved NMR porosimetry / R.S. Drago, D.C. Ferris, D.S. Burns // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – V. 117. – No 26. – P. 6914-6920.
153. Krause-Rehberg R. Positron Annihilation in Semiconductors: defect Studies / R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner. – Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 1999. – 378 p.
154. Shpotyuk O. Free volume in vitreous chalcogenide semiconductors: possibilities of positron annihilation lifetime study / O. Shpotyuk, J. Filipecki. – Wydawnictwo Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie, 2003. – 144 p.
155. Mogensen O.E. Positron annihilation in chemistry / O.E. Mogensen. – Berlin: Springer-Verlag, 1995. – 279 p.

156. Koutsopoulos S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods / S. Koutsopoulos // *Journal of biomedical materials research*. – P. 2002. – P. 62, No 4. – P. 600-612.
157. Kane P.F. Characterization of solid surfaces / P.F. Kane, G.B. Larrabee. – Springer Science & Business Media, 2013. – 670 p.
158. Bugay D.E. Characterization of the solid-state: spectroscopic techniques / D.E. Bugay // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2001. – V. 48, No 1. – P. 43-65.
159. Pecharsky V.K. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials / V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij. – New York: Springer, 2009. – V. 69. – 750 p.
160. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF / J. Rodriguez-Carvajal // *Commission on Powder Diffraction. Newsletter*. – 2001. – V. 26. – P. 12–19.
161. Roisnel T. Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis / Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // *Proceedings of the 7th European Powder Diffraction Conference EPDIC 7, Barcelona, UK, 20-23 May 2000*. – P. 118–123.
162. Beling C.D. On the possible identification of defects using the autocorrelation function approach in double Doppler broadening of annihilation radiation spectroscopy / C.D. Beling, W. LiMing, Y.Y. Shan, S.H. Cheung, S. Fung, B.K. Panda, A.P. Seitsonen // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1998. – V. 10, No 46. – P. 10475.
163. Schrader D.M. Positron and positronium chemistry Schrader / D.M. Schrader, Y.C. Jean: Elsevier, 1998. – 408 p.
164. Grafutin V.I. Positron annihilation spectroscopy in materials structure studies/ V.I. Grafutin, E.P. Prokop'ev // *Physics-Uspekhi*. – 2002. – V. 45, No 1. – P. 59-74.
165. Grafutin V.I. Determination of the size of vacancy-type defects in angstrom ranges by positron annihilation spectroscopy // V.I. Grafutin, I.N. Meshkov, E.P. Prokop'ev, N.O. Khmelevskii, S.L. Yakovenko // *Russian Microelectronics*. – 2011. – V. 40, No 6. – P. 428-435.

166. Akhiezer A.I. Quantum electrodynamics / A.I. Akhiezer, V.M. Berestetskii. – New York: Wiley, 1965. – 315 p.
167. Jean Y.C. Principal and application of positron and positronium chemistry / Y.C. Jean, P.E. Mallon, D.M. Schrader. – New Jersey-London-Singapore-Hong Kong.: World Scientific, 2003. – 406 c.
168. Pethrich R.A. Positron annihilation – a probe for nanoscale voids and free volume? / R.A. Pethrich // Prog. Polym. Sci. – 1997. – V. 22. – P. 1-47.
169. Kotera K. Measurement of positron lifetime to probe the mixed molecular states of liquid water / K. Kotera, T. Saito, T. Yamanaka // Phys. Lett. A. – 2005 – V. 342. – P. 184-190.
170. Ciesielski K. Positronium in small and voids in vycor glass / K. Ciesielski, A.L. Dawidowicz, T. Goworek // Acta Physica Polonica A. – 1999. – V. 95, No. 4. – P. 483-486.
171. Goworek T. Positronium in large voids. Silica gel / T. Goworek, K. Ciesielski, B. Jasinska, J. Wawryszczuk // Chem. Phys. Lett. – 1997. – V. 272. – P. 91-95.
172. Reisfeld R. Porous glasses as a matrix for incorporation of photonic materials. Pore determination by positron annihilation lifetime spectroscopy / R. Reisfeld, T. Saraidarov, B. Jasinska // Optical Materials. – 2004. – V. 26. – P. 181-189.
173. Hyla M. Positron annihilation studies of gamma irradiation effects on UV-cured polymers based on acrylate oligomers / M. Hyla, J. Filipecki, J. Świątek, R.I. Mervinskii // Prace Naukowe. Chemia. – 2001. – V. 5. – P. 155-159.
174. Consolati G. Investigation of nanostructures in ordinary cement through positron annihilation lifetime spectroscopy / G. Consolati, G. Dotelli, F. Quasso // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 86, No 8. – P. 4225-4231.
175. Del Rio J. Free-volume evolution in the system polycarbonate-polycaprolactone studied by positron annihilation spectroscopy / J. Del Rio, J. Serna, F. Plazaola, J.J. Iruin, J.L. Nazabal // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – V. 287. – P. 100-103.
176. Dlubek G. Humidity-induced plasticization and antiplasticization of polyamide 6: A positron lifetime study of the local free volume / G. Dlubek, F. Redmann, R.

- Krause-Rehberg // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – V. 84, No 2. – P. 244-255.
177. Dlubek G. Free volume of an epoxy resin and its relation to structural relaxation: Evidence from positron lifetime and pressure-volume-temperature experiments / G. Dlubek, E.M. Hassan, R. Krause-Rehberg, J. Piontec // *Physical Review E*. – 2006. – V. 73, No 3. – P. 031803.
178. Dlubek G. Free volume in imidazolium triflimide ([C3MIM][NTf2]) ionic liquid from positron lifetime: amorphous, crystalline, and liquid states / G. Dlubek, Y. Yu, R. Krause-Rehberg, W. Beichel, S. Bulut, N. Pogodina, C. Friedrich // *The Journal of chemical physics*. – 2010. – V. 133, No 12. – P. 124502.
179. Goworek T. Positronium as a probe of small free volumes in crystals, polymers and porous media. *Annales UMCS / T. Goworek // Chemia*. – 2014. – V. 69, No 1-2. – P. 1-110.
180. Avalos V. Vacancy-type defects in brown diamonds investigated by positron annihilation / V. Avalos, S. Dannefaer // *Physica B: Condensed Matter*. – 2003. – V. 340. – P. 76-79.
181. Schwinberg P.B. Trapping and thermalization of positrons for geonium spectroscopy / P.B. Schwinberg, R.S. Van Dyck, H.G. Dehmelt // *Physics Letters A*. – 1981. – V. 81, No 2. – P. 119-120.
182. Dumasquier A. Positrons in solids. / A. Dumasquier, Ed. Pekka Hautojärvi. – Springer Science & Business Media. – 2012. – V. 12. – 258 p.
183. Dumasquier A. Formal calculation of the pick-off annihilation rate for ortho-and parapositronium / A. Dumasquier, P. De Natale, A. Rolando // *Physical Review B*. – V. 43, No 13. – 1991. – P. 10036.
184. Zaleski R. Pick-off models in the studies of mesoporous silica MCM-41. Comparison of various methods of the PAL spectra analysis / R. Zaleski, J. Wawryszczuk, T. Goworek // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2007. – V. 76, No 2. – P. 243-247.
185. Coleman P.G. Positron beams and their applications / P.G. Coleman. – World Scientific. – 2000. – 322 p.

186. MacDonald J.R. A two-dimensional Doppler broadened technique in positron annihilation // J.R. MacDonald, K.G. Lynn, R.A. Boie, M.F. Robbins // *Nuclear Instruments and Methods*. – 1978. – V. 153, No 1. – P. 189-194.
187. Petkov M.P. Doppler broadening positron annihilation spectroscopy: A technique for measuring open-volume defects in silsesquioxane spin-on glass films / M.P. Petkov, M.H. Weber, K.G. Lynn, K.P. Rodbell, S.A. Cohen // *Applied physics letters*. – 1999. – V. 74, No 15. – P. 2146-2148.
188. Shpotyuk O. PAL spectroscopy in application to humidity-sensitive  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ceramics / O. Shpotyuk, A. Ingram, H. Klym, M. Vakiv, I. Hadzaman, J. Filipecki // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – V. 25, No 12. – P. 2981-2984.
189. Kansy J. Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra / J. Kansy // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*. – 1996. – V. 374. – P. 235-244.
190. Kansy J. Positronium trapping in free volume of polymers / J. Kansy, G. Consolati, C. Dauwe // *Rad. Phys. Chem.* – 2000. – V. 58. – P. 427-431.
191. Kirkegaard P. Positronfit extended: A new version of a program for analysing position lifetime spectra / P. Kirkegaard, M. Eldrup // *Computer physics communications*. – 1974. – V. 7, No 7. – P. 401-409.
192. Virtue C.J. Interactive Positronfit: A new version of a program for analysing positron lifetime spectra / C.J. Virtue, R.J. Douglas, B.T.A. McKee // *Computer Physics Communications*. – 1978. – V. 15, No 1. – P. 97-105
193. Kirkegaard P. PATFIT-88: a data-processing system for positron annihilation spectra on mainframe and personal computers / P. Kirkegaard, N.J. Pedersen, M. Eldrup. – Denmark. – 1989. – 130 p.
194. Žák T. CONFIT: Mössbauer spectra fitting program / T. Žák, Y. Jirásková // *Surface and interface analysis*. – 2006. – V. 38, No 4. – P. 710-714.
195. Dlubek G. Does the MELT program accurately reveal the lifetime distribution in polymers? // G. Dlubek, S. Eichler, C. Hübner, C. Nagel // *Physica Status Solidi (a)*. – 1999. – V. 174, No 2. – P. 313-325.
196. Giebel D. A new version of LT program for positron lifetime spectra analysis / D. Giebel, J. Kansy // *Materials Science Forum*. – 2011. – V. 666. – P. 138-141.

197. Bigg D.M. A review of positron annihilation lifetime spectroscopy as applied to the physical ageing of polymers / D.M. Bigg // *Polymer Engineering and Science*. – 1996. – V. 36, No 6. – P. 737-734.
198. Klym H. On the mathematical approaches to multi-state PAL models for porous solids / H. Klym // *Proceeding of the XIth International Conference dedicated to the 60th anniversary of the radio department at the Lviv Polytechnic National University “Modern problem of radio engineering, telecommunications, and computer science” (TCSET’2012)*, February 21- 24, 2012, Lviv-Slavske, Ukraine. – P. 512-513.
199. Klym H. Algorithm and methodological approach in treatment of PALS data for humidity-sensitive nanomaterials / H. Klym, Yu. Kostiv, I. Yurchak // *Proceeding of the XIth International Conference on Perspective Technologies and Methods MEMS Design (MEMSTECH’2013)*, 16-20 April 2013, Polyana-Svalyava (Zakarpattya), Ukraine. – P. 56-58.
200. Liskay L. Positron trapping at divacancies in thin polycrystalline CdTe films deposited on glass / L. Liskay, C. Corbel, L. Baroux, P. Hautojarvi, M. Bayhan, W. Brinkman, S. Tatarenko // *Phys. Lett.* – 1994. – V. 64. – P. 1380-1382.
201. Shpotyuk O. Positron annihilation probing of crystallization effects in TAS-235 glass affected by Ga additions / O. Shpotyuk, A. Ingram, B. Bureau, Ya. Shpotyuk, C. Boussard-Pledel, V. Nazabal, R. Szatanik // *J. Physics and Chemistry of Solids*. – 2014. – V. 75. – P. 1049-1053.
202. Dryzek J. Positron accumulation effect in particles embedded in a low-density matrix / J. Dryzek, K. Siemek // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 117, No 5. – P. 055901.
203. Dryzek J. Wstęp do spektroskopii anihilacji pozytonów w ciele stałym / J. Dryzek. – Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Krakow. – 1997. – W. 1. – S. 93-97.
204. Lefschetz S. Differential equations: Geometric theory / S. Lefschetz, S. Lefschetz, S. Lefschetz, R. Mathematician, S. Lefschetz. – New York: Interscience publishers. – 1963. – V. 6. – 364 p.



205. Klym H. Multi-state PAL models for inner free-volume study of sensor ceramics for solid-state electronics / H. Klym, O. Shpotyuk, I. Karbovnyk, R. Kochan // Electronics and information technologies. – 2015.
206. Staab T.E.M. Positron annihilation in fine powders and fine-grained materials / T.E.M. Staab, R. Krause-Rehberg // Mater. Sci. Forum. – 1997. – V. 255-257. – P. 497-481.
207. Staab T.E.M. Positron annihilation in fine-grained materials and fine powders – an application to the sintering of metal powders / T.E.M. Staab, R. Krause-Rehberg, B. Kieback // J. Mater. Sci. – 1999. – V. 34. – P. 3833-3851.
208. Staab T.E.M. The influence of microstructure on the sintering process in crystalline metal powders investigated by positron lifetime spectroscopy: I. Electrolytic and spherical copper powders / T.E.M. Staab, R. Krause-Rehberg, B. Vetter, B. Kieback // J. Phys. Condens. Matt. – 1999. – V. 11. – P. 1757-1786.
209. Staab T.E.M. The influence of microstructure on the sintering process in crystalline metal powders investigated by positron lifetime spectroscopy: II. Tungsten powders with different powder-particle sizes / Staab T.E.M., R. Krause-Rehberg, B. Vetter, B. Kieback, G. Lange, P. Klimanek // J. Phys. Condens. Matt. – 1999. – V. 11. – P. 1787-1806.
210. Staab T.E.M. The influence of microstructure on the sintering process in crystalline metal powders investigated by positron lifetime spectroscopy: III. Nickel reduction powder / Staab T.E.M., R. Krause-Rehberg, B. Vetter, B. Kieback // J. Phys. Condens. Matt. – 1999. – V. 11. – P. 1807-1822.
211. Langhammer H.T. On the crystal and defect structure of manganese-doped barium titanate ceramics / H.T. Langhammer, T. Müller, A. Polity, K.-H. Felgner, H.-P. Abicht // Mater. Lett. – 1996. – V. 26. – P. 205-210.
212. Massoud A.M. Defect studies in BaTiO<sub>3</sub> ceramics using positron annihilation spectroscopy / A.M. Massoud, R. Krause-Rehberg, H.T. Langhammer, J. Gebauer, M. Mohsen // Mater. Sci. Forum. – 2001. – V. 263-365. – P. 144-146.

213. Mohsen M. Donor-doping effect in BaTiO<sub>3</sub> ceramics positron annihilation spectroscopy / M. Mohsen, R. Krause-Rehberg, A.M. Massoud, H.T. Langhammer // *Rad. Phys. Chem.* – 2003. – V. 68. – P. 549-552.
214. Dryzek J. Calculations of annihilation rate of o-Ps in pick-off process / J. Dryzek // *Acta Physica Polonica A.* – 1999. – V. 95, No. 4. – P. 527-532.
215. Nyczyk-Malinowska A. Various types of polysiloxanes studied by positron annihilation lifetime spectroscopy / A. Nyczyk-Malinowska, E. Dryzek, M. Hasik, J. Dryzek // *Journal of Molecular Structure.* – 2014. – V. 1065. – P. 254-261.
216. Dryzek J. Positron implantation profiles in layered samples / J. Dryzek, P. Horodek // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 2009. – V. 267, No 21. – P. 3580-3589.
217. Banerjee A. Positron annihilation lifetime studies on La<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>Mn<sub>1-y</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>3</sub> / A. Banerjee, A. Sarkar, D. Sanyal, P. Chatterjee, D. Banerjee, B.K. Chaudhuri // *Solid State Commun.* – 2003. – V. 125. – P. 65-70.
218. Banerjee A. Positron annihilation studied on the La<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> system // A. Banerjee, B.K. Chaudhuri, A. Sarkar, D. Sanyal, D. Banerjee // *Physica B.* – 2001. – V. 229. – P. 130-134.
219. Ghosh S. Positron annihilation and Mössbauer spectroscopic studies of In<sup>3+</sup> substitution effects in bulk and nanocrystalline MgMn<sub>0.1</sub>Fe<sub>1.9-x</sub>O<sub>4</sub> / S. Ghosh, P.M.G. Nambissan, R. Bhattacharya // *Phys. Lett. A.* – 2004. – V. 325. – P. 301-308.
220. Ghosh S. In<sup>3+</sup> substitution effects and defect distribution in Li<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.1</sub>Fe<sub>2.15-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>3</sub> studied by positron annihilation and Mössbauer spectroscopy / S. Ghosh, P.M.G. Nambissan, R. Bhattacharya // *Physica B.* – 2004. – V. 353. – P. 75-81.
221. He J. Effects of electron- and/or gamma-irradiation upon the optical behavior of transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics: different color centers induced by electron-beam and  $\gamma$ -ray / J. He, L. Lin, T. Lu, P. Wang // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* – 2001. – V. 191. – P. 596-599.
222. Consolati G. Evolution of porosity in a Portland cement paste studied through positron annihilation lifetime spectroscopy / G. Consolati, F. Quasso // *Rad. Phys. Chem.* – 2003. – V. 68. – P. 519-521.

223. Klym H. Unified model of multichannel positron annihilation in nanoporous magnesium aluminate ceramics / H. Klym, A. Ingram // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2007. – V. 79, No. 1. – P. 012014.
224. Golovchak R. Positron annihilation lifetime spectroscopy of nano/macroporous bioactive glasses / R. Golovchak, S. Wang, H. Jain, A. Ingram // *Journal of Materials Research*. – 2012. – V. 27, No 19. – P. 2561-2567.
225. Shantarovich V.P. Positronium annihilation data and actual free-volume distribution in polymers / V.P. Shantarovich, T. Suzuki, Y.P. Yampol'skii, P. Budd, V.V. Gustov, I.B. Kevdina, V.E. Bozhevol'nov // *High Energy Chemistry*. – 2007. – V. 41, No 5. – P. 370-380.
226. Shpotyuk O. Positronics of subnanometer atomistic imperfections as high-informative characterization tool in nanomaterials science / O. Shpotyuk, J. Filipecki, A. Ingram, R. Golovchak, M. Vakiiv, H. Klym, V. Balitska, M. Shpotyuk, A. Kozdras // *Nanoscale Research Letters*. – 2015. V. 10, No 77, p.1-5.
227. Klym H. Nanostructured free-volume effects in  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$  chalcogenide glasses studied with positron-positronium trapping algorithm / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk // *Abstracts of the 7 th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides (ANC-7)*, July 5 – 10, 2015, Cluj-Napoca, Romania. – P. 32.
228. Mahadevan S. Charged defects-controlled conductivity in Ge-In-Se glasses/ S. Mahadevan, A. Giridhar // *Journal of materials science*. – 1994. – V. 29, No 14. – P. 3837-3842.
229. Giridhar A. Chemical ordering in Ge-Ga-Se glasses / A. Giridhar, S. Mahadevan // *Journal of non-crystalline solids*. – 1990. – V. 126, No 1. – P. 161-169.
230. Greaves G.N. Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids / G.N. Greaves, S. Sen // *Advances in Physics*. – 2007. – V. 56, No 1. – P. 1-166.
231. Feltz A. Amorphous Inorganic materials and glasses / A. Feltz. – VCH Publishers, New York. – 1993.
232. Shpotyuk O. Thermally-induced crystallization behaviour of  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$  glass as probed by combined X-ray diffraction and PAL spectroscopy / O. Shpotyuk, L.

- Calvez, E. Petracovschi, H. Klym, A. Ingram, P. Demchenko // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 582. – P. 323-327.
233. Klym H. „Cold” crystallization in nanostructured 80GeSe<sub>2</sub>-20Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> glass // H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, L. Calvez, E. Petracovschi, B. Kulyk, R. Serkiz, R. Szatanik // *Nanoscale Research Letters*. – 2015. – V. 10, No 49. – P. 1-8.
234. SRM 640b: Silicon Powder 2 $\theta$ /d-Spacing Standard for X-ray Diffraction, National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD. – 1987.
235. SRM 676: Alumina Internal Standard for Quantitative Analysis by X-ray Powder Diffraction, National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD. – 2005.
236. Kraus W. POWDERCELL for Windows / W. Kraus, G. Nolze. – Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing. – 1999.
237. Elliott S.R. Origin of the first sharp diffraction peak in the structure factor of covalent glasses / S.R. Elliott // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V. 67. – P. 711-714.
238. Elliott S.R. Extended-range order, interstitial voids and the first sharp diffraction peak of network glasses / S.R. Elliott // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1995. – V. 182. – P. 40-48.
239. de Keijser Th.H. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening / Th.H. de Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer, A.B.P. Vogels // *J. Appl. Cryst.* – 1982. – V. 15. – P. 308-314.
240. Клим Г.І. Термоіндуковані кристалізаційні процеси в халькогенідних стеклах Ge-Ga-Se / Г.І. Клим, О.Й. Шпотюк, Б.Я. Кулик // *Вісник національного університету «Львівська Політехніка», сер. Електроніка*. – 2014. – № 798. – С. 41-46.
241. Thiebault C. Contribution a l'étude du système ternaire Ga-Ge-Se / C. Thiebault, L. Guen, R. Eholié, J. Flahaut, F.R. Ollitrault // *Bull. Soc. Chim. Fr.* – 1975. – P. 967-972.

242. Loireau Lozac'h A.M. Système ternaire  $\text{La}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$  diagramme de phase - Etude des verres Loireau Lozac'h / A.M. Loireau Lozac'h, M. Guittard // Mater. Res. Bull. – 1977. – V. 12. – P. 887-893.
243. Rouland J.C. The As-Te system: phase diagram and glass separation / J.C. Rouland, R. Ollitrault-Fichet, J. Flahaut, J. Rivet, R. Ceolin // Thermochemica Acta. – 1990. – V. 161, No 1. – P. 189-200.
244. Keshari A.K. Size and distribution: a comparison of XRD, SAXS and SANS study of II–VI semiconductor nanocrystals / A.K. Keshari, A.C. Pandey // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2008. – V. 8, No 3. – P. 1221-1227.
245. Lin C. Crystallization behavior of  $80\text{GeS}_2\cdot 20\text{Ga}_2\text{S}_3$  chalcogenide glass / C. Lin, L. Calvez, M. Rozé, H. Tao, X. Zhang, X. Zhao // Applied Physics A. – 2009. – V. 97, No 3. – P. 713-720.
246. Shuba M.V. Experimental evidence of localized plasmon resonance in composite materials containing single-wall carbon nanotubes / M.V. Shuba // Physical Review B. – 2012. – V. 85, No 16. – P. 165435.
247. Klym H. Crystallization processes in Ge-Ga-Se glasses studied with positron annihilation technique / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk // Proceedings of the 29th International Conference on Microelectronics (MIEL 2014), 10-13 May, 2014, Belgrade, Serbia. – P. 277-278.
248. Klym H.I. Crystallization behavior of nanostructured Ge-Ga-Se glasses / H.I. Klym, A. Ingram, O.I. Shpotyuk, B.Ya. Kulyk // Abstracts of the International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials – 2014” (NANO-2014), 27-30 August, 2014, Lviv, Ukraine. – P. 191.
249. Askerov I.M. Positron annihilation study of the defect structure of  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  single crystals / I.M. Askerov, S. Okuducu // Journal of the Korean Physical Society. – 2003. – V. 42, No 6. – P. 787-790.
250. Wagner C.N.J. Direct methods for the determination of atomic-scale structure of amorphous solids (X-ray, electron, and neutron scattering) / C.N.J. Wagner // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1978. – V. 31, No 1. – P. 1-40.

251. Shpotyuk O. Comparative study of extended free-volume defects in As-and Ge-based glassy semiconductors: theoretical prediction and experimental probing with PAL technique / O. Shpotyuk, R. Golovchak, A. Ingram, V. Boyko, L. Shpotyuk // *Physica Status Solidi (c)*. – 2013. – V. 10, No 1. – P. 117-120.
252. Golovchak R. Incorporation of Ga into the structure of Ge–Se glasses / R. Golovchak, L. Calvez, E. Petracovschi, B. Bureau, D. Savytskii, H. Jain // *Materials Chemistry and Physics*. – 2013. – V. 138, No 2. – P. 909-916.
253. Ingram A. Ge-Ga-S/Se glasses studied with PALS technique in application to chalcogenide photonics / A. Ingram, H.I. Klym, O.I. Shpotyuk // *Proceedings of 6th International Conference on Advanced Optoelectronica and Laser (CAOL'2013)*, 9-13 September, 2013, Sudak, Ukraine. – P. 386-387.
254. Klym H. Evolution of free-volume nanoobjects in functional glass-ceramics media / H. Klym, O. Shpotyuk, A. Ingra // *Abstracts of the International meeting clusters and nanostructured materials (CNM-4)*, 12-16 October, 2015, Uzhhorod, Ukraine. – P. 87.
255. Klym H. Defect-related free volume study in Ge-Ga-Se/S glasses using PAL technique / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk // *Abstracts of the “Nanoscience and Nanotechnology 2014 Conference”*, 06-07 October, 2014, Frascati National Laboratories, Italy. – P.71-72.
256. Ingram A. Compositional dependences of average positron lifetime in binary As–S/Se glasses / A. Ingram, R. Golovchak, M. Kostrzewa, S. Wacke, M. Shpotyuk, O. Shpotyuk // *Physica B: Condensed Matter*. – 2012. – 407, No 4. – P. 652-655.
257. Nie J. A positron annihilation lifetime spectroscopic study of nanocrystals formation in a chalcogenide glass–ceramic / J. Nie, F. Xia, R. Yu, B. Wang, Z. Li, G. Chen // *Measurement*. – 2011. – V. 44, No 1. – P. 298-302.
258. Golovchak R. Free volume fragmentation in glassy chalcogenides during natural physical ageing as probed by PAL spectroscopy / R. Golovchak, A. Ingram, S. Kozyukhin, O. Shpotyuk // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2013. – V. 377. – P. 49-53.
259. Klym H. Influence of ceramization process on the optical properties and nanoscale free-volume transformation of Ge-Ga-S(Se) glasses / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, I. Karbovnyk // *Abstracts of the Fifth International Workshop on*

Advanced Spectroscopy and Optical Materials, 19-24 July, 2015, Gdańsk, Poland. – P. 131.

260. Klym H. Characterization of Ge-Ga-Se glasses using optical and positron annihilation technique / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, I. Karbovnyk // Abstracts of the 4-th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (ICOM 2015), August 31 - September 4, 2015, Budva, Montenegro. – P. 126.
261. Klym H. Structural analysis of Ge-Ga-Se/S-CsCl glasses and glass-ceramics for application in chalcogenide and chalcohalide photonics / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, L. Calvez // Book “Nano-Structures for Optics and Photonics”. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. – Germany: Springer, 2015. – P. 513-514. (chapter in book).
262. Tao S.J. Positronium annihilation in molecular substances / S.J. Tao // J. Chem. Phys. – 1972. – V. 56, P. 5499-5510.
263. Tuomisto F. Defect identification in semiconductors with positron annihilation: experiment and theory / F. Tuomisto, I. Makkonen // Rev. Modern Phys. – 2013. – V. 85. – P. 1583-1631.
264. Dlubek G. Positron states in polyethylene and polytetra-fluoroethylene: A positron lifetime and Doppler-broadening study / G. Dlubek, K. Saarinen, H.M. Fretwell // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 1998. – V. 142. – P. 139-155.
265. Dlubek G. Positron lifetime studies of free volume hole size distribution in glassy polycarbonate and polystyrene / G. Dlubek, A.P. Clarke, H.M. Fretwell, S.B. Dugdale, M.A. Alam // Phys. Stat. Sol. A. – 1996. – V. 157. – P. 351-364.
266. Chakraverty S. Positron annihilation studies of some anomalous features of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals grown in SiO<sub>2</sub> / S. Chakraverty, S. Mitra, K. Mandal, P.M.G. Nambissan S. Chattopadhyay // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71. – P. 024115-1-8.
267. Mitra S. Size and temperature dependent cationic redistribution in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(SiO<sub>2</sub>) nanocomposites: positron annihilation and Mössbauer studies / S. Mitra, K. Mandal, S. Sinha, Nambissan, S. Kumar // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – V. 39. – P. 4228-4235.

268. Nambissan P.M.G Probing the defects in nano-semiconductors using positrons / P.M.G. Nambissan // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2011. – V. 265. – P. 012019-1-15.
269. Klym H. Positron trapping defects in free-volume study of Ge-Ga-Se/S-CsCl glasses / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, A.I. Popov // *Abstracts of the 9-th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), 20-25 September 2015, Tartu, Estonia.* – P. We-P-9.
270. Goodyear J. The Crystal Structure of  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / J. Goodyear, G.A. Steigmann // *Acta Crystallogr.* – 1963. – V. 16. – P. 946-949.
271. Tomas A. Determination des structures des formes  $\alpha$  et  $\beta$  de Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / A. Tomas, M.P. Pardo, M. Guittard, M. Guymont, R. Famery // *Mater. Res. Bull.* – 1987. – V. 22. – P. 1549-1554.
272. Golovchak R. Long-term ageing behaviour in Ge–Se glasses / R. Golovchak, A. Kozdras, O. Shpotyuk, S. Kozyukhin, J.M. Saiter // *Journal of materials science.* – 2009. – V. 44, No 15. – P. 3962-3967.
273. Menczel J.D. Differential scanning calorimetry (DSC) / J.D. Menczel, L. Judovits, R.B. Prime, H.E. Bair, M. Reading, S. Swier // *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications.* – 2009. – P. 7-239.
274. Saiter J.M. Physical ageing in chalcogenide glasses / J.M. Saiter // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* – 2001. – V. 3, No 3. – P. 685-694.
275. Golovchak R. Radiation effects in physical aging of binary As–S and As–Se glasses / R. Golovchak, O. Shpotyuk, A. Kozdras, B.J. Riley, S.K. Sundaram, J.S. McCloy // *Journal of thermal analysis and calorimetry.* – 2010. – V. 103, No 1. – P. 213-218.
276. Klym H. Positron annihilation in IR transmitting GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glasses / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, R. Szatanik, E. Petracovschi, L. Calvez, C. Lin // *Solid State Phenomena.* – 2015. – V. 230. – P. 221-227.
277. Klym H., Ingram A., Shpotyuk O., Szatanik R. Free-volume study in GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CsCl chalcocalide glasses using positron annihilation technique / Klym H., Ingram A., Shpotyuk O., Szatanik R. // *Physics Procedia.* – 2015. – V. 74.
278. Klym H. Positronics of IR transmitting chalcocalide glass-ceramics / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, E. Petracovschi, L. Calvez L. // *Proceedings of the*



International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2014), May 26-30, 2014, Lviv, Ukraine. – P. 176-177.

279. Ingram A. Free-volume study in  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$  chalcogenide glasses using positron annihilation technique / A. Ingram, H. Klym, O. Shpotyuk // Abstracts of 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL-2014), 13-18 July, 2014, Wroclaw, Poland. – P. 327.
280. Klym H. Positron annihilation lifetime spectroscopy in application to  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  chalcogenide glasses / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk // Proceedings of the Fifteenth Annual Conference YUCOMAT 2013, 2-5 September, 2013, Montenegro, Serbia. – P. 32.
281. Klym H. Crystallization effect on the structural and optical properties of the  $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  chalcogenide glasses / H. Klym, O. Shpotyuk // Proceedings of the 5<sup>th</sup> Scientific and Practical Conference “Electronics and Information Technologies”, August 29 – September 1, 2013, Chynadiyevo, Transcarpathian region, Ukraine. – P. 98.
282. Golovchak R. High-energy  $\gamma$ -irradiation effect on physical ageing in Ge–Se glasses / R. Golovchak, A. Kozdras, S. Kozyukhin, O. Shpotyuk // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2009. – V. 267, No 17. – P. 2958-2961.
283. Hosseini M. The effect of cation composition on the electrical properties and aging of Mn-Co-Ni thermistors / M. Hosseini // Ceramics International. – 2000. – V. 26, No 3. – P. 245-249.
284. Moure C. Powder processing, crystalline structure, sintering, and electrical properties of  $\text{NdM}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  (M=Ni, Co, Cu) manganites / C. Moure, J. Tartaj, V. Gil, O. Peña, P. Durán // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – V. 25, No 12. – P. 2661-2664.
285. Sheftel I. T. Thermoresistors / I.T. Sheftel. – Nauka, Moscow. – 1973.

286. Balitska V.O. Degradation of electron-induced dichroism in glassy  $As_2S_3-Sb_2S_3$  / V.O. Balitska, O.I. Shpotyuk, M.M. Vakiv // Ukrainian J. of Physical Optics. – 2000. – V. 1. – P. 107-110.
287. Balitska V. On the non-exponentiality in degradation kinetics in functional ceramics / V. Balitska, O.I. Shpotyuk // Archives of Materials Science. – 2006. – V. 27, No 4. – P. 189-199.
288. Metz R. Intergranular phases in electroceramics / R. Metz, M. Brieu, R. Legros, A. Rousset // Colloque de Physique. – 1990. – V. 51. – P. 1003-1008.
289. Castelan P. Ageing study of NTC thermistors by thermopower measurements / P. Castelan, B. Ai, A. Loubiere, A. Rousset R. Legros // Sensors and Actuators A: Physical. – 1992. – V. 33, No 1. – P. 119-122.
290. Klym H. On the non-exponential degradation kinetics in topologically-disordered substances / H. Klym, V. Balitska, O. Shpotyuk, M. Vakiv // Chemia i Ochrona Srodowiska. – 2005. – V. 10. – P. 33-43.
291. Balitska V. Degradation inhibition effect in high-reliable mixed transition-metal manganite ceramics / V. Balitska, I. Hadzaman, H. Klym, O. Shpotyuk // Visnyk Lviv Univ.: Ser. Physic. – 2009. – No 43. – P. 192-198.
292. Klym H. Structural studies of spinel manganite ceramics with positron annihilation lifetime spectroscopy / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, J. Filipecki, I. Hadzaman // Journal of Physics: Conf. Ser. – 2011. – V. 289. – P. 012010-1-5.
293. Shpotyuk O. Thermally-induced electronic relaxation in structurally-modified  $Cu_{0.1}Ni_{0.8}Co_{0.2}Mn_{1.9}O_4$  spinel ceramics / O. Shpotyuk, V. Balitska, M. Brunner, I. Hadzaman, H. Klym // Physica B: Condensed Matter – 2015. – V. 459. – P. 116–121.
294. Shpotyuk O. Sintering-modified mixed Ni-Co-Cu oxymanganospinel for NTC electroceramics / O. Shpotyuk, V. Balitska, I. Hadzaman, H. Klym // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – P. 447-450.
295. Клим Г.І. Ефекти монолітизації структури термочутливої кераміки  $Cu_{0.1}Ni_{0.8}Co_{0.2}Mn_{1.9}O_4$  / Клим Г.І. // Вісник національного університету “Львівська Політехніка”. Електроніка. – 2010. – № 681. – С. 10-14.

296. Hadzaman I. Sintering-modified oxymanganospinel ceramics for NTC thermistor application / I. Hadzaman, H. Klym, O. Shpotyuk, M. Brunner, V. Balitska // Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2012), 3-7 September, 2012, Lviv, Ukraine. – P. 53-54.
297. Klym H. Extended positron-trapping defects in insulating  $MgAl_2O_4$  spinel-type ceramics / H. Klym, V. Balitska, O. Shpotyuk, A. Ingram // Archives of Materials Science. – 2006. – V. 27, No 4. – P. 177-187.
298. Shpotyuk O. Sintering-controlled nanophase segregation effects in mixed transition-metal oxymanganospinel for NTC electroceramics application / O. Shpotyuk, I. Hadzaman, M. Vakiv, V. Balitska, H. Klym // Proceedings of the 2nd International Conference on nanotechnology: Fundamentals and Applications, 27-29 July, 2011, Ottawa, Ontario, Canada. – P. 230-1-7.
299. Klym H. Extended defects in insulating  $MgAl_2O_4$  ceramic materials studied by PALS methods / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, J. Filipecki, I. Hadzaman // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 15. – P. 012044-1-5.
300. Klym H. Evolution of porous structure and free-volume entities in magnesium aluminate spinel ceramics / H. Klym, A. Ingram, I. Hadzaman, O. Shpotyuk // Ceramics International. – 2014. – V. 40. – P. 8561–8567.
301. Klym H. Nanovoid characterization of  $NiMn_2O_4$ - $CuMn_2O_4$ - $MnCo_2O_4$  ceramics / H. Klym, A. Ingram, I. Hadzaman, O. Shpotyuk // Abstracts of the XVth International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (ICPTTFN 2015), 11-16 May, 2015, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – P. 168.
302. Shpotyuk O. Combined XRD, xps and pals characterization of humidity-sensitive  $MgAl_2O_4$  ceramics / O. Shpotyuk, J. Filipecki, H. Klym, A. Ingram // Visnyk Lviv Univ.: Ser. Physic., 2009, No 43, p. 199-208.
303. Staab T.E.M. Positron annihilation spectroscopy—the tool for the characterization of defects in porous and fine-grained powder compacts / T.E.M. Staab, B. Kieback // Metal Matrix Composites and Metallic Foams. – 2000. – V. 5. – P. 23-28.

304. Chakrabarti S. Positron annihilation lifetime changes across the structural phase transition in nanocrystalline  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / S. Chakrabarti, S. Chaudhuri, P.M.G. Nambissan // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – P. 064105-1-6.
305. Baklanov M.R. Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry / M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov, V.G. Polovinkin, F.N. Dultsev // *Journal of Vacuum Science & Technology B.* – 2000. – V. 18. No 3. – P. 1385-1391.
306. Zaleski R. Positron porosimetry studies of template removal from as-synthesized MCM-41 silica / R. Zaleski, J. Wawryszczuk // *Acta Physica Polonica-Series A General Physics.* – 2008. – V. 113, No 5. – P. 1543-1550.
307. Liskay L. Positron annihilation in latex-templated macroporous silica films: pore size and ortho-positronium escape/ L. Liskay, F. Guillemot, C. Corbel, J.P. Boilot, T. Gacoin, E. Barthel, A. Rubbia // *New Journal of Physics.* – 2012. – V. 14, No 6. – P. 065009.
308. Goworek T. Comments on the relation: positronium lifetime–free volume size parameters of the Tao–Eldrup model / T. Goworek // *Chemical Physics Letters.* – 2002. – V. 366, No 1. – P. 184-187.
309. Goworek T. Positronium as a probe of small free volumes / T. Goworek // *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences.* – 2000. – V. 1, No 1. – P. 11-13.
310. Klym H. Nanophase segregation effects in mixed transition-metal manganite ceramics studied by PALS technique / H. Klym, A. Ingram, V. Balitska, I. Hadzaman, O. Shpotyuk, M. Vakiv // *Abstracts of the XVIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'10), 6-9 June, 2010, Lviv, Ukraine.* – P. 50.
311. Karbovnyk I. Studies of  $\text{CdI}_2\text{-Bi}_3$  microstructures with optical methods, atomic force microscopy and positron annihilation spectroscopy / I. Karbovnyk, I. Bolesta, I. Rovetskii, S. Velgosh, H. Klym // *Materials Science-Poland.* – 2014. – V. 32, No 3. – P. 391-395.
312. Klym H. Degradation transformation in spinel-type functional thick-film ceramic materials / H. Klym, V. Balitska, O. Shpotyuk, I. Hadzaman // *Microelectronics Reliability.* – 2014. – V. 54, No 12. – P. 2843-2848.

313. Mazurin I.V. Relaxation phenomena in glass / I.V. Mazurin // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1977. – V. 25. – P. 130-169.
314. Balitska V.O. On the analytical description of ageing kinetics in ceramics manganese-based NTC thermistors / V.O. Balitska, B. Butkivich, O.I. Shpotyuk, M.M. Vakiv // *Microelectron. Reliab.* – 2002. – V. 42. – P. 2002-2007.
315. Hilfer R. Analytical representations for relaxation functions of glasses / R.J. Hilfer // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – V. 305. – P. 122-126.
316. De Bast J. Variation of the viscosity of glass and relaxation of stresses during stabilization // J. De Bast, P. Gilard // *Phys. Chem. Glasses.* – 1963. – V. 4. – P. 117-128.
317. Williams G. On-symmetrical dielectric relaxation behavior arising from a simple empirical decay function / G. Williams, D.C. Watts // *Trans. Faraday Soc.* – 1970. – V. 66. – P. 80-85.
318. Klym H. Degradation of mixed transition-metal oxymanganospinel ceramics / H. Klym, O. Shpotyuk, P. Demchenko, M. Vakiv, V. Balitska, I. Hadzaman // *Abstracts of the XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds IMC XI, May 30-June 2, 2010, Lviv, Ukraine.* – P. 147.
319. Klym H. Structural studies of spinel manganese ceramics with positron annihilation lifetime spectroscopy / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, J. Filipecki, I. Hadzaman // *Abstracts of the XVth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'09), 7-10 June, 2009, Szklarska Poreba, Poland.* – P. 32.
320. Traversa E. Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments / E. Traversa // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 1995. – V. 23, No 2. – P. 135-156.
321. Gusmano G. Magnesium-aluminium spinel as humidity sensor / G. Gusmano, G. Montesperelli, E. Traversa, A. Bearzotti, G. Petrocco, A. D'Amico, C. Di Natale // *Sensors and Actuators B.* – 1992. – V. 7. – P. 460-463.
322. Klym H. Extended positron-trapping defects in insulating  $MgAl_2O_4$  spinel-type ceramics / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, J. Filipecki, I. Hadzaman // *Physica Status Solidi (c).* – 2007. – V. 4, No 3. – P. 715-718.

323. Yamazoe N. Humidity sensors: principles and applications / N. Yamazoe, Y. Shimizu // *Sensors and Actuators*. – 1986. – V. 10, No 3. – P. 379-398.
324. Weaver P.M. The effects of porosity, electrode and barrier materials on the conductivity of piezoelectric ceramics in high humidity and dc electric field / P.M. Weaver, M.G. Cain, M. Stewart, A. Anson, J. Franks, I.P. Lipscomb, J.P. McBride, D. Zheng, J. Swingler // *Smart Materials and Structures*. – 2012. – V. 21. –P. 045012-9.
325. Armatas G.S. Relationships among pore size, connectivity, dimensionality of capillary condensation, and pore structure tortuosity of functionalized mesoporous silica / G.S. Armatas, C.E. Salmas, M.G. Louloudi, P. Androutsopoulos, P.J. Pomonis // *Langmuir*. – 2003. – V. 19. – P. 3128-3136.
326. Kashi M.A. Capacitive humidity sensors based on large diameter porous alumina prepared by high current anodization / M.A. Kashi, A. Ramazani, H. Abbasian, A. Khayyatian // *Sensors and Actuators A*. – 2012. – V. 174. – P. 69-74.
327. Asami K. Characterization of Co–Al–O magnetic thin films by combined use of XPS, XRD and EPMA / K. Asami, S. Mitani, H. Fujimori, S. Ohnuma, T. Masumoto // *Surface and Interface Anal.* – 1999. – V. 28, No 1. – P. 250-253.
328. Asami K. XPS and x-ray diffraction characterization of thin Co-Al-N alloy films prepared by reactive sputtering deposition / K. Asami, T. Ohnuma // *Surface and Interface Anal.* – 1998. – V. 26, No 9. – P. 659-666.
329. Bellucci S. Microstructure of  $\text{Ag}_2\text{BI}_4$  (B=Ag,Cd) superionics studied by SEM, impedance spectroscopy and fractal dimension analysis / S. Bellucci, I. Bolesta, I. Karbovnyk, R. Hrytskiv, G. Fafilek, A.I. Popov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – V. 20, No 47. – P. 474211.
330. Brunauer S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // *J. Am. Chem. Soc.* –1938. – V. 60. – P. 309.
331. Barrett E.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances / E.P. Barrett, P.H. Joyner, P.P. Halenda // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73. – P. 373.

332. Tang F. Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity / F. Tang, H. Fudouzi, T. Uchikoshi, Y. Sakka // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – V. 24. – P. 341-344.
333. Davies P. Grain boundary engineering and the role of the interfacial plane / P. Davies, V. Randle // *Materials Science and Technology*. – 2001. – V. 17. – P. 615-626.
334. Rahman A.Z.M.S. Positron annihilation study of vacancy-type defects in fast-neutron-irradiated  $\text{MgO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  / A.Z.M.S. Rahman, Z. Li, X. X. Cao, B. Wang, L. Wei, Q. Xu, K. Atobe // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2014. – V. 335. – P. 70-73.
335. Klym H. Influence of sintering temperature on pore structure and electrical properties of technologically modified  $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$  ceramics / H. Klym, I. Hadzaman, O. Shpotyuk // *Materials Science-Medziagotyra*. – 2015. – V. 21, No. 1. – P. 92-95.
336. Klym H. Nanoporous study of humidity-sensitive  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ceramics with positron annihilation lifetime spectroscopy / H. Klym // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. – 2011. – V. 14, No 1. – P. 109-113.
337. Ingram A. O-Ps-related modes for study of free-volume entities in nanostructured  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ceramics / A. Ingram, H. Klym, O. Shpotyuk, I. Hadzaman // *Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2014)*, May 26-30, 2014, Lviv, Ukraine. – P. 93-94.
338. Klym H. Water-sorption processes in nanostructured ceramics for sensor electronics studied with positron annihilation instruments / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, I. Hadzaman / *Proceedings of the 28th International Conference on Microelectronics, (MIEL 2012)*, 13-16 May, 2012, Nis, Serbia. – P. 155-158.
339. Filipecki J. Water-sensitive positron-trapping modes in nanoporous magnesium aluminate ceramics / J. Filipecki, A. Ingram, H. Klym, O. Shpotyuk, M. Vakiv // *Journal of Physics: Conf. Ser.* – 2007. – V. 79. – P. 012015-1-4.
340. Klym H. Nanoporous features of spinel ceramics for humidity sensors studied with positron annihilation technique / H. Klym // *Abstracts of the 4th International*

Scientific and Technical Conference “Sensors Electronics and Microsystems Technology” (SEMST-4), June 28 - July 2, 2010, Odessa, Ukraine. – P. 290.

341. Klym H. Adsorption/desorption processes in  $MgAl_2O_4$  ceramics characterized by positron annihilation instruments / H. Klym, J. Filipecki // Abstracts of the XVIIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'12), 12-15 September, 2012, Lviv, Ukraine. – P. 84.
342. Klym H. Positron trapping effects in water-filled nanopores of spinel ceramics / H. Klym, J. Filipecki // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: application and properties (NAP-2012), Alushta, Ukraine, 17-22, September 2012. – V. 1, No 1. – P. 01PCN43-1-2.
343. Ingram A. Evolution of nanoporous structure and free-volume entities in oxymanganospinel ceramics testified by positron annihilation lifetime spectroscopy / A. Ingram, H. Klym, I. Hadzaman, O. Shpotyuk // Proceedings of the 15th International Conference-school “Advanced Materials and Technologies”, 27-31 August, 2013, Palanga, Lithuania. – P. 132.
344. Klym H.I. Evolution of porous structure in technologically modified  $MgO-Al_2O_3$  ceramics / H.I. Klym, I.V. Hadzaman // Proceedings of the 3rd International conference “Nanomaterials: applications and properties” (NAP-2013), 16-21 September, 2013, Alushta, Ukraine. – V. 2, No 4. – P. 04NAESP22-1-2.
345. Klym H. Nanopores evolution in  $MgO-Al_2O_3$  ceramics testified by o-Ps-related PAL components / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, I. Hadzaman // Abstracts of the International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials – 2015” (NANO-2015), 26-29 August 2015, Lviv, Ukraine. – P. 96.
346. Klym H. Water-sorption effects in nanoporous  $MgAl_2O_4$  ceramics for humidity sensors / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, I. Hadzaman // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2009. – V. 12, No 1. – P. 31-34.
347. Klym H. Characterization of nanoporous ceramic materials using combined XRD, XPS and PAL spectroscopy / H. Klym // Book “Biophotonics: Spectroscopy, Imaging, Sensing, and Manipulation”. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. – Germany: Springer, 2011. – P. 397. (chapter in book)



348. Bondarchuk A. Current saturation in  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$  ceramics: a role of oxidizing atmosphere / A. Bondarchuk, O. Shpotyuk, A. Glot, H. Klym // *Revista Mexicana de Fisica.* – 2012. – V. 58. – P. 313–316.
349. Klym H. Methodological approach and treatment algorithms for PAL data of nanomaterials using computer-based systems / H. Klym, A. Ingram, R. Kochan // *Radioelectronic and Computer Systems.* – 2014. – V. 6, No 70. – P. 125-129.
350. Klym H. Modelling of o-Ps “pick-off” annihilation process in nanoporous ceramics for sensor electronics / H. Klym, R. Kochan // *Proceeding of the Xth International Conference “Modern problems of radio engineering, telecommunications and computer science” (TCSET’2010), 23-27 February, 2010, Lviv-Slavske, Ukraine.* – P. 339.
351. Klym H. PALS as characterization tool in application to humidity-sensitive electroceramics / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, J. Filipecki // *Proceedings of the 27th International Conference on Microelectronics (MIEL 2010), 16-19 May 2010, Nis, Serbia.* – P. 239-242.
352. Klym H. Positronium characterization of nanopores in technologically modified  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  ceramics / H. Klym, A. Ingram, I. Hadzaman, O. Shpotyuk, I. Karbovnyk // *Proceedings of the 5-th International conference nanomaterials: applications and properties (NAP-2015), September 16-23, 2015, Lviv, Ukraine.* – V. 4, No 1. – P. 01MAN04-1-3.
353. Eldrup M. The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid / M. Eldrup, D. Lightbody, J.N. Sherwood // *Chemical Physics.* – 1981. – V. 63. – P. 51-58.
354. Вуйцік В. Мікроелектронні сенсори фізичних величин: Науково-навчальне видання в 3-х томах. Том 1 / Вуйцік В., Готра З.Ю., Горигор’єв В.В., Каліта В., Мельник О.М., Потемські Є.; За редакцією З.Ю. Готри. – Львів: Ліга Прес, 2002. – 475 с.
355. Вуйцік В. Мікроелектронні сенсори фізичних величин: Науково-навчальне видання в 3-х томах. Том 2 / Вуйцік В., Готра З.Ю., Готра О.З., Горигор’єв В.В.,

Каліта В., Мельник О.М., Потемські Є.; За редакцією З.Ю. Готри. – Львів: Ліга Прес, 2003. – 595 с.

356. Вуйцік В. Мікроелектронні сенсори фізичних величин: Науково-навчальне видання в 3-х томах. Том 3. Книга 1 / Вуйцік В., Готра З.Ю., Готра О.З., Горигор'єв В.В., Каліта В., Мельник О.М., Потемські Є. Черпак В.В.; За редакцією З.Ю. Готри. – Львів: Ліга Прес, 2007. – 249 с.
357. Wolf W. Cyber-physical systems / W. Wolf // *Embedded Computing*. – 2009. – P. 88-89.
358. Schoeler T. The sepia cyber-physical production control system / T. Schoeler // *J. Electrotechnic and Computer Systems*. – 2014. – No 13. – P. 197-202.
359. Klym H. Integrated thick-film nanostructures based on spinel ceramics / H. Klym, I. Hadzaman, O. Shpotyuk, M. Brunner // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – V. 9:149. – P. 149-1-6.
360. Klym H. Multilayer thick-film structures based on spinel ceramics / H. Klym, I. Hadzaman, A. Ingram, O. Shpotyuk // *Canadian Journal of Physics*. – 2014. – V. 92(7/8). – P. 822–826.
361. Klym H. Integrated thick-film p-i-p<sup>+</sup> structures based on spinel ceramics / H. Klym, I. Hadzaman, O. Shpotyuk, Q. Fu, W. Luo, J. Deng // *Solid State Phenomena*. – 2013. – V. 200. – P. 156-161.
362. Hadzaman I. Nanostructured oxyspinel multilayers for novel high-efficient conversion and control / I. Hadzaman, H. Klym, O. Shpotyuk // *International Journal of Nanotechnology*. – 2014. – V. 11, No. 9/10/11. – P. 843-853.
363. Hadzaman I. Temperature sensitive spinel-type ceramics in thick-film multilayer performance for environment sensors / I. Hadzaman, H. Klym, O. Shpotyuk, M. Brunner // *Acta Physica Polonica A*. – 2010. – V. 117, No 1. – P. 233-236.
364. Vakiv M. Multifunctional thick-film structures based on spinel ceramics for environment sensors / M. Vakiv, I. Hadzaman H. Klym, O. Shpotyuk, M. Brunner // *Journal of Physics: Conf. Ser.* – 2011. – V. 289. – P. 012011-1-5.
365. Klym H. Temperature and humidity sensitive ceramic materials in thick-film performance for multifunctional sensor application / H. Klym, I. Hadzaman, O/

- Shpotyuk, M. Brunner // Proceedings of the 14th International Conference on Sensors, Technologies, Electronic and Applications (SENSOR-TEST 2009), Nurnberg, Germany, 26-28 May, 2009. – V. II. – P. 307-310.
366. Klym H. Nanostructures thick films based on spinel ceramics for multifunctional sensor devices / H. Klym, I. Hadzaman, O. Shpotyuk // Proceedings of the 1st International Conference “Nanomaterials: Application and Properties” (NAP-2011), Alushta, Ukraine, 27-30 September, 2011. – V. 1. – Part I. – P. 158-164.
367. Klym H. Novel temperature/humidity-sensitive multilayer thick-film structures for integrated sensors application / H. Klym, I. Hadzaman, O. Shpotyuk // Proceedings of 10th International Conference on Laser and fiber-optical networks modelling (LFNM’2010), 12-14 September, 2010, Sevastopol, Ukraine. – P. 152-154.
368. Klym H.I. Sensor device structures based on thick-film ceramic materials / H.I. Klym, I.V. Hadzaman, O.I. Shpotyuk // Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Conference on Laser and Fiber-Optical Networks Modeling (LFNM’2011), 5-8 September 2011, Kharkov, Ukraine. – P. 196-197
369. Klym H. Nanostructured spinel ceramic materials in thick-film performance for sensor device applications / H. Klym, I. Karbovnyk // Book “Nano-Optics for Enhancing Light-Matter Interactions on a Molecular Scale”. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. – Germany: Springer, 2013. – P. 413-414. (chapter in book).
370. Klym H.I. Free-volume entities in thick-film nanostructures studied with PAL spectroscopy / H.I. Klym, A. Ingram, I.V. Hadzaman, O.I. Shpotyuk // Proceedings of 12th International Conference on Laser and Fiber-Optical Networks Modeling (LFNM’ 2013), 11-13 September, 2013, Sudak, Ukraine. – P. 77-78.
371. Klym H. Positron annihilation lifetime spectroscopy in application to spinel-based thick-film materials / H. Klym // Abstracts of the Baltic School on Application of Neutron and Synchrotron Radiation in Solid State Physics and Material Science (BSANS-2012), 1-4 October, 2012, Riga, Latvia. – P. 39.
372. Клим Г.І. Комп’ютерна система для дослідження нанопустот в матеріалах методом анігільційної спектроскопії / Г.І. Клим // Міжвузівський збірник

Комп'ютерно-інтегровані технології: освіта, наука, виробництво. – 2013. – № 11. – С. 40-45.

373. Klym H. Multifunctional spinel-type ceramics for environment sensors / H. Klym, I. Hadzaman, O. Shpotyuk, M. Brunner, V. Balitska // *Visnyk Lviv Univ.: Ser. Physic.* – 2009. – No 43. – P. 185-191.
374. Клим Г.І. Наноструктуровані температурно-вологочутливі сенсорні структури на основі шпінельної кераміки / Г.І. Клим, І.В. Гадзаман, О.Й. Шпотюк // *Вісник національного університету “Львівська Політехніка”. Електроніка.* – 2011. – № 708. – С. 77-83.
375. Shpotyuk O. T/RH-sensitive thick-film structures for ecological control and environment monitoring / O. Shpotyuk, I. Hadzaman, H. Klym, M. Brunner // *Proceedings of the 27th International Conference on Microelectronics, (MIEL 2010), 16-19 May, 2010, Nis, Serbia.* – P. 235-238.
376. Klym H. Spinel-type ceramics in thick-film performance studied with positron annihilation lifetime method / H. Klym, A. Ingram, I. Hadzaman, O. Shpotyuk // *Abstracts of the 14<sup>th</sup> International Conference-School “Advanced materials and technologies”, 27-31 August, 2012, Palanga, Lithuania.* – P. 105.
377. Klym H. Reliable nanostructured ceramic sensors as application to the information measuring systems / H. Klym, I. Yurchak // *Proceedings of the VIII International Conference in MEMS Design (MEMSTECH'2012), 18-21 April 2012, Lviv-Polyana, Ukraine.* – P. 111-115.
378. Klym H. Thick films based on spinel manganite ceramics testified by PAL methods / H. Klym, I. Hadzaman, A. Ingram, O. Shpotyuk // *Abstracts of the XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, May, 20-25, 2013, Ivano-Frankivsk, Ukraine.* – P. 355.
379. Клим Г.І. Деградаційні процеси в температурно-чутливих товстоплівкових структурах / Г.І. Клим, В.О. Балицька, І.В. Гадзаман, О.Й. Шпотюк // *Вісник національного університету “Львівська Політехніка”. Електроніка.* – 2012. – № 734. – P. 3-8.

380. Klym H. High-reliable temperature systems for sensor electronics / H. Klym, I. Katerynychuk // Proceedings of the XIth International Conference dedicated to the 60th anniversary of the radio department at the Lviv Polytechnic National University “Modern problem of radio engineering, telecommunications and computer science” (TCSET’2012), 21- 24 February, 2012, Lviv-Slavske, Ukraine. – P. 490.
381. Клим Г.І. Наноструктуровані мульти-функціональні сенсорні елементи як складові кібер-фізичних систем / Г.І. Клим // Матеріали Першого наукового семінару «Кібер-фізичні системи: досягнення та виклики», 25-26 червня 2015 р., Львів, Україна. – С. 56-60.
382. Клим Г.І. Інтелектуальна система моніторингу довкілля з використанням плівкових сенсорів / Г.І. Клим // Міжвузівський збірник “Комп’ютерно-інтегровані технології: освіта, наука, виробництво”. – 2011. – № 5. - С. 120-125.
383. Клим Г.І. Система контролю температури та вологості на базі PSoC з використанням наноструктурованих давачів / Г.І. Клим, А.С. Варава // Вісник національного університету «Львівська Політехніка». Комп’ютерні системи та мережі. – 2011. – № 717. – С. 53-58.
384. Klym H. Nanostructured sensors in application to computer-based systems and electronics / H. Klym, R. Kochan, I. Karbovnyk // Proceedings of the 2015 IEEE 35th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), 21-24 April, 2015, Kyiv, Ukraine. – P. 214-217.
385. Dunets R. Multi-functional nanostructured sensors and their adaptation into cyber-physical systems / R. Dunets, H. Klym, R. Kochan // Proceedings of the International Conference on Computer Science and Information Technologies (CSIT 2015), 14-17 September 2015, Lviv, Ukraine. – P. 154-157.
386. Zhengbing H. Method of integral nonlinearity testing and correction of multi-range ADC by direct measurement of output voltages of multi-resistors divider / H. Zhengbing, R. Kochan, O. Kochan, S. Jun, H. Klym // Acta IMEKO. – 2015. – V. 4, No 2. – P. 80-84.
387. Кочан Р.В. Комбінований метод корекції нелінійності дводіпазонних АЦП / Р.В. Кочан, О.В. Кочан, Г.І. Клим, Н.Є. Гоц // Вісник національного

університету «Львівська Політехніка», сер. Автоматика, вимірювання та керування. –2014. – № 802. – С. 50-54.

388. Li J.-R. Integral nonlinearity correction of ADC using multi-resistor voltage divider / J.-R. Li, R. Kochan, O. Kochan, H. Klym // Proceedings of the 8-th International Conference on Intelligent Data Acquisition and Advanced Computer Systems: Technology and Applications (IDAACS), 24-26 September 2015, Warsaw, Poland. – P. 767-772.
389. Zhengbing H. Integral nonlinearity correction of multi-range ADC by iterative applying of multi-resistors divider / H. Zhengbing, R. Kochan, O. Kochan, H. Klym, S. Jun // Proceedings of the 10-th International Conference on Measurements “MEASUREMENTS 2015”, May 25-28, 2015, Smolenice, Slovakia. – P. 29-33.
390. Hu Z. Method of integral nonlinearity testing and correction of multi-range ADC by direct measurement of output voltages of multi-resistors divider // Z. Hu, R. Kochan, O. Kochan, S. Jun, H. Klym // Proceeding of the 13th IMEKO TC10 Workshop on Technical Diagnostics Advanced measurement tools in technical diagnostics for systems' reliability and safety. June 26-27, 2014, Warsaw, Poland. – P. 76-80.

**ДОДАТОК**  
**(акти впровадження)**





НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО «КАРАТ»

ДОЧІРНЄ ПІДПРИЄМСТВО ПАТ «КОНЦЕРН-ЕЛЕКТРОН»

код ЄДРПОУ: 23273999  
п/р 26006000000131 у ПАТ «ВіЕс Банк» м. Львова  
МФО 325213, інд. код з ПДВ 232739913050, № свід. 17949122

79031, Україна, м. Львів, Стрийська, 202  
тел.: 032-263-10-65, тел./факс: 032-294-97-35  
www.carat.electron.ua; e-mail: office@carat.electron.ua

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Генеральний директор  
Науково-виробничого підприємства «Карат»



д.т.н., проф. Ваків М.М.

« 03 » 12 2015 р.

### АКТ

**впровадження результатів дисертаційної роботи  
на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук Клим Галини Іванівни  
«Механізми наноструктурування внутрішнього вільного простору  
в скло-керамічних матеріалах електронної техніки»**

Даний акт складено комісією у складі: голови комісії: начальника відділу – вченого секретаря Шпотюк Л.Й., членів комісії: начальника відділу Круковського С.І., начальника відділу Сиворотки І.М. про те, що у Науково-виробничому підприємстві «Карат» - дочірньому підприємстві ПАТ «Концерн - Електрон» під час виконання науково-дослідних, дослідно-технологічних робіт та міжнародних проектів використовуються такі результати дисертаційної роботи Клим Г.І.:

- результати дослідження радіаційної стійкості халькогенідних стекол системи Ge-Ga-S/Se при опроміненні  $\gamma$ -квантами дозою  $\sim 0,8$  МГр, що робить їх привабливими для створення активних елементів радіаційно-стійких оптичних сенсорів;
- спосіб оптимального наноструктурування внутрішнього вільного простору в монолітизованій кераміці  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ , що привело до стабілізації її експлуатаційних властивостей в умовах довготривалої ізотермічної витримки при  $170^\circ\text{C}$ ;
- особливості хіміко-технологічного наноструктурування кераміки  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  з розмірами нанопор до 0,3 нм, що забезпечило ефективні адсорбційно-десорбційним процесам в цій кераміці та її вологочутливість на ділянці відносних вологостей  $33 \div 96\%$ ;
- збільшення кількості шарів температурно-чутливих товстоплівкових структур привело до стабілізації їх властивостей та збільшення температурної постійної  $B$  на  $20 \div 85$  К;
- результати, одержані методом позитронної анігіляційної спектроскопії, створили наукове підґрунтя для розвитку нових порозиметричних методів діагностики нанорозмірних пустот в функціональних скло-керамічних матеріалах;
- результати досліджень структурних змін композиційних скло-керамічних матеріалів були використані для розроблення конкурентоздатних технологій їх виготовлення.

Голова комісії:

Члени комісії:

Л.Й. Шпотюк

С.І. Круковський

І.М. Сиворотка





ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор НВП ТЗОВ «Стеліт»

С.І. Осечкін

2015 р.

## АКТ

**впровадження результатів дисертаційної роботи Клим Галини Іванівни  
«Механізми наноструктурування внутрішнього вільного простору  
в скло-керамічних матеріалах електронної техніки», представленої  
на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук**

Комісією у складі: голови комісії – головного контролера якості – М.А.Прімовича та її членів: інженера-хіміка дільниці паст – В.В. Голод, начальника дільниці виробництва паст – М.С. Лозинської, складений даний акт про впровадження у виробництво наукових та практичних результатів, відображених в дисертаційній роботі Г.І. Клим:

Місце впровадження: НВП ТЗОВ «Стеліт».

Зміст впровадження: впроваджено у виробництво технологію виготовлення екологічно безпечних та стабільних товстоплівкових елементів на основі шпінельної кераміки  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$  та  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ , що базуються на використанні екологічно чистого скла МБ-60 (на заміну скла марки НТ-524, яке містить PbO). Товстоплівкові термочутливі матеріали на основі оксидів перехідних металів  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$  та  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  володіють питомим поверхневим опором на рівні 1060 та 1630 кОм/□, відповідно. Покращення параметрів досягається завдяки збільшенню щільності товстих плівок, одержаних після відпалу (товщина екологічних плівок є меншою, ніж з вмістом PbO). Обидва склади терморезисторних матеріалів характеризуються високою температурною чутливістю (а саме, зростає значення теплової постійної  $B \geq 3540 \text{ K}$  та від'ємного ТКО  $\geq -4 \text{ \%}/\text{K}$  в порівнянні з товстоплівковими елементами з вмістом PbO), що дозволяє їх використовувати безпосередньо в гібридних інтегральних схемах та для виготовлення мікроелектронних сенсорів температури, а також для термокомпенсації та термостабільності параметрів електронних пристроїв, які характеризуються високою термостабільністю та мінімальним дрейфом електричного опору в часі.

Голова комісії:

М.А. Прімович

Члени комісії:

В.В. Голод

М.С. Лозинська



Міжнародний центр наукової культури  
**“ВСЕСВІТНЯ ЛАБОРАТОРІЯ”**  
**ЗАХІДНИЙ ЦЕНТР**  
**УКРАЇНСЬКОГО ВІДДІЛЕННЯ**



International Center for Scientific Culture  
**“WORLD LABORATORY”**  
**WESTERN CENTER**  
**OF THE UKRAINIAN BRANCH**

Україна, Львів 79000, вул. Матейка 4  
 Тел/факс (032) 245 94 21  
 Ел. пошта: [networld@lviv.farlep.net](mailto:networld@lviv.farlep.net)

Ukraine Lviv, 79000, Matcjkо Str. 4  
 Phone/fax (032) 245 94 21  
 E-mail: : [networld@lviv.farlep.net](mailto:networld@lviv.farlep.net)



**“ЗАТВЕРДЖУЮ”**

Директор Західного центру  
 Українського відділення  
 Всесвітньої лабораторії

\_\_\_\_\_ к.т.н., доц. Грицишин П.М.

„07” \_\_\_\_\_ 2015 р.

### АКТ

**впровадження результатів дисертаційної роботи Клим Галини Іванівни  
 «Механізми наноструктурування внутрішнього вільного простору  
 в скло-керамічних матеріалах електронної техніки», представленої  
 на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук**

Цим підтверджуємо, що у Західному центрі Українського відділення Всесвітньої лабораторії проводились випробування прецизійної інформаційно-вимірювальної системи як інструменту одержання, обробки, аналізу та накопичення даних для формування регіональної системи громадського екологічного моніторингу. Для одержання кліматичних параметрів навколишнього середовища в басейні малої річки Солокії використовувались сенсорні елементи температури, відносної вологості, інтегровані мультирівневі плівкові сенсори, одержані на основі кераміки в оксидних системах  $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  та  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ .

В основу проведених випробувань закладено такі результати Клим Г.І.:

- підходи до розв'язання інтеграції сенсорних елементів із засобами обчислювальної техніки, забезпечення високої чутливості, вибіркової та метрологічної надійності інтелектуальних систем, а також передачі сигналу від сенсорів на значні відстані.
- алгоритми аналізу кліматичних параметрів середовища з використанням високоточних та стабільних сенсорних елементів.
- програмні засоби спроектованої системи, які забезпечують інтерактивний режим роботи з оператором, що дозволяє дистанційно встановлювати параметри вимірювань, а також одержувати інформацію про роботу кожного з сенсорів у зручній для користувача формі.

Заступник директора Західного  
 центру Українського відділення  
 Всесвітньої лабораторії

Попадик Д.І.



„ЗАТВЕРДЖУЮ”



Проректор  
з науково-педагогічної роботи  
(повна вища освіта)  
Національного університету  
„Львівська політехніка”  
доц. Давидчак О.Р.  
\_\_\_\_\_ 12 \_\_\_\_\_ 2015 р.

### АКТ

про впровадження у навчальний процес  
у Національному університеті „Львівська політехніка”  
результатів дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук Клим Галини Іванівни

Комісія у складі зав. кафедри спеціалізованих комп'ютерних систем д.т.н., проф. Дунця Р.Б., д.т.н., доц. Кочана Р.В. та к.т.н., доц. Поповича Р.Б. розглянула питання щодо впровадження результатів дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук Клим Г.І. у навчальний процес Національного університету «Львівська політехніка».

Даний акт складений про те, що в навчальному процесі на кафедрі спеціалізованих комп'ютерних систем впроваджені результати дисертаційної роботи Клим Г.І. щодо дослідження чутливих активних елементів на основі скла та кераміки, а також проектування багатofункціональних мікропроцесорних систем з використанням досліджуваних перетворювачів та давачів.

Результати роботи використовуються в лекційних, та лабораторних заняттях спеціальностей 7.05010203 та 8.05010203 «Спеціалізовані комп'ютерні системи» для дисциплін «Дослідження та проектування спеціалізованих комп'ютерних систем, ч. 2», «Проектування надвеликих інтегральних схем» та «Методи та засоби автоматизованого проектування комп'ютерних систем».

Голова комісії  
Завідувач кафедри СКС  
д.т.н., проф

Дунець Р.Б.

Члени комісії:

д.т.н., доц.

Кочан Р.В.

к.т.н., доц.

Попович Р.Б.



**«ЗАТВЕРДЖУЮ»**  
 Професор з наукової роботи  
 Національного університету  
 «Львівська політехніка»,  
 професор

Чухрай Н.І.  
 12 2015 р.

АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи докторанта Клим Галини Іванівни  
 «Механізми наноструктурування внутрішнього вільного простору в склокерамічних  
 матеріалах електронної техніки», представленої на здобуття наукового ступеня доктора  
 технічних наук при виконанні держбюджетної науково-дослідної роботи ДБ/Еколог кафедри  
 екологічної безпеки та природоохоронної діяльності Національного університету  
 «Львівська політехніка»

Комісія у складі – начальника НДЧ, к.т.н., доцента Жук Л.В., завідувача відділу науково-організаційного супроводу наукових досліджень, к.т.н. Лазько Г.В., завідувача кафедри екологічної безпеки та природоохоронної діяльності, д.т.н., професора Петрушки І.М. та заступника начальника планово-фінансового відділу Чулой Т.М., цим актом підтверджують, що результати дисертаційної роботи докторанта Клим Г.І. за темою «Механізми наноструктурування внутрішнього вільного простору в склокерамічних матеріалах електронної техніки» використано при виконанні держбюджетної науково-дослідної роботи ДБ/Еколог «Розроблення вимірювальних засобів та нових методів оперативного контролю інтегральних параметрів забруднення водних середовищ», № держреєстрації 0114U004313.

У результаті теоретичних і практичних досліджень, виконаних докторантом Клим Г.І., розроблено теоретичні основи, методи та рекомендації, спрямовані на створення мікропроцесорних сенсорних систем з використанням наноструктурованих товстоплівкових сенсорів, зокрема:

– розроблено мікропроцесорну систему контролю параметрів довкілля з використанням двох наноструктурованих сенсорів температури та відносної вологості, яка дає змогу збирати, опрацьовувати, передавати, зберігати та аналізувати інформацію про стан середовища, прогнозувати його зміни; апаратне забезпечення системи контролю температури та відносної вологості реалізовано на сучасній елементній базі з модульною організацією, яке працює в реальному часі і дає змогу поповнювати базу даних про стан довкілля. Керування роботою всіх її вузлів виконує мікроконтролер CY8C29466-24PVXI фірми Cypress Semiconductor, який містить всі необхідні модулі та є перепрограмованою системою на кристалі; програмне забезпечення для мікроконтролера виконано в середовищі PSoC Designer 5.0 за допомогою мови програмування СІ;

– отримані результати дали змогу розробити науково-обґрунтовані рекомендації для прийняття рішень щодо запобігання негативним змінам стану середовища та дотримання вимог екологічної безпеки.

Голова комісії


Начальник НДЧ,  
к.т.н., доцент

  
Жук Л.В.

Завідувач відділу науково-організаційного  
супроводу наукових досліджень, к.т.н.

  
Лазько Г.В.

Завідувач кафедри екологічної безпеки та  
природоохоронної діяльності, д.т.н., професор

  
Петрушка І.М.

Заст. начальника планово-фінансового відділу

  
Чулой Т.М.