



# ВІСНИК

Прикарпатського національного університету  
імені Василя Стефаника

## Фізика. Функціональні матеріали



№ 3  
2014

Міністерство освіти і науки України

51

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет  
імені Василя Стефаника»

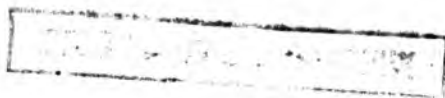
# ВІСНИК

Прикарпатського національного університету  
імені Василя Стефаника

**Серія: Фізика.  
Функціональні матеріали**

**Випуск 3**

Видається з 2011 р.



НБ ПНУС



794274

Івано-Франківськ  
2014

Засновник: ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Друкується за ухвалою Вченої ради ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» (протокол № 4 від 29 квітня 2014 р.)

**Редакційна колегія**

І. М. Будзуляк	д-р фіз.-мат. наук, проф. (голова колегії)
Б.К. Остафійчук	д-р фіз.-мат. наук, проф., член-кор. НАНУ
Г.О. Сіренко	д-р тех. наук, проф.
І.Ф. Миронюк	д-р хім. наук, с.н.с.
Д.М. Фреїк	д-р хім. наук, проф.
М.А. Рувінський	д-р фіз.-мат. наук, проф.
І.А. Климишин	д-р фіз.-мат. наук, проф.
С.П. Новосядлий	д-р тех. наук, проф.
І.Т. Когут	д-р тех. наук, проф.
І. І. Григорчак (Львів)	д-р тех. наук, с.н.с.
Д.В. Корбутяк (Київ)	д-р фіз.-мат. наук, проф.
П.І. Галій (Львів)	д-р фіз.-мат. наук, проф.
І.В. Гуцул (Чернівці)	д-р фіз.-мат. наук, проф.
Б.А. Лукіянець (Львів)	д-р фіз.-мат. наук, проф.
І.М. Гасюк	д-р фіз.-мат. наук, доц.
В.О. Кошубинський	д-р фіз.-мат. наук, доц.
Л.І. Никируй	канд. фіз.-мат. наук, доц.
Л.С. Яблонь	канд. фіз.-мат. наук, доц. (відповідальний секретар). e-mail: yablon_lyubov@ukr.net

**Адреса редакційної колегії:**

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»  
вул. Шевченка, 57, кімн. 012, Івано-Франківськ, 76025

**Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія: Фізика. Функціональні матеріали. 2014. Вип. 3. 153 с.**

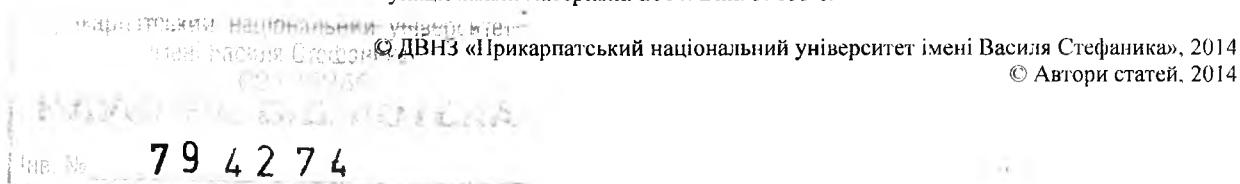
У віснику висвітлюються результати наукових досліджень з актуальних проблем фізики твердого тіла; фізики і хімії поверхні; фізики напівпровідників; наносистем, наноструктур, нанотехнологій; фізичного матеріалознавства; магнітної та електронної структури твердих тіл; матеріалів електронної техніки; методів фізичних досліджень; інформаційних технологій; історії і методики викладання фізики; астрофізики. Вісник розрахований на науковців, викладачів, аспірантів, студентів, учителів фізики.

**Newsletter of Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University. Physics. Functional materials. 2014. Issue 3. 153 p.**

The results of scientific researches of urgent problems of solid state physics; physics and chemistry of surfaces; physics of semiconductors; nanosystems, nanostructures, nanotechnology; physical materials; magnetic and electronic structure of solids; materials electronic devices; methods of physical research; information technology; history and methods of study physics; astrophysics discussed in almanac. The almanac is designed for the science officers, teachers, post-graduate students, students, teachers of physics.

Наукове видання зареєстроване Державною реєстраційною службою України. Свідectvo про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації: серія КВ № 19307-9107 Р від 19.07.2012 р.

ISSN 2311-8628. Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія: Фізика. Функціональні матеріали. 2014. Вип. 3. 153 с.



# Фізика твердого тіла

УДК 538.911:539.216:548.4

І.П. Яремій, Б.К. Остафійчук

## ДЕФЕКТИ СТРУКТУРИ ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ЙОННО-ІМПЛАНТОВАНИХ ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВОК ТА МОНОКРИСТАЛІВ ГРАНАТУ

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Показано, що в йонно-імплантованих приповерхневих шарах досліджуваних матеріалів формування дислокаційних петель за рахунок об'єднання точкових радіаційних дефектів відбувається тільки в площинах, паралельних до поверхні зразка. Для коректного аналізу вказаної системи дефектів в рамках статистичної динамічної теорії виведено функціональні залежності та обчислено значення структурно чутливих до дефектів  $X$ -променевих параметрів, в яких враховано ефекти анізотропії в орієнтації дислокаційних петель.

Отримано інформацію про структуру та характеристики дефектів в неімплантованих та імплантованих монокристалах та плівках, встановлено зв'язок між характеристиками дефектів та параметрами магнітної мікроструктури досліджуваних матеріалів. Показано, що стан вирощених на підкладках гадоліній-галієвого гранату плівок є повністю напруженим. У приповерхневих шарах при йонній імплантації утворюються, в основному, точкові дефекти та дислокаційні петлі з середніми розмірами 30 – 70 Å. Із збільшенням дози опромінення зростає концентрація і зменшується радіус дислокаційних петель, а приповерхневий йонно-імплантований шар у площині, паралельній до поверхні кристалу, є повністю напруженим, незважаючи на великі значення (до 3 %) відносної деформації у перпендикулярному до площини поверхні кристалу напрямі.

**Ключові слова:** монокристали, гадоліній-галієвий гранат, ферит-гранатові плівки, йонна імплантація, радіаційні дефекти, приповерхневий шар, профілі відносної деформації,  $X$ -променева дифрактометрія, мессбауерівська спектроскопія.

I.P. Yaremiy, B.K. Ostafiychuk

## DEFECTS IN THE STRUCTURE OF THE SUBSURFACE LAYERS OF ION-IMPLANTED EPITAXIAL FILMS AND SINGLE CRYSTALS OF GARNET

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

It was shown that the formation of dislocation loops by the point radiation defects association in the ion-implanted subsurface layers of the investigated materials occurs only in parallel to the sample surface planes. For correct analysis of the system of defects within the statistical dynamical theory the functional dependencies were derived and the values of structurally sensitive to defects  $X$ -ray parameters were calculated taking into account the effects of anisotropy in the orientation of dislocation loops.

The information about structure and characteristics of defects in unimplanted and implanted single crystals and films was obtained. The relationships between the characteristics of defects and the parameters of magnetic microstructure of the investigated materials were found. It was shown that the state of grown on gadolinium-gallium garnet substrates films is totally strained. Point defects and dislocation loops with an average size of 30 – 70 Å mainly formed in the subsurface layers during ion implantation. With radiation dose increasing the concentration of the dislocation loops increases and their radius decreases. The ion-implanted subsurface layer in the parallel to the crystal surface plane is totally strained, despite the large value (to 3%) of relative deformation in perpendicular to the crystal surface plane direction.

**Keywords:** GGG single crystals, garnet ferrite films, ion implantation, radiation defects, subsurface layer, straining profiles  $X$ -ray diffractometry, Mössbauer spectroscopy.

Вступ

Широке дослідження і практичне застосування монокристалів та епітаксійних плівок із структурою гранату, як матеріалів для функціональної електронної техніки, розпочалося у 80-х роках і було обумовлено їх високою радіаційною стійкістю. На даний час вони використовуються в якості

активного середовища для пристроїв НВЧ-техніки, як елементи твердотільних лазерів, магнітооптичні пристрої, сенсорні пристрої візуалізації та вимірювання магнітних полів, можуть використовуватися в якості матеріалів для систем енергонезалежної магнітної пам'яті. Останнім часом з'являються розробки, спрямовані на використання ферит-гранатових плівок (ФГП) у приладах нового покоління спінової наноелектроніки на надвисоких частотах. Монокристали гранатів, зокрема гадоліній-галієвого гранату (ГГГ) широко використовуються як матеріал оптоелектронної техніки (хвилеводи, люмінофори для світлодіодів), а також в якості підкладок для епітаксійних ферит-гранатових плівок.

Одним із ефективних методів впливу на приповерхневі шари монокристалів та плівок ферит-гранатів є йонна імплантація. Особливістю йонної імплантації легкими йонами є можливість одержання різного ступеня деформації приповерхневих шарів при незначному руйнуванні структури матриці. Тому, дослідження процесів, які відбуваються в приповерхневих шарах монокристалічних матеріалів при йонній імплантації є необхідним для цілеспрямованої зміни їх властивостей.

Відразу після генерації точкові радіаційні дефекти мігрують, анігалюють та утворюють комплекси, однак, публікації про складні структурні дефекти в імплантованих легкими йонами приповерхневих шарах матеріалів зі структурою гранату відсутні. Тим не менше, структурні неоднорідності, зумовлені як ростовими так і радіаційно спричиненими дефектами, мають суттєвий вплив на властивості матеріалів. Також вони приводять до виникнення механічних напруг, які впливають як на структуру приповерхневих шарів, так і плівок в цілому, приводячи до зміни симетрії кристалічної ґратки, пониження енергії дефектоутворення та зміни магнітних і оптичних властивостей матеріалів. Крім того, наявність ростових та наведених йонною імплантацією механічних напруг сприяє процесам старіння, що призводить до зміни робочих параметрів елементів пристроїв у процесі експлуатації. Тому, вивчення змін у структурі монокристалів та плівок ферит-гранатів після їх модифікації та з часом, визначення кількісних характеристик радіаційних дефектів та встановлення механізмів їх релаксації має як практичне, так і наукове значення, і є необхідною передумовою отримання матеріалів із визначеними стабільними фізичними властивостями.

Для коректного опису параметрів дефектної підсистеми кристалів необхідно використовувати високоточні та інформативні методи її дослідження. Одним з таких методів є високороздільна  $X$ -променева дифрактометрія. Найбільш адекватний опис процесів розсіяння  $X$ -променів у монокристалах можливий засобами узагальненої динамічної теорії дифракції, за допомогою якої можна проводити аналіз як когерентної, так і дифузної складових розсіяння  $X$ -променів, визначити типи переважаючих структурних дефектів, їх концентрацію та розміри. Незважаючи на значну кількість праць по дослідженню монокристалів та плівок із структурою гранату, вказані підходи практично не використовувалися для аналізу приповерхневих шарів даних матеріалів після модифікації їх імплантацією легкими йонами. Завдяки значній структурній досконалості монокристалів ГГГ та вирощених на них епітаксійних плівок дані матеріали є зручними модельними зразками із складним базисом для дослідження впливу структурних дефектів в об'ємі та приповерхневих шарах на дифракцію  $X$ -хвиль, та для розробки нових методів  $X$ -хвильової діагностики. При цьому для коректного аналізу виникає необхідність врахування у вище вказаній теорії можливих ефектів анізотропії у розміщенні структурних дефектів.

Таким чином, дослідження дефектної структури монокристалів ГГГ та вирощених на них ФГП, а також вплив на їх структуру і властивості йонної імплантації легких та середніх йонів, є перспективною і актуальною задачею.

## І. Об'єкти та методи дослідження

Монокристали ГГГ були вирощені методом Чохральського. Після різання та подальшої обробки за допомогою механічного шліфування, механічного, хіміко-механічного та хімічного полірування, які забезпечили 14 клас шорсткості поверхні, вони мали вигляд пластин з площиною зрізу (111). Йонна імплантація проводилася на імплантаторі МРВ-202 фірми "Balzers" в режимі, що виключає каналювання.

$X$ -променеві структурні дослідження проводилися методами дво- та трикристальної дифрактометрії на установках ДРОН-3 (монокроматор ГГГ чи двокристальний монокроматор  $Ge$  (у взаємно дисперсійних положеннях)) та високороздільному трикристальному дифрактометрі PANanalytical X'Pert PRO MRD XL (двокристальний монокроматор  $Ge$  (220) з прорізом) у бездисперсійній схемі з використанням  $CuK_{\alpha 1}$  випромінювання.

Для визначення параметрів дефектів в неімплантованих та імплантованих монокристалах та плівках на різних етапах досліджень проводилося моделювання дифракції  $X$ -променів в неідеальних кристалах засобами кінематичної теорії розсіяння  $X$ -променів, динамічних теорій, які ґрунтуються на рівняннях Такаґі та засобами статистичної динамічної теорії розсіяння  $X$ -променів, яка дає можливість враховувати наявність у структурі конкретних типів дефектів та не накладає обмеження на розмір дефекта. Для цього, використовуючи мови програмування Fortran та C++, було розроблено відповідне програмне забезпечення, яке дало можливість моделювати теоретичні криві дифракційного відбивання (КДВ) при даних параметрах дефектів, а також, використовуючи комплекс методів мінімізації, проводити наближення експериментальних КДВ теоретичними. Для моделювання дифракції  $X$ -хвиль в йонно-імплантованому шарі неоднорідний приповерхневий шар розділявся на підшари, в кожному з яких дефекти вважалися розподіленими однорідно, параметри дефектів, деформація та ступінь аморфізації – сталими.

Ефективним і неруйнівним методом аналізу магнітної мікроструктури приповерхневих шарів ФГП є метод конверсійної електронної мессбауерівської спектроскопії. Він дозволяє провести аналіз зумовлених локальним оточенням надтонких взаємодій на ядрах  $Fe^{57}$ , причому інформація отримується із співрозмірного з глибиною пошкоджень внаслідок йонної імплантації приповерхневого шару. Спектри комбінаційної електронної мессбауерівської спектроскопії (КЕМС) отримувалися при кімнатній температурі з використанням джерела  $\gamma$ -квантів  $Co^{57}$  в хромовій матриці за допомогою  $\gamma$ -резонансного спектрометра ЯГРС-4М. Калібровка спектрів проводилась відносно  $\alpha$ - $Fe^{57}$ .

Відладка методик визначення структурних та магнітних характеристик за даними  $X$ -променевої дифрактометрії та мессбауерівської спектроскопії проводилась на полікристалічних феритових матеріалах із структурою гранату та шпінелі.

Аналіз морфології та магнітної мікроструктури поверхні плівок здійснювався скануючим зондовим мікроскопом NanoScope IIIa Dimension 3000.

## II. Результати дослідження та їх обговорення

Зважаючи на те, що якість підкладок є одним із визначальних факторів якості вирощених на них методом рідкофазної епітаксії плівок, було проведено дослідження пластин монокристалів ГГ (товщиною 0,5 мм з орієнтацією (111)), на яких вирощувалися досліджувані в роботі плівки.

На основі аналізу отриманих в режимах  $\omega/2\theta$  сканування по трикристальній схемі та  $\omega$  сканування по дво- та трикристальній схемі КДВ від неімплантованих монокристалів ГГ засобами статистичної динамічної теорії дифракції  $X$ -променів встановлено, що основними типами ростових дефектів є точкові дефекти, а також малі (50 Å) і великі (6000 Å) дислокаційні петлі. При цьому малі дислокаційні петлі найбільше впливають на далекі від головного брегівського піка частини КДВ, а великі – в області головного брегівського піка. Співпадання теоретичних та експериментальних КДВ, отриманих різними методами сканування та від різних рефлексів підтверджує достовірність отриманих результатів.

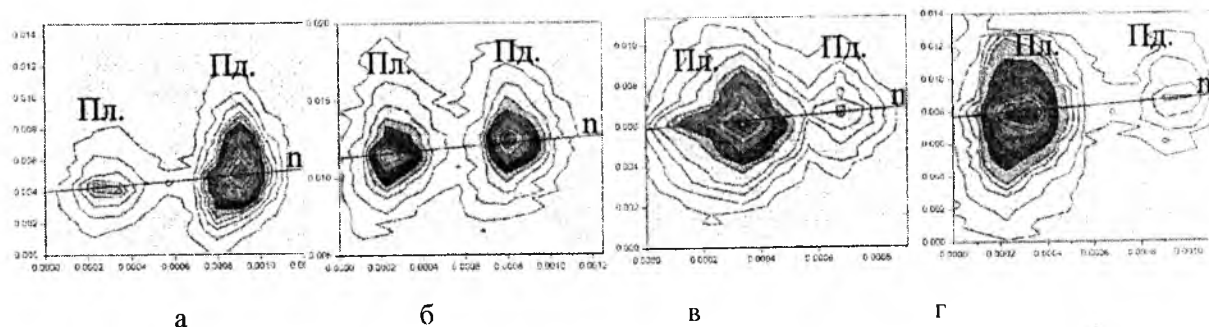


Рис. 1. Картобернений простір (КОП) плівок ЗГП поблизу вузла (880): а – товщина плівки  $h = 0,49$  мкм; б – 0,95; в – 2,9 мкм; г – 5,11 мкм. Лінія  $n$  – нормаль до поверхні плівки.

Особливості структури плівок залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) в залежності від їх товщини, а також вплив ростових напруг на їх доменну структуру вивчалися методами  $X$ -променевої дифрактометрії та атомно- і магнітносилової мікроскопії. Для встановлення ступеня релаксації ґратки ФГП було отримано карти оберненого простору поблизу вузла (880) (для досліджуваних гетероструктур це є

асиметричний рефлекс, який містить інформацію про зміни міжплощинної відстані як по нормалі до площини плівки, так і в латеральному напрямку). КОП плівок ЗІГ різної товщини представлені на рис. 1, з якого видно, що плівки товщиною 0,49 мкм, 0,95 мкм та 5,11 мкм є повністю напруженими (зображення вузлів оберненої ґратки на КОП розміщені вздовж напрямку нормалі  $n$  до поверхні плівки), а в плівці товщиною 2,9 мкм спостерігається часткова релаксація. Вказана відмінність даної плівки приводить до суттєвої різниці в зображеннях магнітосилової мікроскопії (МСМ-зображеннях) (рис. 2). Так, якщо для всіх інших досліджуваних плівок доменна структура характеризується широкими полосами, які є ознакою відхилення кута вектора намагніченості в доменах від нормалі до поверхні зразка, то в плівці ЗІГ товщиною 2,9 мкм спостерігаємо типову доменну структуру (рис. 2 б), характерну для плівок з переважаючою одновісною магнітною анізотропією, при якій вектор намагніченості напрямлений по нормалі до поверхні плівки.

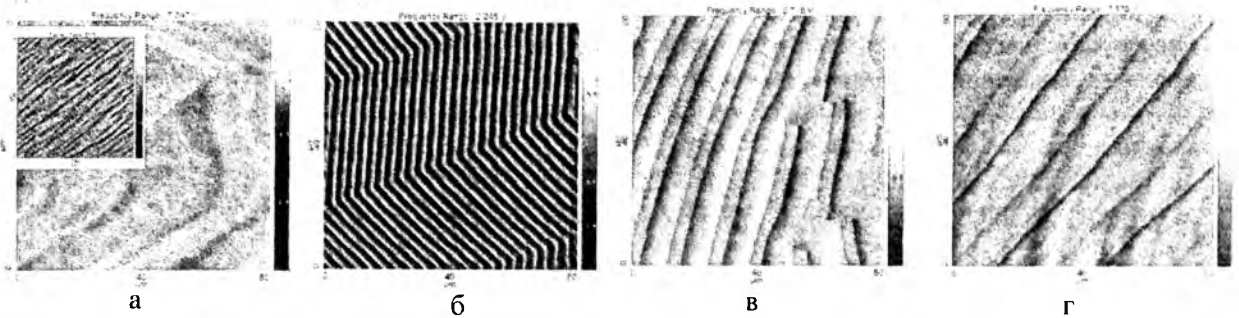


Рис. 2. МСМ-зображення плівок ЗІГ різної товщини:  
а – 0,49 мкм, б – 2,9 мкм, в – 10,3 мкм, г – 24 мкм

Для зменшення різниці в сталих ґратки плівки і підкладки, а також керування величиною намагніченості, проводять заміщення частини йонів  $Y^{3+}$  йонами  $La^{3+}$ , а  $Fe^{3+}$  – йонами  $Ga^{3+}$ . Встановлено, що в інтервалі заміщень 0-0,2  $La$  та 0-0,8  $Ga$  на формульну одиницю всі плівки товщинами 0,5-5,5 мкм є в повністю напруженому стані. За результатами месбауерівської конверсійної електронної спектроскопії в плівках складу  $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,545}Ga_{0,455}O_{12}$  та  $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,2}Ga_{0,8}O_{12}$  вектор намагніченості лежить в площині плівки (рис. 3, а), що проявилось в практичній тотожності зображень атомно-силової мікроскопії (АСМ) та МСМ.

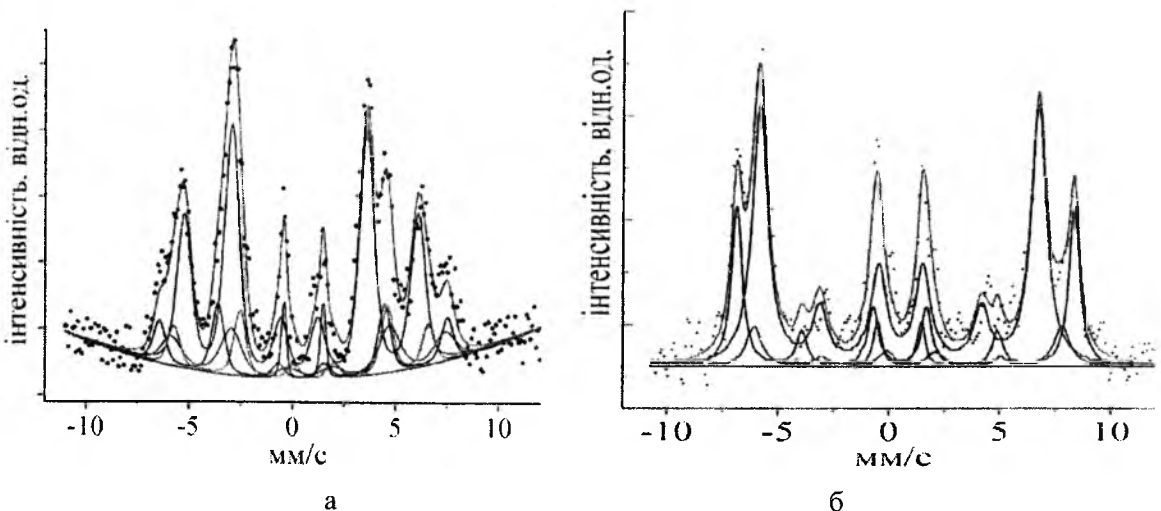


Рис. 3. Експериментальні месбауерівські спектри  $LaGa$ -заміщених – а,  $Bi$ -заміщених – б ферит-гранатових плівок (точки) та виділені при апроксимації їх компоненти (суцільні лінії)

$Bi$ -заміщені ФП використовуються в магнітооптиці у зв'язку із характерним для них сильним ефектом Фарадея. Оскільки магнітооптичний йон  $Bi^{3+}$  має великий йонний радіус, то разом з ним вводять елементи з малими йонними радіусами. Плівки номінального складу  $(YSmBiCa)_3(FeSi)_5O_{12}$  та  $(YSmBiCa)_3(FeGeSi)_5O_{12}$ , товщинами 0,5-3 мкм, як і у попередніх випадках, теж знаходяться у

повністю напруженому стані, хоча різниця в сталих ґратки деяких із них досягала 0,040 Å (більше 0,3 % сталої ґратки підкладки). За даними КЕМС (рис. 3, б) вектор намагніченості нахилений на кут  $\approx 32^\circ$  від нормалі до площини плівки і його напрям залежить від складу плівки. Доменні смуги мають ширину  $\approx 40$  Å, а їх характерний вигляд підтверджує наявність горизонтальної складової намагніченості в плівках. Перепад висот на АСМ-зображеннях складає  $\approx 2,8$  Å.

На основі аналізу КДВ, отриманих методами дво- та трьохкристальної дифрактометрії (ДКД та ТКД), а також КОП та результатів моделювання дифракції X-променів у йонно-імплантованих монокристалічних матеріалах із структурою гранату засобами статистичної динамічної теорії встановлено, що об'єднання радіаційно індукованих точкових дефектів у дислокаційні петлі відбувається не в усіх еквівалентних кристалографічних площинах. В монокристалах ГТГ з площиною зрізу (111) та плівках, вирощених на них, формування дислокаційних петель за рахунок об'єднання точкових радіаційних дефектів відбувається тільки в площинах, паралельних до поверхні зразка. Для коректного аналізу імплантованих приповерхневих шарів це необхідно враховувати у теоретичних підходах X-променевої дифрактометрії, що стало причиною пошуку для структурно чутливих до дефектів параметрів відповідних функціональних залежностей, які враховуватимуть характеристики дефектів та відхилення падаючого променя від точної умови Вульфа-Брега.

Для врахування анізотропії в орієнтації дислокаційних петель було обчислено коефіцієнт  $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$ , що входить в формулу статичного фактора Дебая-Валлера та містить в собі інформацію про взаємну просторову орієнтацію вектора Бюргерса петлі  $\vec{b}$  та вектора оберненої ґратки  $\vec{H}$  [1]. У припущенні про однакову ймовірність формування призматичних дислокаційних петель у всіх кристалографічних площинах  $\eta \approx 0,5$ , однак для конкретного відбивання та конкретного напрямку вектора Бюргерса петлі значення  $\eta$  значно відрізняються від 0,5. Зокрема, якщо в кристалі наявні дислокаційні петлі з векторами Бюргерса паралельними до напрямку [111], то у випадку відбивання з вектором дифракції, паралельним до напрямку [111] (симетричне відбивання для типових ФГП), величина коефіцієнта  $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0) = 1,028$ , а при відбиванні з вектором дифракції паралельним до напрямку [110] (один із найінтенсивніших асиметричних доступних для зйомки в геометрії Брега рефлексів), величина коефіцієнта  $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0) = 0,768$ . Коли ж  $\vec{b} \perp \vec{H}$ , величина коефіцієнта  $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$  є значно меншою 0,5 і для відбивання з вектором дифракції, паралельним до напрямку [110], є рівною 0,188.

Вираз для коефіцієнта поглинання внаслідок дифузного розсіяння (коефіцієнта екстинкції)  $\mu_{\text{дк}}(\Delta\theta)$  вперше записано в [2] та незалежно в [3]. Пізніше авторами [4] було враховано відхилення падаючого променя від точної умови Вульфа-Брега, різний характер дифузного розсіяння в області Хуаня і Стокса-Вільсона та комплексний характер переданого при дифузному розсіянні імпульсу  $\vec{q} = \vec{k} + i\mu\vec{n}$ , де  $\vec{k}$  – відхилення хвильового вектора від вузла оберненої ґратки,  $\vec{n}$  – внутрішня нормаль до вхідної поверхні кристала,  $\mu$  – інтерференційний коефіцієнт поглинання.

Для врахування ефектів анізотропії полів зміщень призматичних дислокаційних петель при обчисленні коефіцієнта екстинкції функцію  $F^H(\vec{q})$ , яка описує поведінку дифузного розсіяння в області Хуаня, було записано в наступному вигляді:

$$F_i^H(\vec{q}) = \left( \frac{\pi b R_0^2}{V_c} \right)^2 \left[ \left[ 2(\vec{H}^0 \vec{b}^0) \frac{(\vec{b}^0 \vec{q})}{|\vec{q}|} + \frac{\nu}{1-\nu} \frac{(\vec{H}^0 \vec{q})}{|\vec{q}|} - \frac{1}{1-\nu} \frac{(\vec{H}^0 \vec{q})(\vec{b}^0 \vec{q})^2}{|\vec{q}|^2} \right]^2 \frac{1}{|\vec{q}|^2} \right] \quad (2)$$

Функцію  $F^H(\vec{q})$  слід проінтегрувати по сфері Евальда поблизу вузла оберненої ґратки. Вираз (2) є дуже громіздким і складним до використання, тому було здійснено ряд математичних перетворень, в результаті чого отримали функціональну залежність:

$$F_i^H(\vec{q}) = \left( \frac{\pi b R_0^2}{V_c} \right)^2 \{g_1 + g_2 + g_3 + g_4 g_5\} \frac{1}{p_3^2}, \quad (3)$$



$$\text{де } g_1 = 4(\vec{H}^0 \vec{b}^0)^2 p_1, \quad g_2 = \frac{\nu^2}{(1-\nu)^2} p_2, \quad g_3 = \frac{p_1 p_2}{(1-\nu)^2 p_3} \left( \frac{p_1}{p_3} - 2\nu \right), \quad g_4 = \frac{4}{1-\nu} (\vec{H}^0 \vec{b}^0) \left( \nu - \frac{p_1}{p_3} \right),$$

$$g_5 = \left( (\vec{b}^0 \vec{k}') + (\vec{b}^0 \vec{k}_0) \right) \left( (\vec{H}^0 \vec{k}') + (\vec{H}^0 \vec{k}_0) \right) + \mu^2 (\vec{b}^0 \vec{n}) (\vec{H}^0 \vec{n}),$$

$$p_1 = (\vec{b}^0 \vec{q})^2 = \left( (\vec{b}^0 \vec{k}') + (\vec{b}^0 \vec{k}_0) \right)^2 + \mu^2 (\vec{b}^0 \vec{n})^2, \quad p_2 = (\vec{H}^0 \vec{q})^2 = \left( (\vec{H}^0 \vec{k}') + (\vec{H}^0 \vec{k}_0) \right)^2 + \mu^2 (\vec{H}^0 \vec{n})^2,$$

$$p_3 = |\vec{q}|^2 = k_0^2 + k'^2 + \mu^2.$$

Для спрощення розрахунків у матеріалах із структурою гранату, що містять дислокаційні петлі з векторами Бюргерса в напрямку [111], виведено наближені функціональні залежності коефіцієнта екстинкції, обчисленого з врахуванням ефектів анізотропії, від таких параметрів, як кутове відхилення падаючого променя від точного положення Брега  $\Delta\theta$ , радіуса  $R$  та концентрації  $c$  дислокаційних петель.

Для демонстрації впливу ефектів анізотропії в орієнтації дислокаційних петель на вигляд кривих гойдання засобами статистичної динамічної теорії розсіяння X-променів було розраховано КДВ для випадків порушеного шару у вигляді сходинки (аналог плівки і підкладки) та типового профілю деформації у вигляді асиметричної гаусіани (концентрація дефектів у приповерхневому порушеному шарі задавалася пропорційною профілю дефектів). У випадку монокристала ПГГ з площиною зрізу (111), коли в порушеному шарі є тільки дислокаційні петлі радіусом 50 Å і концентрацією  $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  з вектором Бюргерса, паралельним до напрямку (111), для відбивання (444), при якому фактор Дебая-Валлера майже рівний одиниці, інтенсивність дифузного фону може відрізнитися майже на порядок (рис. 4).

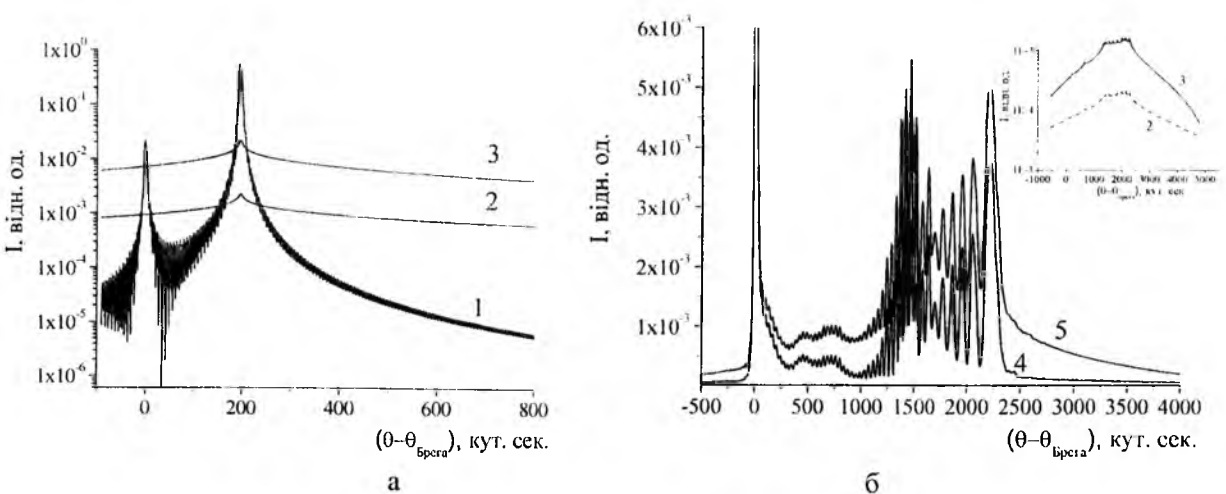


Рис. 4. Теоретичні КДВ (444): 1 – когерентна складова, 2, 4 – дифузна складова та сумарна КДВ, розраховані без врахування ефектів анізотропії (з використанням усереднення по всіх імовірних напрямках вектора Бюргерса призматичних дислокаційних петель), 3, 5 – відповідно дифузна складова та сумарна КДВ, розраховані з врахуванням ефектів анізотропії (для петель з вектором Бюргерса у напрямку [111])

За результатами моделювання КДВ для різних відбивань, радіусів, концентрацій та орієнтацій дефектів встановлено, що при дозах імплантації, для яких профіль деформації можна вважати пропорційним розподілу радіаційних дефектів, на інтенсивність КДВ величина коефіцієнта екстинкції найбільш відчутно впливає за межами додаткової осциляційної структури, а величина статичного фактора Дебая-Валлера – в межах останніх осциляцій додаткової осциляційної структур, які відповідають максимальній деформації. При цьому різниця інтенсивностей КДВ, розрахованих з різних модельних уявлень про орієнтацію дислокаційних петель, суттєво переважає експериментальну похибку і чітко фіксується засобами високороздільної X-променевої дифрактометрії.

В рамках комбінованого підходу до діагностики дефектів запропоновано та апробовано

методику для визначення характеристик дефектів у йонно-імплантованих приповерхневих шарах кристалів, згідно якої: профілі деформації визначаються із рефлексів для яких  $E$  та  $\mu_{ds}$  мінімальні; уточнення параметрів дефектів проводиться шляхом одночасної обробки експериментальних КДВ від ряду симетричних та асиметричних рефлексів; перевіряється однозначність визначення профілів деформації та параметрів дефектів.

Йонна імплантація монокристалів ГГГ проводилася з енергією 100 кеВ у діапазоні доз  $1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Наявність імплантованого шару в пластинках монокристалів проявляється на КДВ у вигляді малоінтенсивних осциляцій від розсіяних на приповерхневому деформованому шарі  $X$ -променів.

Для одержання інформації про напружений стан деформованого шару проводилося вимірювання карт оберненого простору поблизу вузла (880). Встановлено, що, незважаючи на значну зміну міжплощинної відстані в перпендикулярному до площини пластини напрямі (до 2,6 %), міжплощинна відстань вздовж площини імплантованого шару залишається незмінною, тобто стан йонно-імплантованих шарів монокристалів ГГГ у площині пластини є повністю напруженим. Деформація приповерхневих йонно-імплантованих шарів монокристалів ГГГ із площиною зрізу (111) приводить до трансформації кристалічної ґратки із кубічної в ромбоєдричну, що підтверджується результатами математичної обробки КДВ, отриманими в різних режимах сканування засобами ДКД та ТКД.

Для визначення профілів деформації використовувалася спеціально складена на мові С++ програма, яка дозволяє проводити одночасну обробку всіх експериментальних КДВ від даного зразка, тобто моделювати дифракцію  $X$ -променів у кристалі одночасно для декількох відбивань.

Профіль відносної деформації у приповерхневих шарах монокристалів ГГГ, імплантованих йонами  $He^+$  [5], задавався у вигляді суми асиметричної та спадної гаусіан. Причому, при розрахунку профілів враховувалося те, що при низьких дозах опромінення профілі відносної деформації пропорційні відповідним профілям радіаційних дефектів, які, у свою чергу, можна представити сумою двох складових: перша з них є результатом ядерних енергетичних втрат (описується асиметричною гаусіаною), а друга – електронних енергетичних втрат (описується спадною гаусіаною).

Залежність величини відносної максимальної деформації від дози імплантації має лінійний характер (вставка на рис. 5, а), а при дозах опромінення вищих  $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  лінійність порушується, що вказує на початок перекриття каскадів зміщених атомів. Товщина порушеного шару в монокристалах ГГГ із збільшенням величини дози зростає від 5600 Å до 6000 Å, а положення максимальної деформації зміщується до поверхні зразка. Незважаючи на зміни фактично всіх параметрів, профілі

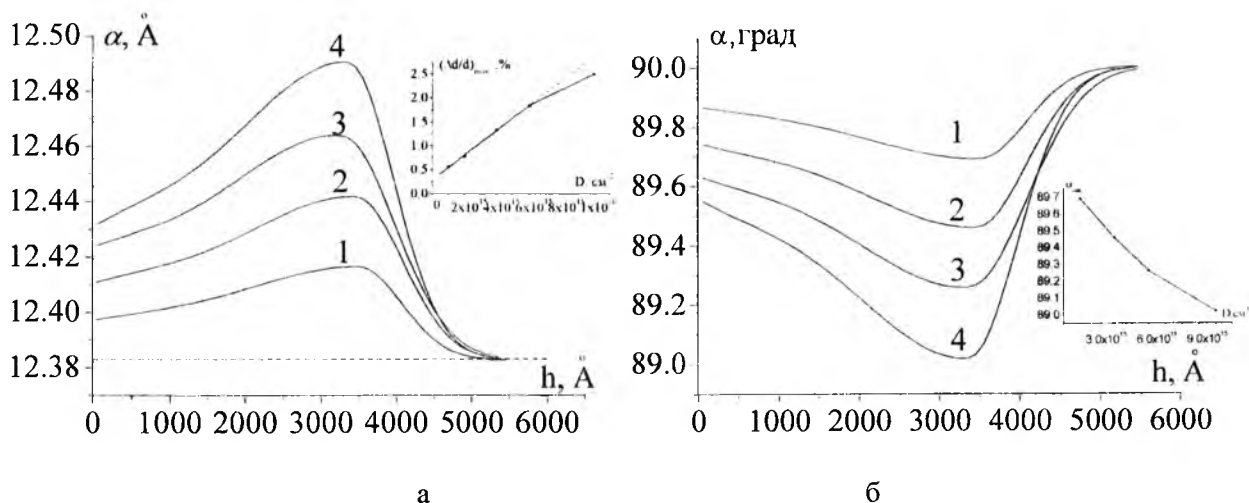


Рис. 5. Зміна сталої ґратки  $\alpha_p$  в приповерхневому шарі монокристалів ГГГ імплантованому йонами  $He^+$  ( $E = 100 \text{ кеВ}$ ,  $D = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} - 1$ ,  $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} - 2$ ,  $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} - 3$ ,  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} - 4$ ) – (а). На вставці – дозова залежність максимальної відносної деформації. Зміна кута  $\alpha$  при вершині ромбоєдра з глибиною – (б). На вставці – залежність значення кута при вершині ромбоєдра в максимально деформованому шарі від дози опромінення йонами гелію

відносної деформації у всьому досліджуваному інтервалі доз є однотипними.

За обчисленими профілями відносної деформації, врахувавши повністю напружений стан йонно-імплантованого шару, розраховувалися профілі ромбоєдрично деформованих сталих ґраток  $a_p$  та значень кута  $\alpha$  при вершині ромбоєдра (рис. 5). Із ростом дози опромінення у максимально деформованому шарі стала ґратки  $a_p$  зростає, а кут  $\alpha$  при вершині ромбоєдра зменшується, тобто ґратка за рахунок радіаційних дефектів витягується вздовж нормалі до площини зрізу. Варто зауважити, що хоча зміна міжплощинної відстані в перпендикулярному до площини зрізу зразка напрямку досягає  $\approx 2,6\%$  (див. вставку на рис. 5, а), зміна сталої ґратки майже в 3 рази менша. Цей факт, очевидно, сприяє тому, що ґратка в порушеному шарі деформується, змінює сингонію, але не руйнується.

Наявність дефектів в йонно-імплантованому шарі приводить також до вигину пластин монокристалів ГГ. Визначений за допомогою вимірювання кутової відстані між відбиваннями  $X$ -променів для довжин хвиль  $K_{\alpha 1}$  і  $K_{\alpha 2}$  радіус кривизни пластин монокристалів рівний 43 м для  $D = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  та 34 м для  $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Розраховані за значеннями радіусів кривизни пластин монокристалів ГГ величини механічних напруг в йонно-імплантованому шарі із збільшенням дози опромінення зростають від  $1,0 \cdot 10^9 \text{ Па}$  до  $1,3 \cdot 10^9 \text{ Па}$ , відповідно.

При моделюванні теоретичних КДВ від монокристалів із порушенням приповерхневим шаром враховувалися також дефекти неімплантованої частини монокристалів. Складні дефекти в йонно-імплантованому шарі моделювалися дислокаційними петлями, радіус та концентрація яких вважалися пропорційними відповідним профілям дефектів, обчисленим за допомогою програми SRIM. Тому для отримання однозначної інформації про дефекти, моделювання дифракції  $X$ -променів проводилося одночасно для відбивань (444), (888) і (880). Для відбивань (888) значення статичного фактора  $E$  в порівнянні з відбиваннями (444) є меншими на  $\sim 20\%$ , що проявляється у зниженні інтенсивності когерентної та зростанні інтенсивності дифузної складових, і призводить до підвищення точності визначення параметрів дефектної підсистеми. При обчисленні теоретичних КДВ для відбивань (880) в значній мірі буде проявлятися вплив описаної в попередньому розділі анізотропії в розміщенні дефектів, що також буде сприяти однозначній інтерпретації  $X$ -променевої дифракційних даних. Розраховані з експериментальних КДВ параметри дислокаційних петель при різних дозах опромінення представлено на рис. 6. Із збільшенням дози опромінення радіус дислокаційних петель зменшується, а їх концентрація зростає.

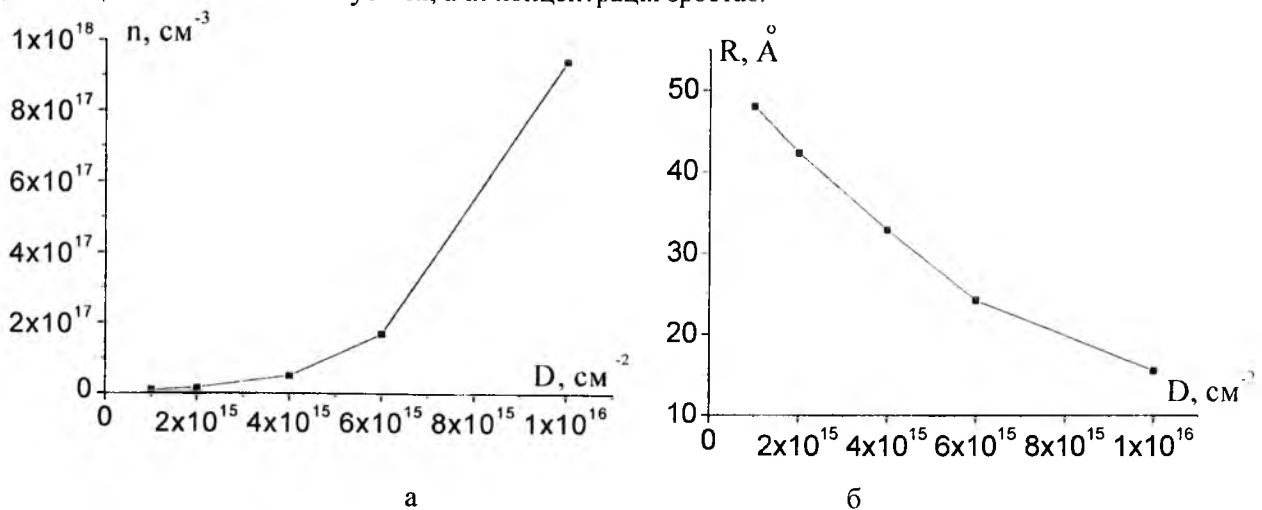


Рис. 6. Залежність концентрації (а) та радіуса дислокаційних петель (б) у максимально деформованому шарі монокристалів ГГ, імплантованих йонами  $He^+$  ( $E = 100 \text{ кеВ}$ ), від величини дози йонної імплантації

Приклад КДВ, які відповідають параметрам дефектів при найкращому наближенні теоретичної КДВ до експериментальної для відбивання (444), представлено на рис. 7.

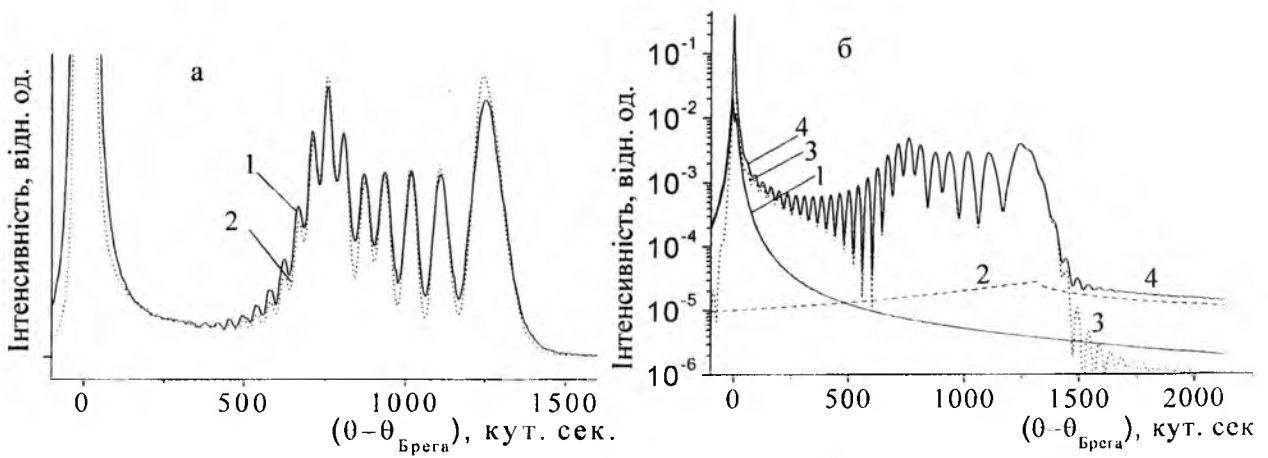


Рис. 7. КДВ (444) від монокрystala ГГГ, імплантованого йонами  $He^+$  з енергією 100 кеВ і дозою  $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ : а – експериментальна (1) та теоретична із урахуванням апаратного уширення (2); б – теоретична КДВ без врахування апаратного уширення (4) та її складові: когерентна (3) та дифузна від недеформованої частини монокрystala (1) і деформованого шару (2)

Згідно моделювання процесу йонної імплантації за допомогою програми SRIM встановлено, що 95 % енергетичних втрат складають електронні ( $27,7 \text{ eV/\AA}$ ), а ядерні –  $\approx 5\%$  ( $0,5 \text{ eV/\AA}$ ). При цьому 65 % вторинних каскадів атомних зміщень складається з одного атома матриці (пара Френкеля), 16 % – із двох атомів, 6 % – із трьох. Близько 1,5 % каскадів містять більше 20 вибитих атомів матриці. Саме ці великі розупорядковані зони стають центрами виникнення дислокаційних петель. Із набором дози опромінення кількість вказаних центрів зростає, а розмір утворених із них дислокаційних петель зменшується за рахунок зростання кількості можливих стоків для одиничних дефектів.

З часом параметри деформованого шару монокрystalів ГГГ зазнають змін: замість очікуваного монотонного спадання з часом величина максимальної деформації спочатку протягом деякого часу зростала, і тільки потім почала зменшуватися. Тому процес перебудови структури приповерхневого порушеного шару можна розділити на два етапи: I етап – максимальна деформація в порушеному шарі зростала (до 38 місяців для доз  $\leq 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ), II етап – максимальна деформація в порушеному шарі спадала (після 38 місяців). Для дози опромінення  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  I етап продовжувався більше 50 місяців. На першому етапі старіння товщина порушеного шару та відстань від поверхні до максимально деформованого шару зменшуються ( $\approx 3,5\%$ ), на II етапі – незначно зростають.

При розрахунках вважалося, що з часом змінюються тільки розміри дефектів, а концентрація для кожної окремої дози імплантованих йонів  $He^+$  залишається сталою, що є оправдано при кімнатних температурах. Середні радіуси дислокаційних петель у максимально деформованому шарі для різних значень доз опромінення представлено на рис. 8. Виходячи з результатів X-променевого аналізу,

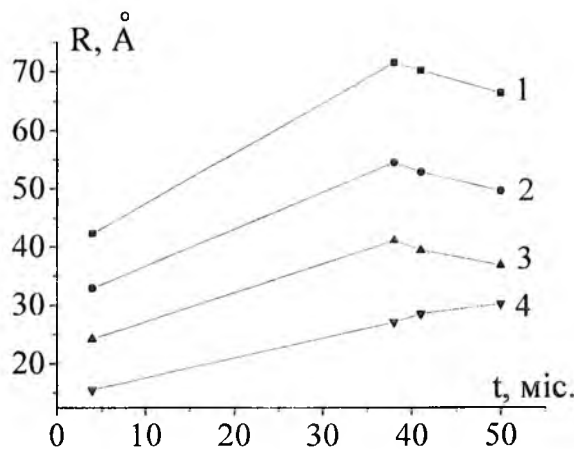


Рис. 8. Зміна з часом радіусів дислокаційних петель у максимально деформованому шарі монокрystalів ГГГ для різних величин доз імплантації йонами  $He^+$  (1 –  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , 2 –  $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , 3 –  $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , 4 –  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ )

спостерігається кореляція в зміні з часом величини радіуса дислокаційних петель у максимально деформованому шарі монокристалів ГГГ та величини максимальної відносної деформації.

Вказані зміни у порушеному імплантацією приповерхневому шарі монокристалів ГГГ можна пояснити наступним чином: одразу ж після виникнення радіаційні дефекти мігрують, анігілюють, утворюють різні скупчення або залишаються одиничними і стійкими. Скупчення міжвузельних атомів утворюють дислокаційні петлі міжвузельного типу, а скупчення вакансій – дислокаційні петлі вакансійного типу або вакансійні пори. Так як енергія міграції міжвузельних атомів менша за енергію міграції вакансій, то утворений в каскаді міжвузельний атом може мігрувати на більшу відстань від місця свого утворення, ніж вакансія.

На I-му етапі старіння у монокристалах ГГГ притік міжвузельних атомів у область максимально деформованого шару переважає над процесом їх анігіляції шляхом приєднання до дислокаційних петель, результатом чого є зростання величини відносної максимальної деформації та зсування положення максимальної деформації до поверхні монокристалів.

На II-му етапі домінуючим є процес анігіляції точкових дефектів, що призводить до зменшення максимальної деформації. При цьому вакансії анігілюють як на міжвузельних атомах, так і на дислокаційних петлях міжвузельного типу, а положення максимальної деформації при цьому зміщується вглиб кристалу.

Імплантація ФГП номінального складу  $(YSmCaBi)_3(FeSi)_5O_{12}$  та монокристалів ГГГ проводилася йонами  $B^+$  в діапазоні енергій  $E=60-150$  кеВ та дозою  $D = 1 \cdot 10^{14} \text{см}^{-2}$ . Особливістю експериментальних КДВ від імпантованих у зазначеному режимі кристалів є мала кутова довжина додаткової осциляційної структури, що приводить до пониження однозначності визначення профілів деформації і вимагає одночасного аналізу багатьох асиметричних відбивань. КОП біля вузла (880) імпантованого йонами бору з енергією 150 кеВ монокристалу ГГГ представлена на рис. 9, з якого можна зробити висновок, що при низькодозовій імплантації порушений шар знаходиться в повністю напруженому стані.

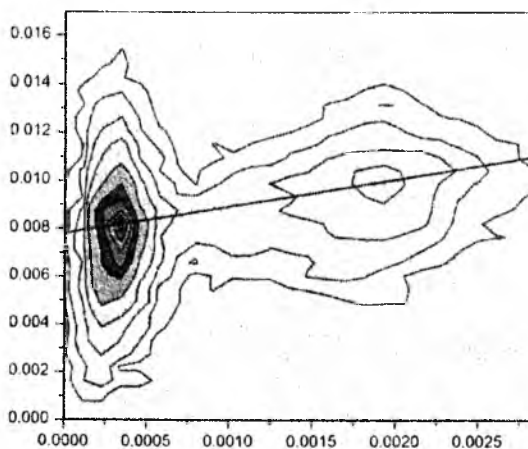


Рис. 9. КОП монокристалу ГГГ поблизу вузла (880). Імплантація йонами  $B^+$  з  $E = 150$  кеВ (4),  $D = 1 \cdot 10^{14} \text{см}^{-2}$

Як і при імплантації йонами  $He^+$ , при визначенні профілів деформації монокристалів імпантованих йонами  $B^+$ , використовувалася модель, яка передбачає дефектоутворення як за рахунок ядерних, так і за рахунок електронних енергетичних втрат. Обчислені профілі відносної деформації для всіх розглянутих енергій імплантації зразків є монотонно-спадними, а максимум деформації припадає на приповерхневий шар. Таким чином, визначальну роль у створенні деформації в йонно-імпантованому шарі відіграє складова профілю, пов'язана з електронними енергетичними втратами. Із ростом енергії імплантації, за рахунок збільшення проективного пробігу йонів-імпантантів, профілі зміщуються в глибину кристалу.

Для вивчення можливостей керування розподілом радіаційних дефектів у йонно-імпантованому шарі було проведено дослідження впливу на кристалічну структуру ФГП номінального складу  $(YSmCaBi)_3(FeSi)_5O_{12}$  двократної імплантації. Для дослідження було вибрано режими  $E=150$  кеВ,  $D=1 \cdot 10^{14} \text{см}^{-2}$  +  $E=60$  кеВ,  $D=7 \cdot 10^{13} \text{см}^{-2}$  та  $E=60$  кеВ,  $D=1 \cdot 10^{14} \text{см}^{-2}$  +  $E=150$  кеВ,  $D=7 \cdot 10^{13} \text{см}^{-2}$ , при яких максимуми профілів дефектів змодельованих за допомогою програми SRIM, є зміщеними один відносно одного по глибині. При виборі режиму повторної імплантації було взято до уваги, що

структура вже частково зруйнована первинною імплантацією і доза опромінення повторної імплантації повинна бути дещо меншою.

Профілі відносної деформації ферит-гранатових плівок модифікованих йонами  $B^-$  в даному режимі доз імплантації є монотонно спадними. При порівнянні їх із обчисленими профілями розподілу дефектів за допомогою програми SRIM, спостерігається зміщення деформованих областей на відстань більше 1000 Å вглиб плівки, що свідчить про накладання поля ростових механічних напруг на поле напруг наведених йонною імплантацією. Встановлено, що основним типом складних радіаційних дефектів у приповерхневому порушеному шарі є дислокаційні петлі радіусом 30 Å. Експериментальні та теоретичні КДВ для двократно імплантованої ФГП представлено на рис. 10.

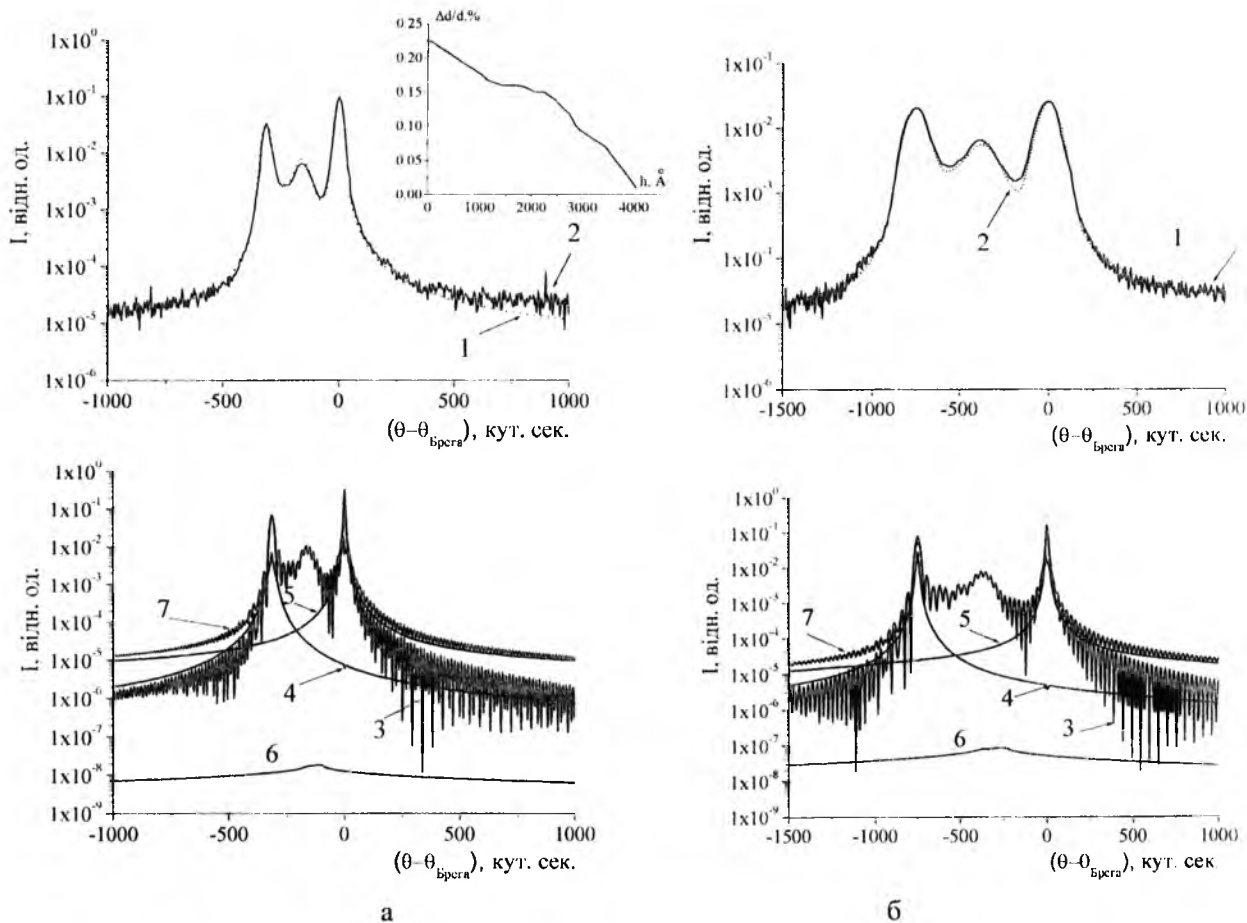


Рис. 10. КДВ (1 – експериментальна; 2 – теоретична з урахуванням апаратного уширення; 3 – когерентна складова; 4, 5, 6 – дифузні складові від плівки, підкладки та порушеного шару, відповідно. 7 – сумарна КДВ) від площини (444) – а та (888) – б

Для інтегральної характеристики впливу радіаційних дефектів на порушений шар, було отримано оптичні спектри поглинання плівок у видимому діапазоні та значення показника заломлення порушеного шару. Виявлено, що величини показника заломлення приповерхневого шару суттєво залежить від режиму імплантації: однократна імплантація ФГП приводить до його зменшення на ~ 1 %, а двократна імплантація – до збільшення на ~ 5 %.

Наведені йонною імплантацією механічні напруги впливають на параметри магнітної мікроструктури приповерхневого шару, що фіксувалося методом КЕМС (рис. 11). Визначений кут між вектором магнітного моменту окремих підграток та нормаллю до площини плівки близький до 32°. Йонна імплантація приводить до появи у приповерхневому шарі магнітопружної анізотропії, в результаті чого кут між вектором магнітного моменту окремих підграток та нормаллю до площини плівки зростає.

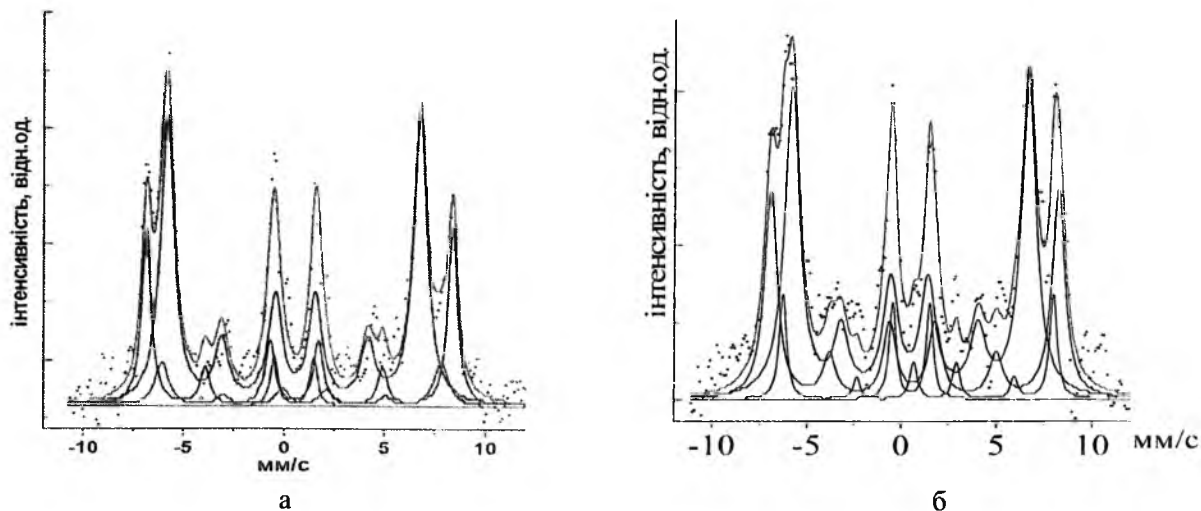


Рис. 11. Месбауерівські спектри Ві-заміщених ФТІП: а – неімплантована, б – імплантована в режимі  $E = 80$  кеВ,  $D = 1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>

Цей результат повністю узгоджується з отриманими методами АСМ та МСМ даними про морфологію та доменну структуру плівок (рис. 12).

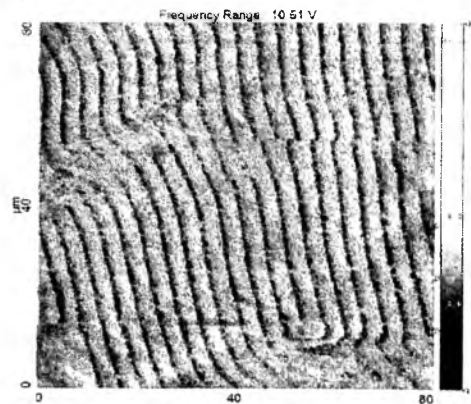


Рис. 12. МСМ-зображення поверхні Ві-заміщеної ФТІП, двократно імплантованої йонами  $B^+$

Перепад висот для неімплантованої плівки рівний 2,8 Å, а для імплантованих – близько 2,0 Å, тобто імплантація йонами бору згладжує нерівності поверхні приблизно на 30 %. Період доменної структури неімплантованого зразка 3,86 мкм, а в йонно-імплантованих у всіх режимах знаходиться в межах 3,95 – 4,04 мкм, що є результатом наведених імплантацією механічних напруг та нахилу вектора намагніченості в доменах до площини плівки.

Епітаксійні плівки ферогранатів складу  $Y_{2,95}La_{0,05}Fe_5O_{12}$  імплантувалися йонами азоту  $N^+$  з енергією  $E=50$  кеВ та дозами  $0,5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> і  $5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> (плівка товщиною 21,9 мкм) та дозою  $1,5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> (плівка товщиною 76,4 мкм) [6, 7].

Після високодозової йонної імплантації відбулося значне зменшення ширини лінії феромагнітного резонансу (визначає електромагнітні втрати надвисокочастотного

сигналу): для плівки товщиною 76,4 мкм – на 18 %, а для плівки товщиною 21,9 мкм – більше, ніж у 2 рази. Таким чином, виникло запитання щодо фізичної природи таких змін.

За результатами моделювання процесу йонної імплантації встановлено, що найбільш імовірним ( $\approx 50$  %) є процес генерації френкелівських пар, імовірність розвитку каскаду зіткнень із двох атомів  $\approx 15$  %, із трьох –  $\approx 8$  %, зустрічаються також каскади, в яких є 70-100 зміщених атомів. При дозі опромінення  $5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> товщина розпиленого шару складає  $\approx 1200$  Å.

На брегівських піках неімплантованих плівок спостерігається асиметрія, яка пов'язана з перехідним шаром плівка-повітря. Перехідний шар має товщину близько 1800 Å і максимальну деформацію на поверхні  $\approx -0,04$  %, яка плавно зменшується в глибину плівки. На відміну від плівок товщиною 76,4 мкм, для яких спостерігалася повна кореляція між КДВ отриманими в режимі  $\theta$ - $2\theta$ - та  $\omega$ -сканування з широкою щільною, на отриманих в режимі  $\omega$ -сканування КДВ (рис. 13) від плівок товщиною 21,9 мкм спостерігаються напливи, яких немає на аналогічних КДВ, отриманих в режимі  $\theta$ - $2\theta$ -сканування.

Для пояснення вказаної різниці між КДВ та більш детальнішого вивчення структури плівок проведено вимірювання КОП (рис. 14) та проаналізовано їх перерізи розподілу інтенсивності вздовж вузлів оберненої ґратки. Для плівок товщиною 21,9 мкм на КОП спостерігаються інтенсивні сателіти, якими і пояснюється різниця в  $\theta$ - $2\theta$ - і  $\omega$ -сканах, а зважаючи на те, що дані КОП отримані при симетричних відбиваннях (444) та (888), причиною утворення сателітів у цьому випадку може бути латеральна періодичність деяких структурних елементів чи наявність на поверхні плівки

розорієнтованих на певний кут блоків. На користь другої версії свідчать вигини сателітів та зміщення максимумів сателітів відносно основного максимуму плівки вздовж осі  $q_z$ , що є результатом деформації блоків по всій їх товщині. При цьому вигин вказує на залежність величини деформації блоків від їх нахилу; деформація у відхилених на максимальний кут блоках  $\approx 0,018\%$ .

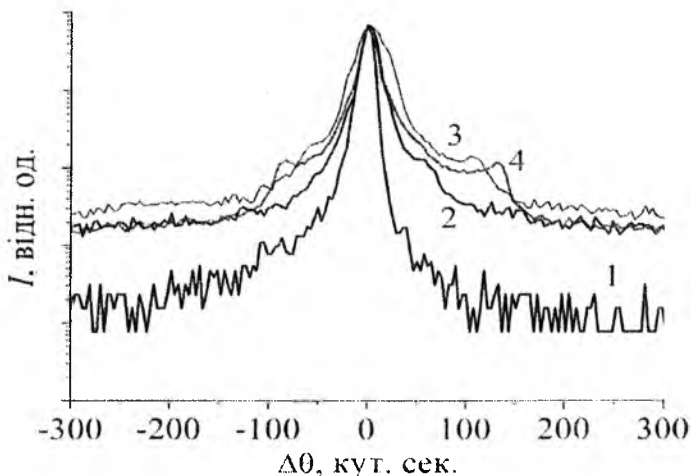


Рис. 13. КДВ (444) від плівок товщиною 21,9 мкм: 1, 2 – до імплантації, 3, 4 – після імплантації з дозами  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  та  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  відповідно (1 –  $\theta$ -2 $\theta$ -сканування, 2, 3, 4 –  $\omega$ -сканування з широкою щілиною перед лічильником)

З порівняння чисельних значень максимальної деформації і нахилів блоків, визначених з КОП (рис. 14) і КДВ (режим  $\omega$ -сканування) (рис. 13), можна зробити висновок, що існує анізотропія у нахилах блоків, тобто нахили блоків є тільки вздовж одного напрямку. Найбільш інформативними при цьому є КОП та КДВ, в яких площина дифракції співпадає з нормальною до поверхні плівки площину, що проходить вздовж напрямку анізотропії.

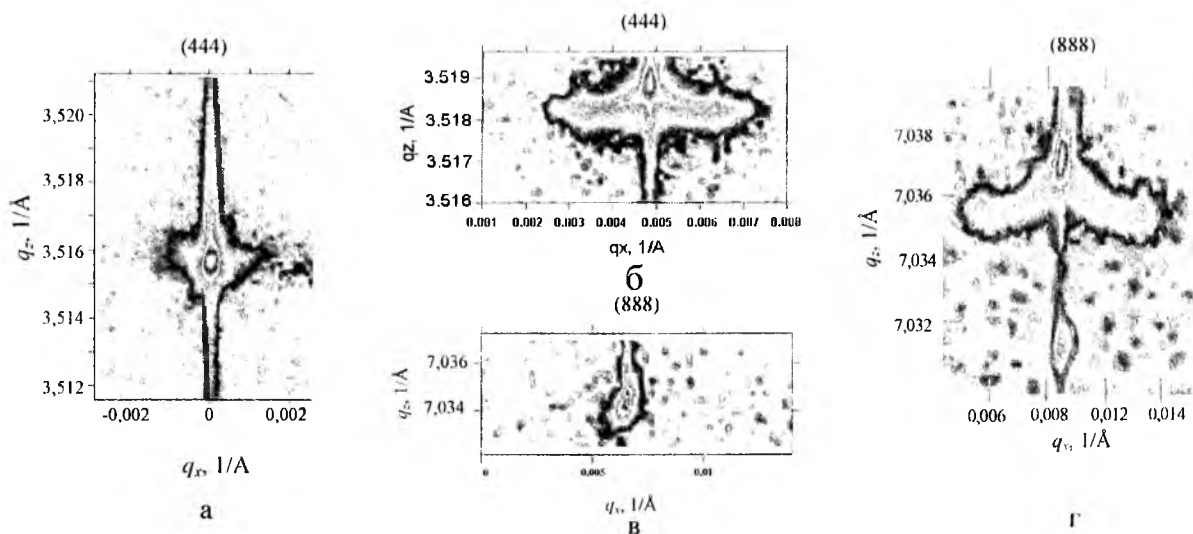


Рис. 14. КОП від плівок товщиною 76,4 мкм – а, в та 21,9 мкм – б, г

Для отримання точнішої інформації про структуру приповерхневих шарів досліджуваних ФГП проводилося моделювання КДВ. В моделі мозаїчного шару вважалося, що блоки є однорідно деформовані по товщині, а їх ступінь деформації залежить від кута повороту. Із моделювання отримано функцію розподілу кількості блоків від кута їхнього нахилу (рис. 15).



видно з рисунка, більшість блоків має незначні кути повороту (до  $20^\circ$ ), хоча ця частина розподілу має досить умовний характер, так як відповідальна за неї ділянка КДВ від мозаїчного шару накладається на значно інтенсивніший головний брегівський пік плівки. Частина розподілу з  $\varphi > 20^\circ$  є надійно встановлена, що підтверджується добрим співпаданням теоретичної та експериментальної КДВ (рис. 16). Максимум на функції розподілу при  $111^\circ$  пояснюється особливостями вирощування ФГП на підкладках ГГГ, а саме: неспівпаданням площини зрізу підкладок ГГГ з кристалографічними площинами, і, відповідно, заданням напрямку анізотропії в структурі плівки та приповерхневого мозаїчного шару. Розрахована з експериментальних КДВ товщина блоків мозаїки в приповерхневому шарі неімплантованої плівки складає  $\approx 9700 \text{ \AA}$ .

Таким чином, зменшення ширини лінії феромагнітного резонансу плівки товщиною  $21,9 \text{ мкм}$  майже у 2 рази пов'язане із частковим розпиленням та аморфізацією верхньої неоднорідної частини мозаїчного шару, який виник у ФГП в процесі епітаксійного росту і має блочну структуру з чітко вираженою анізотропією.

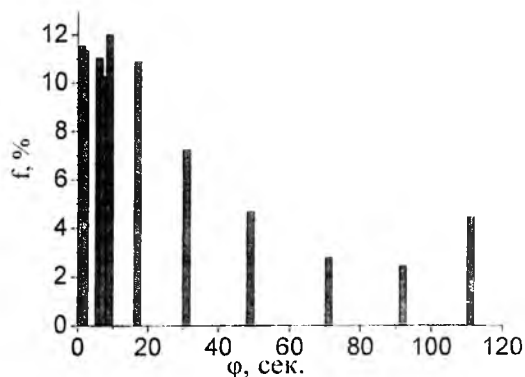


Рис. 15. Функція розподілу кількості блоків від кута їхнього повороту

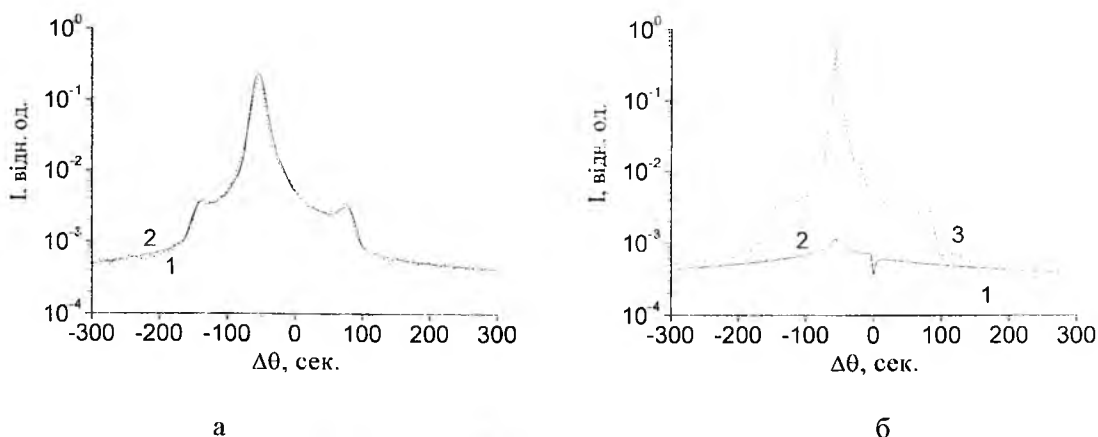


Рис. 16. Експериментальна (1) та теоретична з урахуванням апаратного уширення (2) КДВ від імпантованої йонами  $N^+$  з дозою  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  плівки  $La:Zn$  ( $\omega$ -сканування (444)) – а, та когерентна (1) і дифузна (2) складові теоретичної КДВ, та їх сума (3) – б

Описана складна структура плівок відповідним чином проявляється і на доменній структурі. Так, МСМ-зображення плівок  $La:Zn$  товщиною  $21,9 \text{ мкм}$  складається з рядів чітких паралельних смуг у вигляді складних візерунків, які мають однакову ширину  $\sim 9 \text{ мкм}$ . В загальному випадку подібна картина не повинна була спостерігатися у плівках даної товщини, однак, приповерхневий шар цих плівок має складну мозаїчну структуру, яка призводить до формального зниження критичної товщини плівки за рахунок неоднорідностей магнітних властивостей по товщині плівки, розгалуження основних і утворення поверхневих доменів, та орієнтації доменів вздовж одного напрямку. Високодозова імплантація йонами азоту приводить до впорядкування рядів магнітних доменів. Частково з'єднані ряди поверхневих доменів на світлому і темному фоні при дозі імплантації  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  стають чітко розділеними, що свідчить про вплив на розподіл доменів як аморфізованого та розпиленого приповерхневого шару плівок, так і наведеної імплантацією магнітострикції. МСМ-зображення плівок товщиною  $76,4 \text{ мкм}$  є характерними для магнітних смугових доменів, вектор намагніченості в яких, як і в незаміщених  $Zn$  лежить під кутом до нормалі плівки.

Вплив імплантації йонами  $F^+$  на кристалічну структуру та магнітну мікроструктуру  $LaGa$ -заміщених  $Zn$  вивчався на плівках складу  $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,55}Ga_{0,45}O_{12}$  та  $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,2}Ga_{0,8}O_{12}$  [8].

Згідно моделювання процесу йонної імплантації імовірність генерації френкелівських пар  $\approx 60\%$ , каскаду зіткнень з двох атомів  $\approx 20\%$ . До дози опромінення  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  максимальна деформація зростає, при вищих дозах відбувається взаємодія між дефектами та часткова аморфізація порушеного шару із подальшим зменшенням максимальної деформації.

Профілі відносної деформації при малих дозах імплантації ( $1 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) монотонно спадають з глибиною, а при зростанні дози максимум деформації на даних профілях зсувається в область основних ядерних енергетичних втрат (рис. 17). Причиною цього є різні механізми

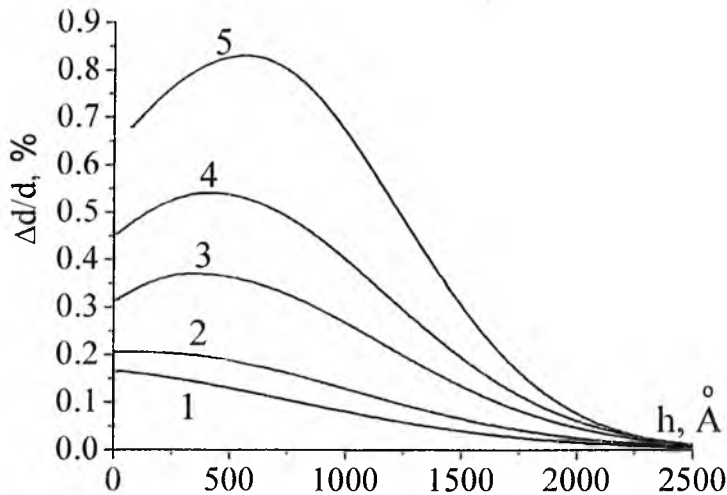


Рис. 17. Профілі відносної деформації для LaGa-заміщених плівок, опромінені йонами  $F^+$  дозами: 1 –  $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ; 2 –  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ; 3 –  $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ; 4 –  $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ; 5 –  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$

дефектоутворення при імплантації ФІП йонами фтору на різних відстанях від поверхні зразка. Так, у приповерхневому шарі кожен йон віддає в електронну підсистему енергію, більшу за критичну, тому відбувається утворення окремих приповерхневих аморфних ділянок. В глибині порушеного шару енергія, передана як у ядерну, так і в електронну підсистему мішені, не перевищує критичної, тобто розупорядкування відбувається з набором дози в результаті накопичення радіаційних дефектів.

Розупорядкування кристалічної структури LaGa-заміщених ферит-гранатових плівок у результаті імплантації йонів  $F^+$  знаходить своє відображення в спектрах КЕМС. Ріст величини дози імплантації приводить до збільшення кількості кисневих вакансій та порушення непрямої обмінної взаємодії і, як наслідок, до зменшення величини магнітних полів на ядрах заліза та зростання ширин ліній парціальних підспектрів. При досягненні величини дози імплантації  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  інтегральна інтенсивність дублетної компоненти різко зростає, що є ознакою взаємодії дефектів та утворення дрібнодисперсних сильно розупорядкованих областей.

## Висновки

1. Показано, що у монокристалах гадоліній-галієвого гранату та ферит-гранатових плівках домінують дефекти I класу за класифікацією Кривоглаза. Встановлено, що основним типом ростових дефектів у вирощених за методом Чохральського монокристалах гадоліній-галієвого гранату є дислокаційні петлі з середнім радіусом 50 Å та 6000 Å. Переважаючим типом ростових дефектів у епітаксійних плівках ферит-гранатів є дислокаційні петлі з середніми радіусами 25-60 Å та радіусом більше 5000 Å. Структура монокристалічних La, Ga та Ві заміщених епітаксійних плівок залізо-ітрієвих гранатів є повністю напруженою, тобто в площині росту параметри ґратки плівки і підкладки співпадають. У незаміщених плівках залізо-ітрієвих гранатів можливими є частково релаксовані чи перенапружені стани.

2. Показано, що в йонно-імплантованих приповерхневих шарах монокристалів об'єднання точкових радіаційних дефектів у дислокаційні петлі відбувається не у всіх еквівалентних

кристалографічних площинах. Зокрема, в монокристалах із структурою гранату з площиною зрізу (111) формування дислокаційних петель за рахунок об'єднання точкових радіаційних дефектів відбувається тільки в площинах, паралельних до поверхні зразка. Достовірність даного висновку забезпечена тим, що:

- різниця в значеннях структурно чутливих параметрів статистичної динамічної теорії розсіяння  $X$ -променів (статичного фактора Дебая-Валлера  $E$  та коефіцієнта екстинкції  $\mu_{ds}$ ), розрахованих для конкретних відбивань і напрямів та із використанням усереднення по всіх кристалографічно еквівалентних напрямках вектора Бюргерса, на КДВ проявляється у відмінності інтенсивностей, яка суттєво переважає експериментальну похибку і чітко фіксується засобами високороздільної  $X$ -променевої дифрактометрії;

- при дозах імплантації, для яких профіль деформації можна вважати пропорційним розподілу індукованих дефектів, на інтенсивність КДВ величина коефіцієнта екстинкції найбільш відчутно впливає за межами додаткової осциляційної структури, а величина статичного фактора Дебая-Валлера – в межах останніх осциляцій, які відповідають максимальній деформації. Таким чином, при аналізі експериментальних КДВ від йонно-імплантованих монокристалів є можливість розділення впливу фактора Дебая-Валлера та коефіцієнта екстинкції;

- при аналізі експериментальних КДВ від йонно-імплантованих монокристалів використовувався розроблений та апробований оригінальний комбінований підхід до діагностики дефектів.

3. В рамках статистичної динамічної теорії і теоретичної моделі динамічної дифракції за Брегом у кристалах довільної товщини, які містять дислокаційні петлі будь-якої орієнтації та розмірів, враховуючи існування двох областей дифузного розсіяння та комплексний характер переданого за рахунок розсіяння на спотвореннях імпульсу, виведено функціональні залежності для розрахунку значень  $E$  та  $\mu_{ds}$ , в яких враховано ефекти анізотропії полів зміщень атомів матриці, викликаних призматичними дислокаційними петлями з певною орієнтацією в кристалічній ґратці для складних систем із структурою гранату.

4. При імплантації монокристалів гадоліній-галієвого гранату та епітаксійних ферит-гранатових плівок середніми по масі йонами ( $B$ ,  $N$ ,  $F$ ) встановлено такі загальні закономірності:

- приповерхневий йонно-імплантований шар у паралельній поверхні зразка площині є повністю напруженим, незважаючи на великі значення відносної деформації (до 2,5%) у напрямі перпендикулярному до площини зразка, а симетрія кристалічної ґратки йонно-імплантованого шару знижується з кубічної до ромбоєдричної (кут при вершині ромбоєдра  $\alpha < 90^\circ$ );

- профілі відносної деформації при малих дозах імплантації монотонно спадають з глибиною, а при зростанні дози опромінення максимум деформації зміщується в область основних ядерних енергетичних втрат, тобто профілі відносної деформації стають немонотонними;

- при йонній імплантації у приповерхневих шарах утворюються, в основному, точкові дефекти та дислокаційні петлі з середніми розмірами 30 – 70 Å. Із збільшенням дози опромінення відбувається зменшення радіуса дислокаційних петель та ріст їх концентрації.

5. Простежено зміни структури приповерхневого шару монокристалів гадоліній-галієвого гранату із ростом дози імплантованих йонів  $He^+$  та в процесі природного старіння, зокрема:

- товщина порушеного шару із збільшенням величини дози імплантації зростає незначно, положення максимальної деформації зміщується до поверхні, при цьому профілі відносної деформації монокристалів в межах доз  $1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  є однотипними. В межах доз  $1 \cdot 10^{15} - 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  зміна величини відносної максимальної деформації та деформації на поверхні має лінійний характер, який порушується із подальшим набором дози імплантації, що свідчить про початок взаємодії радіаційних дефектів між собою;

- релаксаційні процеси у приповерхневих шарах монокристалів гадоліній-галієвих гранатів імплантованих йонами  $He^+$  відбуваються у два етапи. Перший етап характеризується домінуванням дифузії міжвузельних атомів у напрямку максимально деформованого шару над механізмом об'єднання їх у петлі. Внаслідок цього, профіль деформації зміщується до поверхні, а величина максимальної деформації та радіуси дислокаційних петель – зростають. На другому етапі переважає анігіляція вакансій із міжвузельними атомами та дислокаційними петлями міжвузельного типу. В результаті, величина максимальної деформації, а також радіуси дислокаційних петель зменшуються, а профіль деформації зміщується у глибину.

6. Встановлено, що для імплантованих йонами  $B^+$  Ві-замішених ферит-гранатових плівок:

– механічні напруги в йонно-імплантованому шарі приводять до росту періоду смугових доменів та збільшення кута між напрямком вектора намагніченості та нормаллю до поверхні плівки;

– показник заломлення йонно-імплантованого шару за рахунок зростання поглинання світла на дефектах із ростом кількості впроваджених йонів-імпламентів змінюється немонотонно: незалежно від енергії імплантації (80 – 110 кеВ), він зменшується, а при рості сумарної дози опромінення (більше  $1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>) – зростає.

7. Показано, що при імплантації йонами  $N^+$  епітаксійних плівок *La*-заміщених залізо-ітрієвих гранатів встановлено, що:

– епітаксійні плівки можуть формувати складну шарувату структуру: основна частина плівки є монокристалічною, а приповерхневий шар – мозаїчний. Наявність мозаїчного шару на поверхні плівки приводить до її сильної магнітної неоднорідності, результатом чого є формальне зниження критичної товщини плівки і її поведінка в магнітному відношенні як масивного магнетика із розгалуженням основних та утворенням поверхневих доменів. Це, а також наявність анізотропії у поворотах блоків мозаїки підтверджується дослідженнями методом магнітносилової мікроскопії – доменна структура формується із чітких паралельних смуг у вигляді складних візерунків;

– встановлено, що при наявності на поверхні *La*-заміщених ЗІГ мозаїчних шарів високодозова імплантація йонами азоту приводить до зменшення ширини лінії феромагнітного резонансу майже у 2 рази, що пов'язано із усуненням приповерхневого перехідного шару плівка-повітря за рахунок його аморфізації та розпилення. Йонна імплантація ФГП без мозаїчного шару приводить до незначного (< 20 %) зменшення ширини лінії феромагнітного резонансу.

8. Для випадку імплантованих йонами  $F^+$  *LaGa*-заміщених ферит-гранатових плівок встановлено що:

– розупорядкування кристалічної структури *LaGa*-заміщених ферит-гранатових плівок приводить до збільшення кількості кисневих вакансій та порушення непрямої обмінної взаємодії і, як наслідок, до зменшення величини магнітних полів на ядрах заліза та зростання ширин ліній парціальних підспектрів. При досягненні величини дози імплантації  $2 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> інтегральна інтенсивність дублетної компоненти різко зростає, що є ознакою взаємодії дефектів та утворення дрібних сильно розупорядкованих областей і підтверджується даними *X*-променевої дифрактометрії.

в плівках складу  $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,545}Ga_{0,455}O_{12}$  та  $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,2}Ga_{0,8}O_{12}$  як до, так і після імплантації йонами  $F^+$ , вектор намагніченості лежить в площині плівки, що проявилось в практичній тотожності зображень атомно- та магнітносилової мікроскопії. Показник заломлення йонно-імплантованого шару із ростом дози імплантованих йонів зростає від 2,15 до 2,30.

1. Ozgur U. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties / Ozgur U., Alivov Ya., Morkoc H. // J Mater Sci: Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах / М.А. Кривоглаз. – К.: Наук. думка, 1983. – 408 с.
2. Dederics P. H. Effect of defect clustering on anomalous x-ray transmission / P.H. Dederics // Physical review B. – 1970. – V. 1, № 4. – P. 1306-1317.
3. Молодкин В.Б. Влияние диффузного рассеяния на эффект Бормана / В.Б. Молодкин, Е.А. Тихонова // Физика металлов и металловедение. – 1967. – Т. 24, № 3. – С. 385-394.
4. Молодкин В.Б. Многопараметрическая кристаллография на основе многообразности картины многократного рассеяния брегговских и диффузных волн (метод стоячих диффузных волн) / В.Б. Молодкин, А.П. Шпак, М.В. Ковальчук [и др.] // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181, № 7. – С. 681-712.
5. Implantation of single crystalline iron garnet thin films with  $He^+$ ,  $B^+$  and  $Si^+$  ions / B. K. Ostafychuk, V. D. Fedoriv, I. P. Yaremiy, O.Z. Garpul, V.V. Kurovets, and I.C. Yaremiy // Physica Status Solidi A 208. – 2011. – №. 9. – P. 2108-2114.
6. Рентгеновская дифрактометрия структуры легированных лантаном железо-итриевых гранатов после ионной имплантации / И.М. Фодчук, В.В. Довганюк, И.И. Гуцуляк, И.П. Яремий, А.Ю. Бончик, Г.В. Савицкий, И.М. Сыворотка, Е.С. Скакунова // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – Т. 35. – № 9. – С. 1209-1222.
7. Влияние высокодозового облучения ионами  $N^+$  на кристаллическую структуру  $Y_{2,95}La_{0,05}Fe_5O_{12}$  / И.М. Фодчук, И.И. Гуцуляк, Р.А. Заплитный, И.П. Яремий, А.Ю. Бончик, И.И. Сыворотка // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – Т. 35, № 7. – С. 993-1004.
8. Характеристики дефектной структуры плівок  $Y_{2,95}La_{0,05}Fe_5O_{12}$  після йонної імплантації / І.М. Фодчук, Р.А. Заплітний, І.І. Гуцуляк, І.П. Яремій, О.Ю. Бончик, Г.В. Савицький, У.О. Томин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т. 14, № 3. – С. 547-552.

**Яремій Іван Петрович** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;  
**Остафійчук Богдан Костянтинович** – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

**Рецензент**

**Галій П.І.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики напівпровідників Львівського національного університету імені Івана Франка.

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ В ГІБРИДНИХ СИСТЕМАХ НАНОПОРИСТОЙ ВУГЛЕЦЬ / ШПІНЕЛЬ

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
буль. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Представлені результати дослідження впливу температури карбонізації та подальшої активації на структурно-адсорбційні характеристики нанопористого вуглецю та результати впливу додаткового легування літієм шпінелі ( $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ , де  $y = 0,0 - 0,5$ ) на структурні і електропровідні властивості отриманого матеріалу. Вивчено поведінку отриманих модифікованих електродних матеріалів в ряді розчинів електролітів. Експериментально вивчено взаємозв'язок між структурними й морфологічними характеристиками даних електродних матеріалів та експлуатаційними параметрами гібридних систем конденсаторного типу, сформованих на їх основі, у водних і органічних електролітах.

**Ключові слова:** пористий вуглецевий матеріал, літій-марганцева шпінель, електроліт, питома енергія, гібридний електрохімічний конденсатор.

N.Ya. Ivanichok, I.M. Budzulyak

## PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES ACCUMULATION IN CHARGE HYBRID SYSTEM NANOPOROUS CARBON / SPINEL

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The results of studying the influence of carbonization temperature and subsequent activation on the structural-adsorption characteristics of nanoporous carbon and the effects of additional lithium alloying of spinel ( $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ,  $y = 0,0 - 0,5$ ) on structural and conductive properties of the resulting material are presents. The behavior of the obtained modified electrode materials in a number of electrolyte solutions is studied. The relationship between the structural and morphological characteristics of electrode materials and operational parameters of hybrid capacitor systems, formed on them base, in aqueous and organic electrolytes is studied experimentally.

**Keywords:** porous carbon material, lithium manganese spinel, electrolyte, energy density, electrochemical capacitor.

### Вступ

Електрохімічні конденсатори (ЕК) залишаються одним з найперспективніших видів накопичувачів електричної енергії. Висока питома потужність, тривалий термін експлуатації, легкість інтеграції в об'єкти техніки і простота використання розширюють сфери їх застосування та відкривають нові, де використання традиційних джерел неможливе або економічно не вигідне [1-3]. Для широкого практичного застосування ЕК необхідно збільшити значення їх питомої енергії та потужності з одночасним здешевленням технологічної вартості систем та забезпеченням стабільності в часі їх експлуатаційних характеристик. З огляду на це, принциповими потенційними перевагами володіє концепція гібридного електрохімічного конденсатора (ГЕК), який представляє собою змішану батарейно-конденсаторну електрохімічну систему [4]. Таке поєднання електродів батарейного і конденсаторного типів в єдиній електрохімічній системі дозволяє розв'язати проблеми, пов'язані з обмеженим числом кількості циклів заряду / розряду для літій-йонних джерел струму та необхідністю збільшення їх питомої потужності, а також проблему збільшення питомої енергії ЕК. У ГЕК реалізуються два різних механізми накопичення заряду: в подвійному електричному шарі (ПЕШ) на поляризованому електроді та за рахунок електрохімічної реакції на фарадівському електроді. В останньому випадку використання не поляризованого електроду дає змогу підвищити напругу одиничного елемента і збільшити робочий інтервал напруги ГЕК [5-8]. Зростає і питома ємність, оскільки в еквівалентній схемі відсутній послідовно ввімкнений конденсатор. До переваг ГЕК

слід віднести зменшення ймовірності саморозряду, оскільки в ньому присутній один вуглецевий електрод. Даний підхід дозволяє збільшити питому енергію в декілька разів у порівнянні з симетричною конфігурацією. Водночас, виникає і ряд проблем, на вирішення яких направлені зусилля дослідників. Це, зокрема, порівняно невеликий ресурс зарядно-розрядних циклів, електрохімічна несумісність електродів різної природи, виснаження електроліту. Одним із шляхів вирішення даної проблеми є використання того факту, що питома ємність неполяризованого електроду в багато разів вища, ніж у поляризованого, а тому можна знизити глибину його фарадеївського розряду і, таким чином, суттєво збільшити термін його експлуатації. Ще одна проблема, на вирішення якої направлено виконання даної роботи – збільшення швидкодії ГЕК, оскільки час досягнення піку потужності в ньому визначається окисно-відновною реакцією на неполяризованому електроді. Очікується, що шляхом експериментального підбору електродних матеріалів та електроліту можна забезпечити покращення кінетичних характеристик електродних процесів в системі шпінель / електроліт / пористий вуглецевий матеріал (ПВМ).

Здешевлення технологій отримання електродних матеріалів з одночасним підвищенням експлуатаційних характеристик ГЕК на їх основі дозволить розширити сферу застосування цих пристроїв в електроніці і електротехніці. Проте, на даний момент, не дивлячись на надзвичайно стрімкі темпи розвитку нанотехнологій, багато фізичних процесів, які визначають робочі параметри пристроїв на основі наноструктур, вивчені недостатньо. Тому, встановлення механізмів кінетики електродних процесів в системі шпінель / електроліт / нанопористий вуглець та з'ясування впливу структури і фазового складу електродних матеріалів на експлуатаційні характеристики ГЕК є важливими науковими і практичними проблемами, на вирішення яких спрямовані зусилля багатьох дослідників.

## I. Об'єкти та методи дослідження

Об'єктами дослідження були нанопористі вуглецеві матеріали, літій-марганцева шпінель та ГЕК, сформовані на їх основі.

Питома поверхня і розподіл пор за розмірами ПВМ визначалися з аналізу ізотерм сорбції азоту, отриманих на порометрі NOVA 2200e (США). Х-променеві дифрактометричні дослідження структури ЛМШ проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 у  $\text{Cu}$  та  $\text{Cr-K}\alpha_1$  випромінюванні. Вольтфарадні, хронопотенціометричні та імпедансні вимірювання конденсаторних систем проводились з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 (Голландія) в діапазоні частот  $10^{-2}$ - $10^5$  Гц.

## II. Результати дослідження та їх обговорення

Нами отримувалася ПВМ з рослинної сировини (фруктових кісточок) методом гідротермальної карбонізації вихідної сировини при тиску водяної пари  $(12-15) \cdot 10^5$  Па. Діапазон температур карбонізаційної активації становив 873 - 1273 К. Термічна активація здійснювалася 3 год при температурі  $673 \pm 3$  К, в результаті чого були отримані зразки, умовні позначення яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Позначення зразків ПВМ

Температура гідротермальної карбонізації, К	Зразки після гідротермальної карбонізації	Зразки після температурної активації
873	<i>BK-1</i>	<i>BKA-1</i>
973	<i>BK-2</i>	<i>BKA-2</i>
1073	<i>BK-3</i>	<i>BKA-3</i>
1173	<i>BK-4</i>	<i>BKA-4</i>
1273	<i>BK-5</i>	<i>BKA-5</i>

При вивченні структурних властивостей ПВМ важливим фактором є форма та розмір мікро- та нанопор, які утворюються в даних матеріалах внаслідок технологічних операцій при їх отриманні і подальшій обробці.

На рис. 1 наведено SEM-зображення поверхні гідротермально карбонізованого (а) і термічно активованого (б) ПВМ. Мікроскопічні дослідження проводилися за допомогою скануючого електронного мікроскопа Zeiss Supra 40VP (Німеччина). При розгляді поверхні карбонізованого ПВМ (рис. 1, а) видно поверхневі мікросцілини та круглі і овальні транспортні пори, які, у більшості випадків, заповнені фрагментами з уламків вугілля.

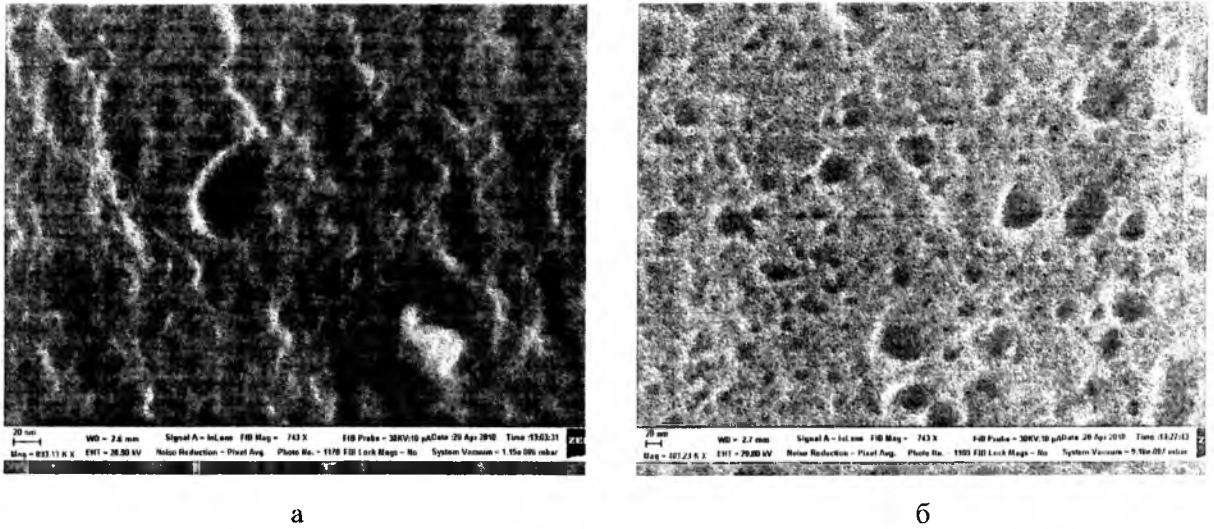


Рис. 1. SEM-зображення поверхні карбонізованого (а) і термічно активованого (б) ПВМ

Для розкриття внутрішніх пор і утворення нових пор проводилася термічна активація карбонізованого вуглецевого матеріалу при температурі  $673 \pm 3$  К протягом 3 год, в результаті чого відкрилася нанопориста структура (рис. 1, б), яку до обробки не було видно, на відміну від карбонізованого матеріалу. Причиною утворення такої структури поверхні вуглецевого матеріалу може бути те, що в процесі гідротермальної карбонізації із матеріалу рослинного походження вигоряють органічні речовини, а рештки піднімаються по каналах (порах) із зерен на поверхню під дією тиску пари. Термічна активація дозволяє очистити поверхню вуглецю від органічних та адсорбованих решток, що призводить до утворення нових пор та збільшення пористості.

У залежності від температури карбонізації вихідної сировини формуються пори різного розміру, форми та об'єму [9]. Аналіз ізотерм сорбції (рис. 2, а) дав змогу отримати: значення питомої площі поверхні ( $S_{\text{BET}}$ ), питомої площі поверхні мікропор ( $S_{\text{micro}}$ ) і мезопор ( $S_{\text{meso}}$ ), загального об'єму

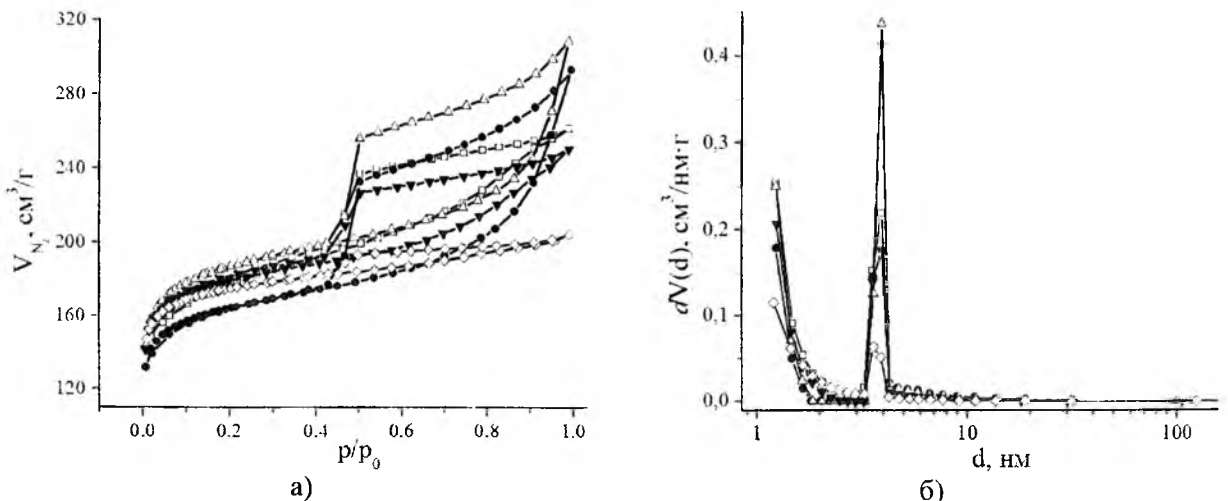


Рис. 2. Ізотерма сорбції азоту (77 К) (а) та криві розподілу пор за розмірами (б) для термічно активованого ПВМ:  $\square$ – BKA-1;  $\bullet$ – BKA-2;  $\Delta$ – BKA-3;  $\blacktriangledown$ – BKA-4;  $\diamond$ – BKA-5



пор ( $V_{\Sigma}$ ) і об'єму мікропор ( $V_{\text{micro}}$ ) (табл. 2), а також розподіл пор за розмірами (рис. 2, б) для усіх зразків. Із кривих розподілу видно, що для всіх термічно модифікованих зразків основний внесок в загальний об'єм пор роблять нанопори радіусом 1,8-2 нм.

Аналізуючи дані порометрії (табл. 2), можна зробити висновок, що зі збільшенням температури отримання ПВМ (до 1073 К) питома поверхня  $S_{\text{ВЕТ}}$  зростає як для зразків *ВК*, так і для зразків *ВКА*, та досягає 673 м<sup>2</sup>/г (*ВКА-3*). При цьому значення питомої поверхні мікропор  $S_{\text{micro}}$  дорівнює 406 м<sup>2</sup>/г, а їх відносний вміст  $V_{\text{micro}}/V_{\Sigma}$  складає 36,3% від загального об'єму пор. Для термоактивованого матеріалу, який отримували при вищих температурах, питома поверхня  $S_{\text{ВЕТ}}$  зменшується до 626 м<sup>2</sup>/г.

Таблиця 2

Параметри пористої структури вуглецевого матеріалу

Параметри	Зразок	Температура, К				
		873(1)	973(2)	1073(3)	1173(4)	1273(5)
$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	<i>ВК</i>	337	342	361	206	46
	<i>ВКА</i>	535	592	673	646	626
$S_{\text{micro}}, \text{ м}^2/\text{г}$	<i>ВК</i>	274	271	314	131	31
	<i>ВКА</i>	307	327	406	460	535
$S_{\text{meso}}, \text{ м}^2/\text{г}$	<i>ВК</i>	83	42	43	75	15
	<i>ВКА</i>	228	265	261	186	91
$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	<i>ВК</i>	0,186	0,149	0,166	0,122	0,033
	<i>ВКА</i>	0,405	0,454	0,477	0,388	0,317
$V_{\text{micro}}, \text{ см}^3/\text{г}$	<i>ВК</i>	0,114	0,112	0,127	0,056	0,016
	<i>ВКА</i>	0,176	0,137	0,173	0,195	0,227
$V_{\text{micro}}/V_{\Sigma}, \%$	<i>ВК</i>	61	75	77	46	49
	<i>ВКА</i>	44	30	36	50	71

З отриманого за методом DFT розподілу мікропор за розмірами (рис. 3) можна зробити висновок, що у карбонізованому ПВМ вклад у питому площу поверхні і загальний об'єм пор роблять тільки мікропори, а термічна активація ПВМ сприяє розвитку мікропор діаметром в околі 1,5 нм та ініціює утворення пор діаметром в околі 4,0 нм.

Електрохімічні дослідження термічно активованого ПВМ (зразок *ВКА-3*) проводили у водних розчинах солі  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  різної молярності та 0,5 М водному розчині солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Аналіз перебігу процесів на межі розділу електрод/електроліт, здійснювався на основі даних циклічної вольтамперометрії в інтервалі потенціалів 0 – 1 В (рис. 4). Для швидкості сканування  $s = 1$  мВ/с незалежно від типу електроліту потенціодинамічні криві для всіх систем характеризуються близькою до прямокутної формою, що свідчить про відсутність фарадеївських реакцій. Аналогічні закономірності спостерігаються для діапазону  $s = 1-8$  мВ/с. При подальшому рості швидкості сканування спостерігається відхилення потенціодинамічних кривих від близької до прямокутної форми внаслідок малої рухливості сольватованих іонів в робочих порах. Як наслідок, ємність ПВМ у водних електролітах зменшується з ростом розмірів сольватного комплексу, сформованого іонами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  та  $\text{K}^+$  [10].

На основі аналізу циклічних вольтамперограм розраховано значення питомої ємності отриманих ПВМ в залежності від швидкості зміни потенціалу (рис. 5). Встановлено, що при низьких швидкостях сканування (1-2 мВ/с) вуглецевий матеріал у насиченому водному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  володіє найбільшою питомою ємністю. При збільшенні швидкості сканування (від 5 до 30 мВ/с) максимальною ємністю володіє вуглецевий матеріал у 0,5 М водному розчині солі  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , що зумовлено малим

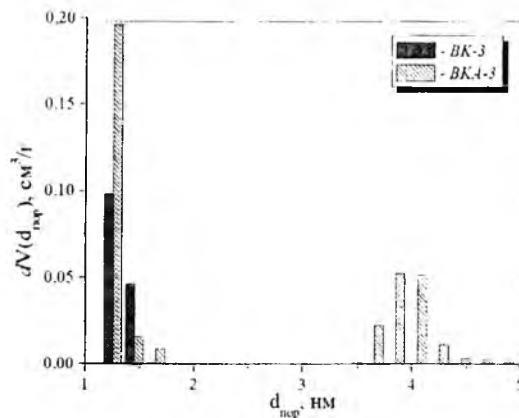


Рис. 3. Розподіл пор за розмірами (метод DFT) для зразків ПВМ після карбонізації (*ВК-3*) та активації (*ВКА-3*)

розміром сольватного комплексу йона  $K^+$ . Водночас, порівняно високі значення питомої ємності матеріалу у 3 М розчині  $Li_2SO_4$  пояснюються реалізацією для даного електроліту оптимального

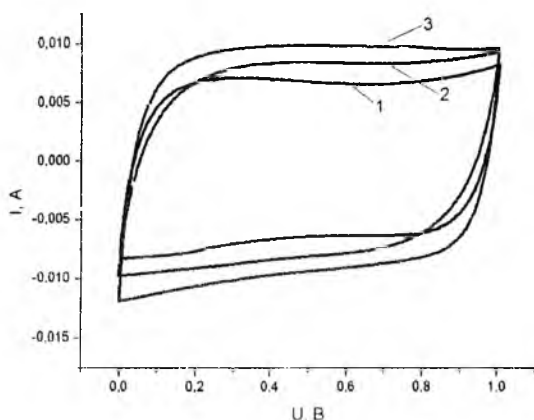


Рис. 4. Потенціодинамічні криві для ПВМ у 0,5 М водному розчині  $Li_2SO_4$  – 1,  $Na_2SO_4$  – 2 і  $K_2SO_4$  – 3 при швидкості сканування  $s = 1$  мВ/с

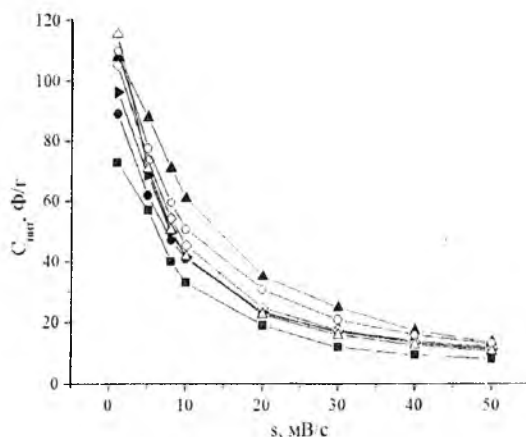


Рис. 5. Залежність питомої ємності ПВМ від швидкості сканування у 0,5 М водному розчині  $Na_2SO_4$  –●– і  $K_2SO_4$  –▲– та водному розчині  $Li_2SO_4$  різної молярності: 0,5 М –■–, 1 М –▶–, 2 М –◇–, 3 М –○–, насичений –Δ–

співвідношення між концентрацією йонів електроліту та їх рухливістю. При збільшенні швидкості сканування вище 10 мВ/с для всіх систем спостерігається зменшення питомої ємності, що пояснюється зниженням рухливості йонів в електроліті і в порах. Зокрема, для зразка *ВКМ-3* кількість транспортних пор недостатня для забезпечення ефективного доступу йонів електроліту до мікропор, внаслідок чого фіксується зменшення питомої ємності ПВМ при високих заряд / розрядних швидкостях [11].

Підбір анодного матеріалу для електрохімічних гібридних конденсаторів в значній мірі пов'язаний з особливостями процесів інтеркаляції-деінтеркаляції літію у кристалічну структуру матриці [12, 13]. Перспективність застосування шпінелі  $Li_{1-y}Mn_2-yO_4$  ( $y = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) визначається присутністю в її структурі просторової сітки тетра- та октапорожнин, що робить можливою тримірну дифузію йонів літію в структурі матеріалу.

Х-променеві дифрактометричні дослідження системи  $Li_{1-y}Mn_2-yO_4$  ( $0,0 \leq y \leq 0,5$ ) показали двофазний стан практично для всіх синтезованих зразків, причому в усіх випадках домінуючою є фаза ЛМШ (просторова група симетрії  $Fd3m$ ). Додатковими фазами в досліджуваних системах є  $Mn_3O_4$  і  $Li_2MnO_3$ . Для діапазону ступеня заміщення  $0,3 \leq y \leq 0,5$  вміст фази  $Li_2MnO_3$  зростає від 19% до 45% (табл. 3) [14].

Таблиця 3

Фазовий склад та катіонний розподіл шпінелі  $Li_{1-y}Mn_2-yO_4$

$y$	Структурна формула та вміст (%) шпінельної фази	Інші фази, %
0,0	$(Li_{1,0})[Mn_2]O_{4-\delta} - 94$	$Mn_3O_4 - 6$
0,1	$(Li_{1,0})[Mn_{1,92} Li_{0,08}]O_{4-\delta} - 95$	$Li_2MnO_3 - 5$
0,2	$(Li_{1,0})[Mn_{1,84} Li_{0,16}]O_{4-\delta} - 100$	–
0,3	$(Li_{1,0})[Mn_{1,76} Li_{0,24}]O_{4-\delta} - 81$	$Li_2MnO_3 - 19$
0,4	$(Li_{1,0})[Mn_{1,67} Li_{0,32}]O_{4-\delta} - 62$	$Li_2MnO_3 - 38$
0,5	$(Li_{1,0})[Mn_{1,50} Li_{0,50}]O_{4-\delta} - 55$	$Li_2MnO_3 - 45$

Для вивчення закономірностей струмопровідності в ЛМШ складу  $Li_{1-y}Mn_2-yO_4$  ( $y = 0,0 - 0,5$ ) використовували метод імпедансної спектроскопії. Діаграми Найквіста систем графітовий електрод / зразок / графітовий електрод для систем  $Li_{1-y}Mn_2-yO_4$  при кімнатній температурі наведено на рис. 6. Параметричні залежності  $Z'' = f(Z')$ , де  $Z'$ ,  $Z''$  – функції частоти, мають форму півкола для всіх значень  $y$ , що свідчить про присутність електронної складової провідності матеріалів. Ємність

матеріалів розраховувався з співвідношення  $\omega RC = 1$ ; величини  $\omega$  та  $R$  визначалися за положенням максимуму дуги на годографах імпедансу [15, 16]. Встановлено, що ємність матеріалу не залежить від температури і лежить в діапазоні 3 - 4 пФ. Значення провідності при постійному струмі, отримані в результаті апроксимації частотних залежностей провідності, лежать в діапазоні від 0,004 до 0,04  $\text{Om}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$  з максимумом для ЛМШ з ступенем надлишкового літію  $y = 0,2$ .

Електрохімічна поведінка  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $y = 0,0 - 0,5$ ) у 3 М водному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  була досліджена з застосуванням трьохелектродної схеми. На вольтамперограмах спостерігаються два піки: в області додатних потенціалів в околі 1,5 В (відносно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) та у від'ємній області в околі -1,0 В, які відповідають виділенню  $\text{O}_2$  і  $\text{H}_2$ , відповідно [17]. Таким чином, стабільне електрохімічне вікно розчину складає близько 2,5 В, що значно перевищує аналогічну характеристику для  $\text{H}_2\text{O}$  (1,23 В).

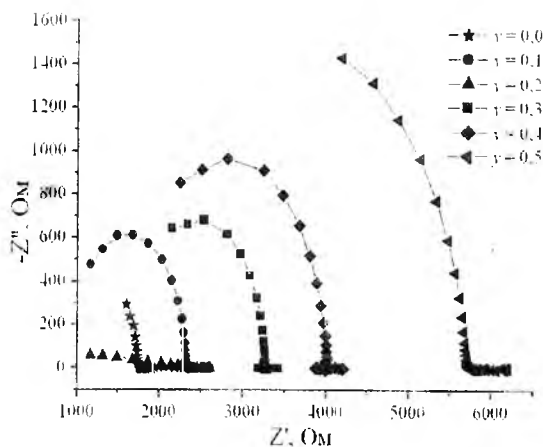


Рис. 6. Годографи імпедансу літій-марганцевої шпінелі різного ступеня заміщення іонами  $\text{Li}^+$

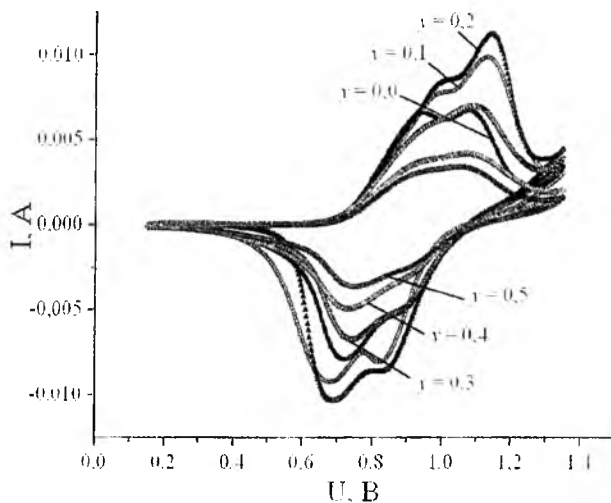
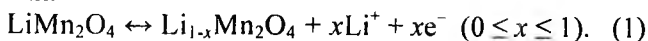


Рис. 7. Циклічні вольтамперограми  $\text{Li}_{1-y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $y = 0,0 - 0,5$ ) у водному електроліті (3 М  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ). Швидкість сканування  $s = 0,5$  мВ/с

Для всіх зразків  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  при швидкості сканування 0,5 мВ/с в досліджуваному діапазоні напруг (від 0,15 до 1,35 В) спостерігаються по два анодних і катодних піки (рис. 7), для яких середній окислювально-відновний потенціал знаходиться в околі, відповідно, 0,8 і 1 В відносно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  електроду порівняння. Ці максимуми зумовлені перебігом процесів деінтеркаляції / інтеркаляції йонів літію в структурі ЛМШ. Спостережувані закономірності пояснюються двостадійним характером процесу вилучення йонів  $\text{Li}^+$  з катіонних позицій ґратки шпінелі, в результаті якого формується фаза  $\lambda\text{-MnO}_2$ . Розряд супроводжується впровадженням йонів  $\text{Li}^+$  у вузли ґратки, причому диференціація процесу на два етапи максимальна при значенні ступеня допування  $y = 0,2$ . Таким чином, оборотна електрохімічна інтеркаляція / деінтеркаляція йонів  $\text{Li}^+$  в ЛМШ ( $y = 0,0$ ) описується як:



Відповідно до аналізу потенціодинамічних залежностей (рис. 7) максимальний заряд  $\epsilon$  для системи  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4 / 3 \text{ M Li}_2\text{SO}_4$  (35,9 Кл/см<sup>2</sup> для реакції окислення та 25,4 Кл/см<sup>2</sup> для реакції відновлення). Для ступенів допування  $y = 0,3 - 0,5$  заряд, який переноситься при протіканні реакцій окислення / відновлення, зменшується більш як в 2 рази, що визначає зменшення ємності електрохімічної системи (рис. 8). Із збільшенням швидкості

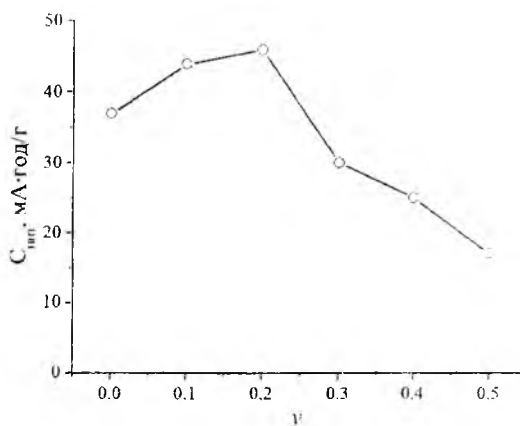


Рис. 8. Залежність питомої ємності шпінелі  $\text{Li}_{1-y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  у 3 М  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  від ступеня заміщення  $y$  ( $s = 0,5$  мВ/с)

ті сканування спостерігається об'єднання піків на зарядній / розрядних залежностях та ріст відстані між ними. Встановлено, що піковий струм зростає пропорційно до  $s$ , що пов'язано з можливістю зміни ступеня окислення йонів марганцю.

Для дослідження фізико-хімічних процесів, що відбуваються на межі розділу електрод / електроліт, був використаний метод спектроскопії електрохімічного імпедансу (CEI). Оптимальні результати фітінгу експериментальних кривих  $Z'(-Z'')$  (рис. 9, а) отримані при застосуванні електричної еквівалентної схеми (ЕЕС), базованої на моделі Войта (рис. 9, б). Елементи постійної фази CPE використано для забезпечення гнучкості моделювання у випадку проявів фрактальних властивостей системи. Незалежно від ступеня допування ЕЕС включає в себе послідовно з'єднані опір  $R_s$  (опір електроліту, контактів та підвідних опорів), ланку  $R_1-CPE_1$  (моделює імпеданс дифузійного проникнення йонів літію через межу поділу матеріал / електроліт та їх подальшої дифузії в частинці),  $CPE_2$  – елемент постійної фази емісійного типу, що відображає розподіл просторового заряду в шпінелі,  $R_2$  – опір перенесення заряду в шпінелі). Значення параметрів схеми наведено в табл. 4. Хід імпедансних кривих (рис. 9) вказує на однотипну поведінку шпінельного електроду у водному електроліті незалежно від ступеня заміщення літієм. Імпедансний спектр для всіх зразків у високочастотній області ( $f > 5000$  Гц) містить деформоване півколо, що передбачає перебіг фарадеївських процесів у системі і низькочастотну лінійну частину. Кутовий коефіцієнт нахилу лінійної ділянки залежності  $Z''(Z')$  для низькочастотної області ( $f < 10$  Гц) відрізняється від 1, що, як правило, зумовлено відхиленням від ідеальної дифузії. Збільшення ступеня заміщення літієм позначається на величині дійсного та уявного опорів тільки в низькочастотній ділянці спектру, причому їх значення при  $y = 0,1$  та  $y = 0,2$  є дещо вищими, ніж для  $y = 0$ ; при  $y > 0,2$  ці параметри зменшуються. Спостерігається також збільшення кута відхилення спектру від уявної осі  $Z''$ , що може свідчити про домінування дифузійних обмежень над кінетичними. Оскільки параметри  $R_s$ ,  $CPE_1$ ,  $R_1$  змінюються мало, то можна стверджувати, що ріст ступеня допування не впливає на перебіг процесів на міжфазній межі електрод / електроліт.

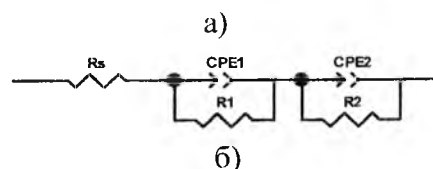
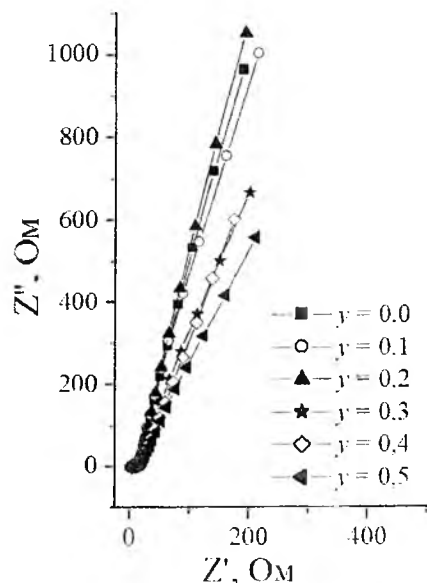


Рис. 9. Імпедансні спектри (а) для системи  $Li_{1-y}Mn_{2-y}O_4 / 3 M Li_2SO_4$  ( $y = 0,0 - 0,5$ ) і використана для їх апроксимації ЕЕС (б)

Таблиця 4

Значення елементів ЕЕС для системи  $Li_{1-y}Mn_{2-y}O_4 / 3 M Li_2SO_4$

$y$	$R_s$ , Ом	$CPE_1-T$ , мОм·с <sup>-1/2</sup>	$CPE_1-P$	$R_1$ , Ом	$CPE_2-T$ , Ф	$CPE_2-P$	$R_2$ , Ом
0,0	3,48	0,025	0,33	24,1	0,014	0,93	10228
0,1	3,46	0,026	0,37	24,5	0,013	0,95	11992
0,2	3,51	0,026	0,34	24,6	0,012	0,94	13349
0,3	3,49	0,025	0,34	26,4	0,014	0,89	7544
0,4	3,50	0,024	0,35	28,8	0,017	0,86	6872
0,5	3,82	0,022	0,38	30,2	0,018	0,85	5938

На циклічних вольтамперограмах для електродів на основі  $Li_{1,2}Mn_{1,8}O_4$  та ВКА-3 (відносно  $Ag/AgCl$  електроду порівняння) спостерігаються дві пари піків, які свідчать про перебіг окисно-відновних реакцій деінтеркаляції / інтеркаляції йонів літію при потенціалах в околі 1,15 В на зарядній кривій і 0,75 В на розрядній кривій (рис. 10). Циклічна вольтамперограма для електроду на основі ВКА-3 характеризується прямокутною формою в діапазоні потенціалів від 0,2 до -0,8 В, що характерно для емісійного механізму накопичення заряду в ПЕШ і відповідає оборотнім процесам перенесення йонів літію через межу поділу ПВМ / електроліт. У водному електроліті процес зарядки (деінтеркаляція йонів  $Li^+$  з ЛМШ) супроводжується виділенням кисню на катоді і водню на вуглецевому аноді при впровадженні в нього йонів літію (процес

розряду). Окрім того, потенціал, при якому виділяється кисень і водень, залежить від величини рН електроліту [17]. Зважаючи на це, напруга заряду / розряду гібридної системи ВКА-3 /  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $y = 0,0 - 0,5$ ) в 3 М водному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  контролювалася в діапазоні (0-1,8) В для уникнення виділення  $\text{O}_2$  і  $\text{H}_2$ .

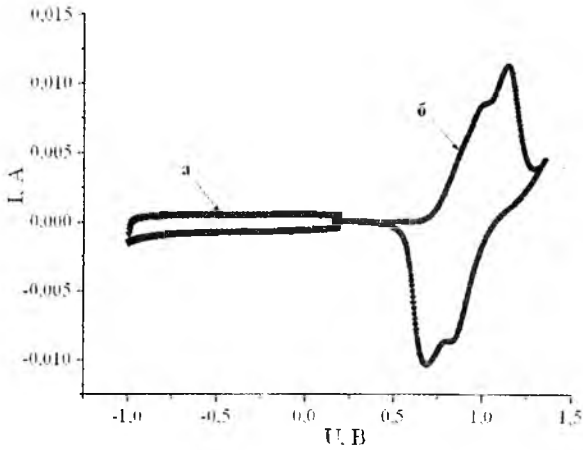


Рис. 10. Циклічні вольтамперограми для (а) ВКА-3; (б)  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  в 3М водному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Швидкість сканування становила 0,5 мВ/с

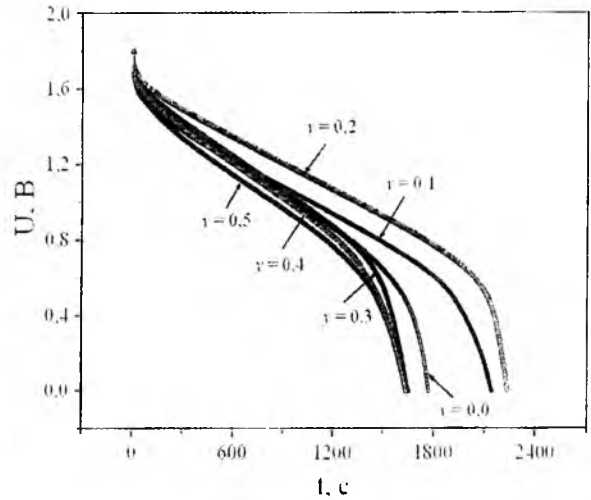


Рис. 11. Розрядні криві ГЕК системи ВКА-3 / 3 М  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  /  $\text{Li}_{1,y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  при густині струму 4  $\text{mA}/\text{cm}^2$

На основі аналізу розрядних кривих (рис. 11) можна зробити висновок, що електрохімічна комірка на основі системи ВКА-3 /  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  у 3 М  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  електроліті показує похилий профіль напруги при її середньому значенні близько 1,2 В і максимальною напругою заряду 1,8 В. На всіх отриманих розрядних кривих можна виділити прямолінійну ділянку зміни напруги, яка була взята за основу для розрахунку питомих енергетичних характеристик ГЕК (табл. 5): питомих ємності  $C_{\text{нум}}$  (мА·год/г), енергії  $W_{\text{нум}}$  (Вт·год/кг) і потужності  $P_{\text{нум}}$  (Вт/кг):

$$C_{\text{нум}} = \frac{I \cdot (t_2 - t_1)}{m}, \quad (2)$$

$$W_{\text{нум}} = \frac{U_{\text{роб}} \cdot I \cdot (t_2 - t_1)}{m}, \quad (3)$$

$$P_{\text{нум}} = \frac{U_{\text{роб}} \cdot I}{m}, \quad (4)$$

де  $I$  – заряд / розрядний струм;  $t_2 - t_1$  – час розряду;  $U_{\text{роб}} = (U_1 + U_2)/2$  – робоча напруга;  $m$  – сума мас позитивного і негативного електродів.

Таблиця 5

Питоми енергетичні характеристики системи ВКА-3 / 3 М  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  /  $\text{Li}_{1,y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  в залежності від складу анодної речовини

$y$	Насипна густина ЛМШ, $\text{г}/\text{см}^3$	Питома поверхня ЛМШ (по ВЕТ), $\text{м}^2/\text{г}$	Питома ємність $C_{\text{нум}}$ , мА·год/г	Питома енергія $W_{\text{нум}}$ , Вт·год/кг	Питома потужність $P_{\text{нум}}$ , Вт/кг
0,0	1,55	1,5	14,7	16,4	37,2
0,1	1,62	1,8	17,3	19,1	36,8
0,2	1,66	2,1	19,7	23,0	38,0
0,3	1,48	1,8	12,6	14,7	38,8
0,4	1,33	1,8	12,4	14,4	38,8
0,5	1,31	1,6	12,4	14,4	38,8

Максимальними значеннями питомої ємності (19,7 мА·год/г) і питомої енергії (23,0 Вт·год/кг) характеризується ГЕК на основі системи ВКА-3 / 3 М Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub>, що узгоджується з попередніми дослідженнями анодного матеріалу, які показали найкращі значення як для провідних властивостей Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> (у порівнянні з іншими шпінелями), так і найвищі питомі енергетичні характеристики при електрохімічних дослідженнях системи електрод / електроліт.

Циклічні вольтамперограми системи Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> / 3 М Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / ВКА-3 для швидкостей сканування 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 мВ/с наведено на рис. 12. Для цієї системи на розрядній вітці при швидкості сканування 2 мВ/с в околі 0,9 В спостерігається пік, який відповідає інтеркаляції йонів літію в структуру Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub>. Форма вольтамперограм при низьких значеннях швидкості сканування *s* несиметрична і відрізняється від прямокутної форми. При збільшенні швидкості сканування спостерігається зменшення характерного піку (рис. 12) та вирівнювання значень заряду перенесеного при анодному і катодному процесах, що зумовлено інерційністю окисно-відновних реакцій.

Для з'ясування змін, що відбуваються в структурі шпінелі при деінтеркаляції / інтеркаляції йонів Li<sup>+</sup>, проведено рентгенодифрактометричні дослідження матеріалу аноду після заряду та розряду ГЕК (рис. 13). Зміна відносного вмісту йонів літію в структурі шпінелі фіксується в змінах сталої ґратки та інтегральної інтенсивності Х-променевої рефлексії на дифрактограмі (рис. 13). Зокрема, стала ґратки шпінелі після заряду зменшується з 8,2290 Å до 8,2270 Å (похибка ±0,0008 Å), а кисневий параметр зростає, що відповідає зменшенню кількості йонів літію в ґратці шпінелі з одночасним збільшенням віддалі O<sup>2-</sup>-Li<sup>+</sup>. Перерозподіл інтенсивностей між рефлексами дифрактограми свідчить про можливість входження йонів марганцю в тетраедричні порожнини. Водночас спостерігається формування 10 мас. % фази λ-MnO<sub>2</sub> (просторова група симетрії *Fd3m*, 227), що зумовлено електрохімічним вилученням йонів Li<sup>+</sup> з ґратки шпінелі в процесі заряду ГЕК. Зважаючи на те, що в ґратці є вакантні тетраедричні і октаедричні порожнини, а йони кисню можуть зміщуватися в напрямку йонів літію, збільшення чи зменшення кількості літію в ґратці призводить до зміни кисневого параметра. Під час розряду комірки відбуваються протилежні процеси: інтеркаляція йонів Li<sup>+</sup> в структуру шпінелі приводить до росту сталої ґратки (до 8,2298 Å) та зменшення величини кисневого параметра до значень, які спостерігалися у вихідному зразку.

Використання неполяризованого електроду, а саме Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub>, дозволило підвищити напругу одиничного елемента, збільшивши робочий інтервал напруг (табл. 6). Як наслідок, питома енергія гібридної системи зростає і дорівнює 12-18 Вт·год/кг, що в 3-4 рази перевищує відповідні значення для симетричної комірки на основі ПВМ (ВКА-3).

Дослідження електрохімічної поведінки системи ПВМ / ЛМШ у органічних електролітах показало, що вплив сольватації на взаємодію йон-пора проявляється сильніше, ніж у водних розчинах, оскільки сольватовані молекули є більшими за розмірами, ніж молекули H<sub>2</sub>O [18].

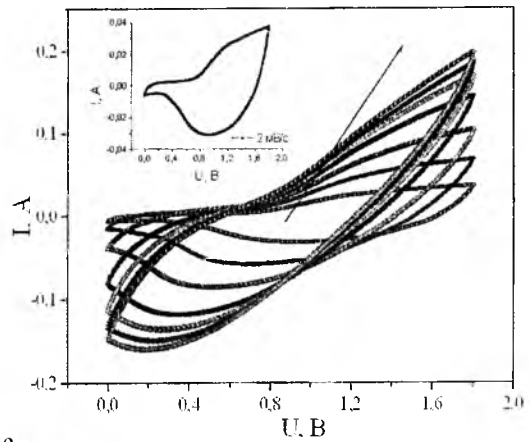


Рис. 12. Циклічні вольтамперограми для Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub> / 3 М Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / ВКА-3 (стрілка вказує на напрямок збільшення швидкості сканування *s*)

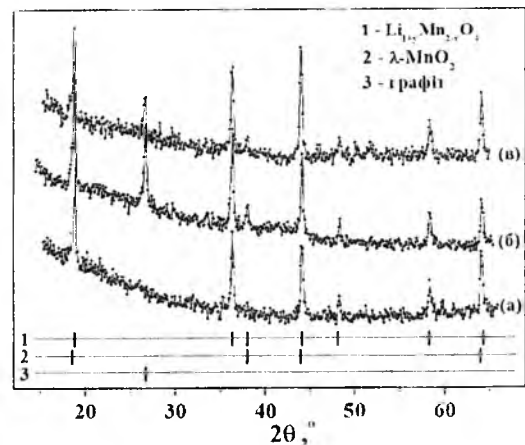


Рис. 13. Х-променеві дифрактограми шпінелі Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub>: (а) – вихідний матеріал; (б) – після заряду ГЕК; (в) – після заряду / розряду ГЕК.

Питомі енергетичні характеристики для симетричних і гібридних ЕК

Електродний матеріал (-/+)	Електроліт	Структура комірки	Максимальна напруга, В	Густина струму, $\text{mA}/\text{cm}^2$	Питома ємність, $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$	Питома енергія, $\text{Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$
ВКА-3/ВКА-3	33% КОН	Симетрична	1	4	9,7	4,7
ВКА-3/ВКА-3	0,5M $\text{Li}_2\text{SO}_4$	Симетрична	1	4	5,2	2,5
ВКА-3/ $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$		Гібридна	1,8	4	14,3	17,8
	0,5M $\text{K}_2\text{SO}_4$	Гібридна	1,8	4	12,8	14,4
	0,5M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Гібридна	1,8	4	11,3	12,5

На рис. 14 показані розрядні криві ГЕК, отримані при густині струму  $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$  в діапазоні напруг від 0 до 2,6 В при застосуванні різних електролітів. Після заряду до 2,6 В комірки розряджалися без витримки при постійній нарузі. Розряд комірки з електролітом на основі пропіленкарбонату відбувається за лінійним законом в діапазоні напруг 1,7-0 В, що свідчить про типову ємнісну поведінку, на відміну від комірки з електролітом на основі ацетонітрилу, крива розряду якої носить нелінійний характер. Питома ємність ГЕК ВКА-3 /  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ , розрахована для випадку застосування ацетонітрилу, становила  $20,7 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  ( $64,7 \text{ Ф}/\text{г}$ ), а питома енергія –  $23,8 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$ . На початку розряду спостерігається стрибок потенціалу  $\Delta U_R$ , величина якого зростає із збільшенням густини струму. На відміну від системи з електролітом на основі ацетонітрилу, гібридна система на основі пропіленкарбонату володіє вдвічі більшим стрибком потенціалу  $\Delta U_R$  на початку розряду, що свідчить про більший внутрішній опір такої системи. Питома ємність ГЕК на основі пропілен карбонату становила  $16,2 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  ( $58,3 \text{ Ф}/\text{г}$ ), а питома енергія –  $16,2 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$ .

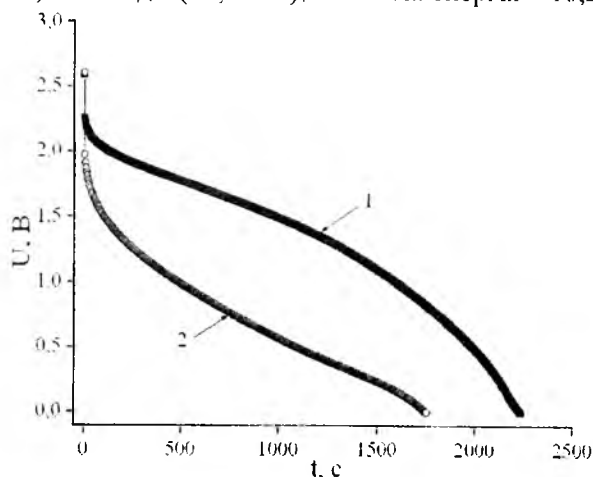


Рис. 14. Розрядні криві для комірки ВКА-3 /  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  в 1 М розчині  $\text{LiBF}_4$ :  
1 – в ацетонітрилі, 2 – в пропіленкарбонаті при густині струму  $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$

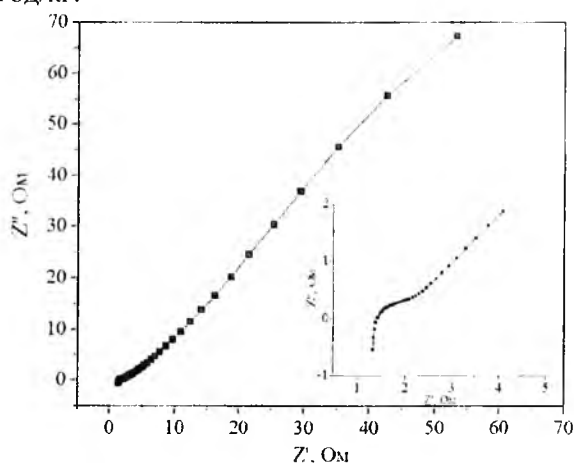


Рис. 15. Діаграма Найквіста для ГЕК з 1 М розчином  $\text{LiBF}_4$  в ацетонітрилі

На рис. 15 подано діаграму Найквіста, побудовано для гібридної системи конденсаторного типу ВКА-3 /  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  в 1 М розчині  $\text{LiBF}_4$  / РС. Високочастотна ділянка діаграми Найквіста має вигляд деформованого півкола (вставка на рис. 15), яке, враховуючи вказаний діапазон частоти, можна приписати процесам взаємодії йонів, що містяться в розчині, з поверхнею електродного матеріалу, а саме формуванню поверхневого твердотільного шару. Нахилена під кутом приблизно  $45^\circ$  до дійсної осі низькочастотна ділянка діаграми Найквіста відображає дифузійні обмеження щодо перенесення заряду, насамперед в електроді на основі ЛМШ.

Таким чином, в результаті проведеного комплексу електрохімічних досліджень встановлені умови, при яких шпінель складу  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  може бути з успіхом використана в якості електродного матеріалу для електрохімічних гібридних конденсаторів високої питомої енергії з робочою напругою елемента 2,6 В для органічних електролітів.

На основі вище досліджених вуглецевого матеріалу (*BKA-3*) як катоду і легованої літійем шпінелі  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  як аноду були виготовлені лабораторні зразки ГЕК гудзикого типу в корпусах типорозміром “2016”. В якості електроліту використовувався 3М водний розчин солі  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Дослідження показали, що після 300 циклу при густині струмі заряду / розряду  $4 \text{ mA/cm}^2$  кулонівська ефективність є практично незмінною і становить 97 %. ГЕК володіє розрядною питомою ємністю  $11,4 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ , енергією  $14,3 \text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$  і потужністю  $67,5 \text{ Вт/кг}$ .

## Висновки

1. Встановлено функціональний зв'язок між величиною температури карбонізації та морфологічними характеристиками приповерхневого шару пористого вуглецевого матеріалу. Виявлено, що максимальне значення величини питомої площі поверхні (до  $680 \text{ м}^2/\text{г}$ ) досягається при температурі карбонізації  $1073\pm 3 \text{ К}$ . Термічна активація гідротермально карбонізованого пористого вуглецевого матеріалу формує нанопори розмірами в діапазоні 1-2 нм та ініціює утворення пор діаметром в околі 4 нм.

2. З'ясовано, що питома ємність пористого вуглецевого матеріалу у 0,5 М водних розчинах  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{K}_2\text{SO}_4$  зменшується з ростом розмірів сольватного комплексу, сформованого іонами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  та  $\text{K}^+$ .

3. Показано, що використання 3 М водного розчину солі  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  формує оптимальну структуру ПЕШ межі поділу електроліту з ПБМ, що забезпечує питому ємність вуглецевих матеріалів  $80 - 110 \text{ Ф/г}$  при розрядних струмах  $20 - 4 \text{ mA/cm}^2$ .

4. Для шпінелі  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $y = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) з ростом температури зростає перколяційна складова провідності і досягає максимального значення провідності при постійному струмі ( $0,04 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ ) для системи  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ .

5. З'ясована електрохімічна поведінка  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $y = 0,0 - 0,5$ ) у 3 М водному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Показано, що процес деінтеркаляції / інтеркаляції іонів  $\text{Li}^+$  з / в структуру шпінелі  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  не супроводжується деструкцією розчинника. Встановлено, що питома ємність шпінелі  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  у електроліті 3 М  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  залежить від ступеня надлишкового літію  $y$ ; максимальне значення питомої ємності ( $46 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ ) зафіксовано для системи  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ . Спостерігається двостадійний характер процесу вилучення іонів  $\text{Li}^+$  з катіонних позицій ґратки шпінелі, після завершення якого формується фаза  $\lambda\text{-MnO}_2$ , причому диференціація процесу на два етапи максимальна при значенні ступеня допування  $y = 0,2$ .

6. Доведено, що літій-марганцеві шпінелі  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $y = 0,0 - 0,5$ ) можуть бути застосовані в якості ефективного анодного матеріалу для гібридних електрохімічних конденсаторів з робочою напругою 1,8 В (для водних електролітів) та питомими ємністю, енергією та потужністю  $19,7 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ ,  $23 \text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$  та  $38 \text{ Вт/кг}$ , відповідно. Для гібридних електрохімічних конденсаторів системи  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4 / \text{BKA-3}$  з робочою напругою 2,6 В питомі ємності становлять 20,7 і 16,2  $\text{mA}\cdot\text{год/г}$ , а питомі енергії  $23,8 \text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$  і  $16,2 \text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$  при застосуванні в якості електролітів 1 М розчинів  $\text{LiBF}_4$  в ацетонітрилі та  $\text{LiBF}_4$  в пропілен карбонаті, відповідно (густина струму заряду / розряду  $4 \text{ mA/cm}^2$ ).

7. На основі отриманих електродних матеріалів сформовано лабораторні зразки ГЕК в корпусах типорозміру “2016” максимальна питома енергія яких становить  $14,5 \text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$  для водного електроліту (3 М водний розчин солі  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  у воді).

1. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* / B. E. Conway – New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
2. International Energy Agency / Report on the first phase of the IEA implementing agreement for hybrid electric vehicle technology and programmes – 1993-1999. – 1999. – 41 p.
3. Конденсаторы с двойным электрическим слоем (ионисторы): разработка и производство / В. Кузнецов, О. Панькина, Н. Мачковская, Е. Шувалов, И. Востриков // Компоненты и технологии. – 2005. – №6.
4. Belyakov A. I. Asymmetric electrochemical supercapacitors with aqueous electrolytes / A. I. Belyakov // 3<sup>rd</sup> European Symposium on Supercapacitors and Applications. – Roma, Italy. – 2008.
5. Гібридні системи на основі літій-марганцевої шпінелі і пористого вуглецевого матеріалу / І.М. Будзуляк, Н.Я. Іванічок, Р.П. Лісовський, Б.І. Рачій // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2012. – Випуск XIV. – С.83-91.



6. The application of porous carbon material in hybrid capacitor systems / [I.M. Budzulyak, N.Y. Ivanichok, R.P. Lisovsky et al.] // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology. – Berezove, the Crimea, Ukraine, 2010. – P. 38.
7. Гибридный суперконденсатор системы нанопористый углерод/металлоксидная шпинель / [Б.К. Остафийчук, И.М. Будзуляк, Н.Я. Иваничок и др.] // Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь-Россия-Украина (НАНО-2010): Тезисы II Междунар. науч. конф. – Киев, 2010. – С. 491.
8. The effect of electrode material phase composition on specific energy characteristics of hybrid capacitors / [N.Y. Ivanichok, I.M. Budzulyak, R.P. Lisovsky, I.P. Yaremiiy] // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XIII Міжнародної конференції. – Івано-Франківськ. – 2011. – Т.1 – С. 250.
9. Генезис пористої структури вуглецю із рослинної сировини внаслідок температурної активації / Б. К. Остафійчук, І. М. Будзуляк, Н. Я. Іванічок [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 2. – С.434-437.
10. Поведінка пористого вуглецевого матеріалу у водних електролітах  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та  $\text{K}_2\text{SO}_4$  / Б. К. Остафійчук, М. В. Вишиванюк, Н. Я. Іванічок [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 1. – С. 236-243.
11. Вплив структурних характеристик нанопористого вуглецевого матеріалу на електрохімічні властивості конденсаторних систем типу  $\text{C}/\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{C}$  / І. М. Будзуляк, М. В. Вишиванюк, Б. І. Рачій, Н. Я. Іванічок [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 4. – С. 944-948.
12. Коровин Н. В. Электрохимическая интеркаляция. Структура интеркалируемых материалов и ее изменение / Н. В. Коровин // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, №7. – С. 741 – 747
13. Li W. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes / W. Li, J. R. Dahn, D. S. Wainwright // Science. – 1994. – Vol. 264, № 5162. – P. 1115-1118.
14. Структура та електрохімічні властивості літій-марганцевої шпінелі  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 0,5$ ) / Б. К. Остафійчук, І. М. Будзуляк, Н. Я. Іванічок [та ін.] // Фізична інженерія поверхні. – 2012. – Т. 10, № 1. – С. 72-77.
15. Гасюк І. М. Катодні матеріали літійових акумуляторів струму на основі  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  / І. М. Гасюк, І. М. Будзуляк, С. А. Галігузова. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2006. – Т. 4, № 3. – С. 613-622.
16. Arillo M. A. Crystal structure and electrical properties of  $\text{LiFeTiO}_4$  spinel / M. A. Arillo, M. L. Lopez, E. Perez-Carre // Solid State Ionics. – 1998. – Vol. 107, № 3. – P. 307-312.
17. Park S.-I. Symmetric cell with  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for aqueous lithium-ion battery / S.-I. Park, S. Okada, J.-I. Yamaki // Journal of Novel Carbon Resource Sciences. – 2011. – Vol. 3. – P. 27-31.
18. Электрохимические свойства гибридной системы литий-марганцевая шпинель/органический электролит/углерод / Н. Я. Иваничок, Р. И. Мерена, Р. П. Лисовский [и др.] / Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах // Материалы XII Международной конференции. – Краснодар, 1-6 октября 2012. – С. 16-18.

**Іванічок Наталія Ярославівна** – кандидат фізико-математичних наук, провідний фахівець Спільної лабораторії Інституту металофізики НАН України та ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Будзуляк Іван Михайлович** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

#### Рецензент

**Григорчак І.І.** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка».

## АНИЗОТРОПНІ ЕФЕКТИ В ДЕФЕКТНІЙ ПІДСИСТЕМІ ІОННО-ІМПЛАНТОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ СТРУКТУРОЮ ГРАНАТУ

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Встановлено існування анізотропії в орієнтації призматичних дислокаційних петель, що формуються в приповерхневих шарах монокристалів після іонної імплантації. Записано співвідношення, які дають можливість врахувати анізотропію в орієнтації призматичних дислокаційних петель, для обчислення статичного фактора Дебая-Валлера  $E$  та коефіцієнта екстинкції  $\mu_{ds}$ . Використовуючи отримані співвідношення, обчислено значення статичного фактора Дебая-Валлера та коефіцієнта екстинкції для відбивань (444), (888) та (880) та призматичних дислокаційних петель з векторами Бюргерса, паралельними до напрямків виду  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  та  $\langle 100 \rangle$ . Розроблені підходи застосовано при аналізі кристалічної структури приповерхневих шарів Ві-заміщених ферит-гранатових плівок, імплантованих іонами бору. Проаналізовано вплив імплантаційно наведених напруг на магнітну мікроструктуру приповерхневих шарів ФГП та особливості формування в них смугової доменної структури.

**Ключові слова:** ефекти анізотропії, призматичні дислокаційні петлі, монокристали гадоліній-галієвого гранату, ферит-гранатові плівки, іонна імплантація, X-променева дифрактометрія.

U.O. Tomyn, I.P. Yaremij

## ANISOTROPIC DEFECT SUBSYSTEM EFFECTS IN ION-IMPLANTED MATERIAL STRUCTURE OF GRENADES

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The existence of anisotropy in the orientation of the formed in the subsurface layers of single crystals after ion implantation prismatic dislocation loops was found in the dissertation work. The expressions, that make it possible to take into account the anisotropy in the orientation of the prismatic dislocation loops in calculating of the static Debye-Waller factor  $E$  and the extinction coefficient  $\mu_{ds}$ , were derived. The values of static Debye-Waller factor and the extinction coefficient for reflections (444), (888) and (880) and prismatic dislocation loops with Burgers vectors parallel to the directions of the  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  and  $\langle 100 \rangle$  types were calculated using obtained expressions. Developed approaches were applied for analysis of crystal structure of subsurface layers of Bi-substituted ferrite-garnet films, implanted by boron ions.

**Keywords:** effects of anisotropy, prismatic dislocation loops, gadolinium-gallium garnet single crystals, ferrite-garnet films, ion implantation, X-ray diffractometry.

### Вступ

Однією із центральних проблем сучасного матеріалознавства є визначення взаємозв'язків між властивостями функціональних монокристалічних матеріалів і характеристиками дефектів в них, як ростовими, так і цілеспрямовано індукованими.

Зручними модельними зразками із складним базисом для дослідження розподілу структурних дефектів (ростових та наведених післяростовою обробкою) в об'ємі та приповерхневих шарах монокристалів є кристали гадоліній-галієвого гранату (ГГ,  $Gd_3Ga_5O_{12}$ ), які використовуються в якості матеріалів оптоелектронної техніки (хвилеводи, люмінофори для світлодіодів), а також в якості підкладок для ферит-гранатових плівок (ФГП). Епітаксійні монокристалічні ФГП застосовуються в НВЧ-техніці, магнітооптиці, сенсорах магнітних полів, що робить їх важливими з прикладної точки зору дослідження.

Одним із методів цілеспрямованої зміни властивостей приповерхневих шарів матеріалів є іонна імплантація. Рухаючись в твердому тілі, іони втрачають свою енергію внаслідок взаємодії з електронами (як зв'язаними, так і вільними) та ядрами мішені. Вздовж траєкторії руху імплантованих

іонів утворюються вакансії та міжвузельні атоми, які у подальшому можуть об'єднуватися, утворюючи кластери та дислокаційні петлі. В результаті у кристалі утворюється приповерхневий шар із зміненою структурою, властивості якого визначаються як розподілом радіаційних дефектів та імплантованих домішкових іонів, так і тензором напруг, наведених у результаті зміни міжплощинної відстані. Сумарне поле зміщень у певній точці є результатом накладання полів зміщень дефектів різного типу. Таким чином, структурні характеристики імплантованого шару залежатимуть від розподілу полів напруг, параметри яких, в свою чергу, визначатимуться формою, розмірами, концентрацією дефектів, а у випадку дислокаційних петель та циліндричних чи дискових кластерів – ще й їх просторовою орієнтацією. Визначити чисельні характеристики радіаційних дефектів можна методами X-променевої дифрактометрії. При цьому достовірність отриманих результатів визначається фізичною обґрунтованістю моделі системи дефектів, використаної при розрахунку кутового розподілу інтенсивності X-променів, дифрагованих на реальному кристалі з порушеним приповерхневим шаром. Існуючі на сьогодні методика базуються на припущенні, що дефекти утворюються у всіх кристалографічних площинах з однаковою імовірністю, що не завжди відповідає дійсності.

Отже, актуальним питанням на сьогодні є вивчення складних радіаційних дефектів у іонно-імплантованих шарах монокристалів та плівок із структурою гранату, особливо при одночасному заміщенні іонів у кількох підґратках, а також вплив імплантації на магнітну мікроструктуру ФГП. Також необхідним є вироблення нових та удосконалення існуючих методик визначення числових характеристик дефектів, зумовлених іонною імплантацією, які б враховували анізотропію в орієнтації сферично несиметричних дефектів.

Основною метою роботи було отримання аналітичних виразів чутливих до дефектів параметрів X-променевої дифрактометрії, які б враховували ефекти анізотропії в орієнтації призматичних дислокаційних петель, та застосування розроблених підходів до дослідження іонно-імплантованих матеріалів зі структурою гранату.

## Результати дослідження та їх обговорення

Врахування ефектів анізотропії в орієнтації радіаційно індукованих дислокаційних петель при дослідженні матеріалів з допомогою статистичної динамічної теорії розсіяння X-променів дасть можливість розширити можливості діагностики, покращити точність розшифровки експериментальних КДВ, отримати коректніші значення параметрів дислокаційних петель, зумовлених іонною імплантацією. Встановлені в роботі параметри кристалічної структури та магнітної мікроструктури іонно-імплантованих ФГП можуть бути використані для оптимізації режимів їх іонної імплантації та створення профілів напруг наперед заданого типу.

Незважаючи на велику кількість праць, що висвітлюють основні положення динамічної теорії розсіяння X-променів монокристалами з дефектами, та вагомий розвиток цієї теорії за останні роки, який дав можливість здійснювати X-променеву діагностику матеріалів на суттєво вищому рівні, обчислення статичного фактора Дебая-Валлера та коефіцієнта екстинкції здійснювалися в припущенні, що петлі формуються у всіх кристалографічно еквівалентних площинах з однаковою імовірністю. Але, як показують експериментальні дані, дислокаційні петлі, що формуються в приповерхневих шарах монокристалів після їх імплантації, зустрічаються в різних площинах з різною імовірністю. Тому при розрахунку статичного фактора Дебая-Валлера та коефіцієнта екстинкції потрібно враховувати взаємну орієнтацію вектора дифракції  $\vec{H}$  та векторів Бюргерса  $\vec{b}$  наявних в кристалі петель. Це дасть можливість не тільки коректніше обчислювати дифузну складову інтенсивності розсіяних X-променів, але, через коефіцієнти Фур'є-поляризованості, – і когерентну. У свою чергу це значно підвищить точність діагностики дефектної підсистеми матеріалів, зокрема імплантованих шарів монокристалів, а, отже, властивостей матеріалу, що визначаються дефектною підсистемою.

Для призматичних дислокаційних петель аналітичний вираз статичного фактора Дебая-Валлера вперше записано в роботах М. А. Кривоглаза [1] та П. Дедерікса [2]:

$$L = \frac{cR_0^3}{V_c} (Hb)^{3/2} \eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0), \quad (1)$$

де  $c$  – середня концентрація дефектів,  $R_0$  – усереднений радіус петлі,  $V_c$  – об'єм елементарної комірки кристалу,  $\vec{b}^0 = \vec{b}/b$  – одиничний вектор у напрямку вектора Бюргерса петлі  $\vec{b}$ ,  $\vec{H}^0 = \vec{H}/H$  – одиничний вектор у напрямку вектора дифракції  $\vec{H}$ . Коефіцієнт  $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$  у загальному випадку залежить від взаємної орієнтації вектора дифракції  $\vec{H}$  та вектора Бюргерса петлі  $\vec{b}$ . У припущенні, що петлі формуються у всіх кристалографічних площинах з однаковою імовірністю, коефіцієнт  $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$  є близьким до 0,5. Саме це значення коефіцієнта  $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$  зазвичай береться при обчисленнях статичного фактора Дебая-Валлера.

Коефіцієнт поглинання внаслідок дифузного розсіяння (коефіцієнт екстинкції)  $\mu_{ds}(\Delta\theta)$  визначається за формулою:

$$\mu_{ds} = c C^2 E^2 m_0 \left[ \frac{1}{2} (J^1(k_0) + J^2(k_0)) \pm W(1+W^2)^{-\frac{1}{2}} \frac{1}{2} (J^1(k_0) - J^2(k_0)) \right], \quad (2)$$

де  $W = -\left(\vec{K} + \frac{1}{2}\vec{H}\right)\vec{H}/CK^2|\chi_H|e^{-L}$ ;  $K = 2\pi/\lambda$  – модуль хвильового вектора падаючої хвилі;  $C = 1$  для  $\sigma$ -поляризації,  $C = \cos 2\theta_B$  для  $\pi$ -поляризації;  $k_0$  – величина відхилення вузла оберненої ґратки (ОГ)  $H$  від сфери Евальда;  $m_0 = \frac{\pi V_c}{4} \left(\frac{H|\chi_{Hr}|}{\lambda}\right)^2$ ;  $\lambda$  – довжина хвилі випромінювання;  $\chi_{Hr}$  – дійсна

компонента діелектричної сприйнятливості кристалу  $\chi_H$ ;  $J^l(k_0) = \frac{1}{\pi} \int dS_{K'} F(\vec{q})$  – інтеграл по сфері Евальда поблизу вузла ОГ;  $dS_{K'}$  – елемент площі на площині, яка апроксимує сферу Евальда біля вузла ОГ,  $F(\vec{q}) = |\vec{v}_{\vec{q}}|^2$ ,  $\vec{v}_{\vec{q}} = \vec{H}\vec{u}_{\vec{q}}$ ,  $\vec{u}_{\vec{q}}$  – фур'є-компонента поля зміщень довкола дефекту,  $l = 1, 2$ .

Після усереднення по всіх можливих напрямках вектора Бюргерса дислокаційних петель  $J^1$  стає рівним  $J^2$  і вираз (2) значно спрощується:

$$\mu_{ds} = c C^2 E^2 m_0 \left(\frac{\pi b R_0^2}{V_c}\right)^2 D(\vec{H}^0, \vec{b}^0) \ln \frac{q_m^2}{q_c^2}. \quad (3)$$

Тут коефіцієнт  $D(\vec{H}^0, \vec{b}^0) = \left[ \frac{4}{15} + \frac{1-1+6\nu+3\nu^2}{30(1-\nu)^2} \cos^2 \theta_B \right]$  і, у зв'язку з усередненням, не залежить

від взаємної орієнтації вектора дифракції  $\vec{H}$  та вектора Бюргерса петлі  $\vec{b}$ ;  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона;  $q_m$  – межа розділу областей дифузного розсіяння Хуаня і Стокса-Вільсона;  $q_c$  – параметр обрізання зі сторони малих  $q$ .

Вперше коефіцієнт  $\mu_{ds}(\Delta\theta)$  був введений в [3] і незалежно в [2], причому в останній роботі вираз отриманий при умові  $\Delta\theta = 0$ . На практиці для діагностики реальних кристалів широко застосовується метод кривих гойдання, тому для його адекватного застосування, а також для врахування динамічних ефектів в дифузній компоненті відбиваючої здатності, необхідне врахування залежності коефіцієнта  $\mu_{ds}(\Delta\theta)$  від відхилення падаючого променя від точної умови Бреґа. Також потрібно було врахувати комплексний характер імпульсу  $\vec{q}$ , переданого за рахунок розсіяння на спотвореннях, викликаних дефектами, і те, що дифузне розсіяння має різний характер у двох областях: Хуаня і Стокса-Вільсона. Усі перелічені зауваження були враховані В. Б. Молодкіним із співробітниками (див. напр. [4]), що не тільки дало можливість коректно описати поведінку диференційної інтенсивності дифузного розсіяння в області асимптотичного дифузного розсіяння ( $k \gg k_m$ ), але й позбавило необхідності введення параметра обрізання при малих  $q$ , цим самим зробивши коректним обчислення коефіцієнта екстинкції для великих дефектів. У цьому випадку

$$J(k_0) = \begin{cases} J_H(k_0) + J_{H-SW}(k_0), & |k_0| < k_m \\ J_{SW}(k_0), & |k_0| \geq k_m \end{cases} \quad (4)$$

$$\text{де } J_H(k_0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{k_m^2 - k_0^2} dk'^2 F^H(\vec{q}), J_{H-SW}(k_0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{k_m^2 - k_0^2}^{\infty} dk'^2 F^{SW}(\vec{q}), J_{SW}(k_0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} dk'^2 F^{SW}(\vec{q}).$$

$$\text{Функція } F^H(\vec{q}) = \left( \frac{\pi b R_0^2}{V_c} \right)^2 \left( \frac{4}{15} + \frac{1}{15} \frac{-1 + 6\nu + 3\nu^2 (\vec{H}^0 \vec{q})^2}{(1-\nu)^2 |\vec{q}|^2} \right) \frac{1}{|\vec{q}|^2} \quad \text{відповідає зоні дифузного}$$

розсіяння Хуаня,  $F^{SW}(\vec{q}) = F^H(\vec{q}) \frac{k_m^2}{|\vec{q}|^2}$  – дифузному розсіянню в зоні Стокса-Вільсона.

Вираз для функції  $F^H(\vec{q})$  також записаний після проведення усереднення по всіх напрямках вектора Бюргерса дислокаційних петель.

У кристалі можливий тільки обмежений дискретний набір еквівалентних орієнтацій несиметричних дефектів (наприклад, дислокаційних петель) вздовж певних кристалографічних напрямків. Вище вказаним колективом авторів було записано співвідношення для обчислення коефіцієнта екстинкції, в яких усереднення проведено окремо для дислокаційних петель з векторами Бюргерса, паралельними до напрямків  $\langle 110 \rangle$  та  $\langle 111 \rangle$ .

Монокристалічні пластинки гадоліній-галієвого гранату з площиною зрізу (111), які досліджувалися у роботі, було отримано із буля, вирощеного методом Чохральського. Монокристалічні плівки номінального складу  $(YSmBiCa)_3(FeSi)_5O_{12}$  вирощувалися на підкладках ГГ з орієнтацією (111) методом рідкофазної епітаксії з розчину-розплаву на основі  $PbO-B_2O_3-Bi_2O_3$ . Імплантація іонів  $He^+$  та  $B$  проводилася на імплантаторі МРВ-202 фірми "Balzers" в режимі, що виключає каналування.

Дослідження кристалічної структури неімплантованих та іонно-імплантованих приповерхневих шарів проводилося методами дво- та трикристальної Х-променевої дифрактометрії на установках ДРОН-3 та трикристальному дифрактометрі "X'Pert PRO MRD XL" у бездисперсійній схемі з використанням  $CuK_{\alpha 1}$  випромінювання. Розрахунок теоретичних КДВ, для отримання інформації про структуру досліджуваних кристалів, здійснювався із використанням статистичної динамічної теорії розсіяння Х-променів.

Для отримання незалежної інформації про структуру та властивості ФГП використовувався метод конверсійної електронної мессбауерівської спектроскопії, який дає можливість здійснювати аналіз кристалічної структури та магнітної мікроструктури тонкого приповерхневого шару ФГП, співрозмірного з глибиною імплантаційних пошкоджень. Зйомка спектрів від вихідних та імплантованих ФГП проводилася у режимі постійного прискорення із використанням ядерного гамма-резонансного спектрометра ЯГРС-4М. Спектри  $Fe^{57}$  отримувалися при кімнатній температурі з використанням джерела гамма-квантів  $Co^{57}$  в хромовій матриці.

Ефективним та неруйнівним методом аналізу морфології та магнітної мікроструктури поверхні плівок є атомно- та магнітно-силова мікроскопія. Зйомки відповідних зображень для неімплантованих та імплантованих ФГП проводилися в динамічному режимі з використанням скануючого зондового мікроскопа NanoScope IIIa Dimension 3000.

Аналіз дво- та трикристалічних кривих дифракційного відбивання, карт оберненого простору та результатів моделювання дифракції Х-променів у іонно-імплантованих монокристалах ГГ засобами статистичної динамічної теорії дав можливість встановити, що об'єднання радіаційно індукованих точкових дефектів у приповерхневому шарі відбувається не в усіх кристалографічних площинах, а тільки в паралельній площині поверхні зразка. Для коректного аналізу імплантованих приповерхневих шарів це необхідно враховувати у теоретичних підходах Х-променевої дифрактометрії, що стало причиною пошуку відповідних аналітичних виразів для структурно чутливих до дефектів параметрів.

Коефіцієнт  $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$ , що входить в формулу статичного фактора Дебая-Валлера та містить в собі інформацію про взаємну просторову орієнтацію вектора Бюргерса петлі  $\vec{b}$  та вектора дифракції  $\vec{H}$ , обчислювався за формулою [5]:

$$\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0) = \frac{\sqrt{\pi}}{6} \int d\Omega \left| \vec{H}^0 \vec{\tau}(\Omega, \vec{b}^0) \right|^{3/2}, \quad (5)$$

де  $\vec{\tau}(\Omega, \vec{b}^0)$  – поле зміщень атомів у кристалі.

Значення коефіцієнта  $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$  обчислено для петель з векторами Бюргерса, паралельними до напрямків виду  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  та  $\langle 100 \rangle$  при відбиваннях з векторами дифракції, паралельними до напрямків  $[111]$ ,  $[110]$  та  $[100]$ . В табл. 1 наведені результати обчислень для дислокаційних петель з векторами Бюргерса в напрямках  $\langle 111 \rangle$ .

Таблиця 1

$\vec{H} \backslash \vec{b}$	$[111]$	$[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}1]$	$[11\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}1]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	Сер. знач.
$[100]$	0,511	0,532	0,532	0,511	0,511	0,532	0,532	0,511	0,521
$[110]$	0,768	0,188	0,188	0,768	0,768	0,188	0,188	0,768	0,478
$[111]$	1,028	0,237	0,284	0,292	0,292	0,284	0,237	1,028	0,460

Як бачимо, середні значення коефіцієнта  $\langle \eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0) \rangle$  для різних типів відбивань та наборів дислокаційних петель, як і в [1, 2] є близькими до 0,5. При цьому значення коефіцієнта  $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$  для конкретного відбивання та конкретного напрямку вектора Бюргерса петлі значно відрізняються від 0,5. Зокрема, якщо в кристалі наявні дислокаційні петлі з векторами Бюргерса, паралельними до напрямку  $[111]$ , то у випадку відбивання з вектором дифракції, паралельним до напрямку  $[111]$  (симетричне відбивання для типових плівок ферит-гранатів), коефіцієнт  $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0) = 1,028$ , а при відбиванні з вектором дифракції, паралельним напрямку  $[110]$  (один із найінтенсивніших асиметричних рефлексів, доступних для зйомки в геометрії Брега), коефіцієнт  $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0) = 0,768$ . Коли ж  $\vec{b} \perp \vec{H}$ , коефіцієнт  $\eta(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$  є значно меншим 0,5 і для відбивання з вектором дифракції, паралельним до напрямку  $[110]$ , є рівним 0,188.

У зв'язку з широким використанням як підходу [2], так і [4], було записано співвідношення для обчислення коефіцієнта екстинкції з врахуванням ефектів анізотропії для кожного з них.

**Підхід 1.** Згідно з [2\*], для конкретного напрямку вектора Бюргерса петлі  $\vec{b}$  коефіцієнт екстинкції визначається за формулою (3). В цьому випадку коефіцієнт  $D(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$  не залежить ні від концентрації, ні від радіуса дислокаційної петлі, а тільки від взаємної просторової орієнтації вектора Бюргерса петлі  $\vec{b}$  та вектора дифракції  $\vec{H}$ :

$$D(\vec{H}^0, \vec{b}^0) = \frac{1}{2} [j(\vec{e}_1) + j(\vec{e}_2) \mp W(1+W^2)^{-1/2} (j(\vec{e}_1) - j(\vec{e}_2))], \quad (6)$$

де  $\vec{e}_1 = (\vec{K} + \vec{H}) / |\vec{K} + \vec{H}|$ ,  $\vec{e}_2 = \vec{K} / |\vec{K}|$ , інтеграли  $j(\vec{e}_i)$  мають вигляд:

$$j(\vec{e}_i) = \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} \left[ 2(\vec{H}^0 \vec{b}^0)(\vec{b}^0 \vec{q}^0) + \frac{\nu}{1-\nu} (\vec{H}^0 \vec{q}^0) - \frac{1}{1-\nu} (\vec{H}^0 \vec{q}^0)(\vec{b}^0 \vec{q}^0)^2 \right]^2. \quad (7)$$

За допомогою математичного пакету Maple 13 було отримано значення коефіцієнта  $D(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$  для відбивань (444), (888) та (880). При цьому розглядалися дислокаційні петлі з векторами Бюргерса, паралельними до напрямків виду  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  та  $\langle 111 \rangle$ . Обчислення показали, що значення коефіцієнта  $D(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$ , а отже, і коефіцієнта екстинкції  $\mu_{\vec{h}}$ , залежить від орієнтації вектора Бюргерса петлі  $\vec{b}$  і в більшості випадків відрізняється від значення, порахованого з використанням

усереднення. Так, у випадку наявності в кристалі дислокаційних петель з вектором Бюргерса в напрямку  $[111]$  коефіцієнт  $D(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$  при відбиванні (444) буде рівним 1,055, при відбиванні (888) – 0,626, при відбиванні (880) – 0,467. Найменших значень коефіцієнт  $D(\vec{H}^0, \vec{b}^0)$  набуває при  $\vec{b} \perp \vec{H}$ , зокрема при відбиванні (880) його значення становить 0,041.

**Підхід 2.** Базуючись на роботах авторів [4], записано вираз та здійснено обчислення коефіцієнта екстинкції з врахуванням ефектів анізотропії, в якому, як і в роботах згаданих авторів, враховується відхилення падаючого променя від точної умови Вульфа-Брега, комплексний характер імпульсу  $\vec{q}$ , переданого при дифузному розсіянні, та різний характер дифузного розсіяння в області Хуаня і Стокса-Вільсона. Для цього функцію  $F^H(\vec{q})$  було записано у вигляді:

$$F_i^H(\vec{q}) = \left( \frac{\pi b R_0^2}{V_c} \right)^2 \left[ \left[ 2(\vec{H}^0 \vec{b}^0) \frac{(\vec{b}^0 \vec{q})}{|\vec{q}|} + \frac{\nu}{1-\nu} \frac{(\vec{H}^0 \vec{q})}{|\vec{q}|} - \frac{1}{1-\nu} \frac{(\vec{H}^0 \vec{q}) (\vec{b}^0 \vec{q})^2}{|\vec{q}|^2} \right] \right]^2 \frac{1}{|\vec{q}|^2}. \quad (8)$$

Щоб зробити можливим інтегрування виразу (8) по  $dS_{\vec{q}}$ , було проведено ряд математичних перетворень, в результаті чого отримали:

$$F_i^H(\vec{q}) = \left( \frac{\pi b R_0^2}{V_c} \right)^2 \{g_1 + g_2 + g_3 + g_4 g_5\} \frac{1}{p_3}. \quad (9)$$

Тут введені наступні позначення:  $g_1 = 4(\vec{H}^0 \vec{b}^0)^2 p_1$ ,  $g_2 = \frac{\nu^2}{(1-\nu)^2} p_2$ ,  $g_3 = \frac{p_1 p_2}{(1-\nu)^2 p_3} \left( \frac{p_1}{p_3} - 2\nu \right)$ ,

$$g_4 = \frac{4}{1-\nu} (\vec{H}^0 \vec{b}^0) \left( \nu - \frac{p_1}{p_3} \right), \quad g_5 = \left( (\vec{b}^0 \vec{k}') + (\vec{b}^0 \vec{k}_0) \right) \left( (\vec{H}^0 \vec{k}') + (\vec{H}^0 \vec{k}_0) \right) + \mu^2 (\vec{b}^0 \vec{n}) (\vec{H}^0 \vec{n}).$$

Коефіцієнти  $p_1$ ,  $p_2$  та  $p_3$  мають вигляд:  $p_1 = (\vec{b}^0 \vec{q})^2 = \left( (\vec{b}^0 \vec{k}') + (\vec{b}^0 \vec{k}_0) \right)^2 + \mu^2 (\vec{b}^0 \vec{n})^2$ ,

$$p_2 = (\vec{H}^0 \vec{q})^2 = \left( (\vec{H}^0 \vec{k}') + (\vec{H}^0 \vec{k}_0) \right)^2 + \mu^2 (\vec{H}^0 \vec{n})^2, \quad p_3 = |\vec{q}|^2 = k_0^2 + k'^2 + \mu^2.$$

З допомогою математичного пакету Maple 13 розраховувалися значення коефіцієнта  $\mu_{ds}(\Delta\theta)$  для відбивань (444), (888) та (880). Обчислення здійснювались для петель з векторами Бюргерса, паралельними до напрямку  $[111]$ , оскільки існування таких петель є найбільш імовірним у матеріалах зі структурою гранату. В результаті було отримано ряд масивів для набору значень кутового відхилення від точного положення Брега  $\Delta\theta$ , а також радіуса  $R$  та концентрації  $c$  дислокаційних петель. Значення радіусів дислокаційних петель змінювались в діапазоні  $R = 10-300 \text{ \AA}$  з кроком  $2 \text{ \AA}$ , концентрації – в діапазоні  $c = 1 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

З метою виведення функціональної залежності коефіцієнта екстинкції, обчисленого з врахуванням ефектів анізотропії для петель з векторами Бюргерса напрямку  $[111]$ , від параметрів  $R$ ,  $c$ ,  $\Delta\theta$ , з допомогою програми Origin здійснювався пошук функції, яка б задовільно наближала обчислені дані. Самі ж наближення виконувалися в написаній в середовищі C++ Builder програмі, що використовує при наближенні поєднання ряду градієнтних методів.

Залежність коефіцієнта екстинкції від  $\Delta\theta$  при всіх значеннях  $R$ , та  $c$  мала вигляд двох віток експоненти – зростаючої та спадної, що дзеркально відображали одна одну. Функціональна залежність для спадної вітки при відносній деформації  $\Delta d/d = 0$ :

$$\mu_{ds}(\Delta\theta) = y_0(R, c) + A(R, c) \left( e^{-\Delta\theta/t_1(R, c)} + e^{-\Delta\theta/t_2(R, c)} \right).$$

Вигляд залежностей при інших відносних деформаціях знаходиться шляхом зсуву даної функції по кутовій змінній. Коефіцієнти  $A(R, c)$ , та  $y_0(R, c)$  наближались функціями виду:  $A(R, c) = a_1(c) R^{h_1(c)}$ ,  $y_0(R, c) = a_2(c) R^{h_2(c)}$ , коефіцієнти  $t_1(R, c)$ ,  $t_2(R, c)$  – псевдо-Войтом. Залежність більшості коефіцієнтів псевдо-Войта та коефіцієнтів показникових функцій від концентрації лінійна, а інших – параболічна.

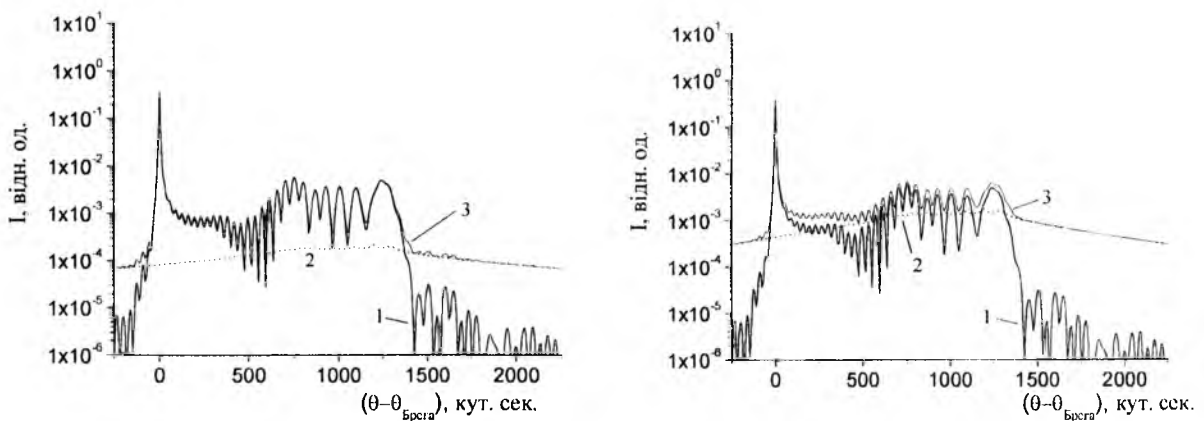
Також хороше наближення для обчислення  $\mu_{\text{б}}(\Delta\theta)$  для петель з векторами Бюргерса, паралельними до напрямку [111], отримується при введенні коефіцієнта нормування  $\alpha(\Delta\theta, R)$ , на який необхідно домножити значення  $\mu_{\text{б}}(\Delta\theta)$ , обчислене за статистичною динамічною теорією без врахування анізотропії. Виявилося, що функціональна залежність коефіцієнта  $\alpha(\Delta\theta, R)$  від  $\Delta\theta$  практично не залежить від концентрації дислокаційних петель. В зоні Хуаня коефіцієнт нормування змінюється за законом  $y = ax^2 + bx + c$ , де  $a = -\frac{(\alpha(\Delta\theta_m, R) - \alpha(0, R))}{2\Delta\theta_m^2}$ ,  $b = -2a\Delta\theta_m$ ,  $c = \alpha(0, R)$ ,  $\Delta\theta_m$  – значення кутового відхилення, яке відповідає межі розділу зон Хуаня і Стокса-Вільсона при даному  $R$ . У табл. 2 наведено значення  $\alpha(0, R)$  та  $\alpha(\Delta\theta_m, R)$  для відбивань (444), (888) та (880).

У зоні Стокса-Вільсона коефіцієнт нормування  $\alpha(\Delta\theta, R)$  сталий і не залежить ні від концентрації, ні від радіуса дислокаційних петель, а визначається типом відбивання та просторовою орієнтацією вектора Бюргерса петлі.

Таблиця 2

Відбивання	$\alpha(0, R)$	$\alpha(\Delta\theta_m, R)$
(444)	3,265216	2,741393
(888)	2,241189	2,761509
(880) (сильно поглинуті хвильові поля)	2,311944	1,556514
(880) (слабо поглинуті хвильові поля)	1,021488	2,286351

Вплив ефектів анізотропії в орієнтації радіаційно зумовлених дислокаційних петель на вигляд кривих гойдання, розрахованих для монокристала ГТ з приповерхневим порушенням шаром, в якому є дислокаційні петлі радіусом  $70 \text{ \AA}$  і концентрацією  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , продемонстровано на рис. 1. Зважаючи на те, що розподіл згенерованих під час іонної імплантації радіаційних дефектів є сильно неоднорідним, під час моделювання концентрація дефектів у приповерхневому порушеному шарі задавалася пропорційною профілю дефектів. Як видно з рис. 1, навіть при близьких до одиниці значеннях статичного фактора Дебая-Валлера, інтенсивність дифузного фону може відрізнятись майже на порядок.



а

б

Рис. 1. Теоретичні КДВ (відбивання (444), 1 – когерентна складова, 2 – дифузна, 3 – сумарна): а – розраховані без врахування ефектів анізотропії (з використанням усереднення по всіх імовірних напрямках вектора Бюргерса призматичних дислокаційних петель), б – з врахуванням ефектів анізотропії (для петель з вектором Бюргерса напрямку [111])

За результатами моделювання КДВ для різних відбивань, радіусів, концентрацій та орієнтацій дефектів встановлено, що значення статичного фактора Дебая-Валлера найбільше впливає на інтенсивність останніх осциляцій додаткової осциляційної структури КДВ, які відповідають максимальній деформації, а значення коефіцієнта екстинкції – на інтенсивність КДВ за межами



додаткової осциляційної структури. Для відбивань (888) та (880), порівняно з відбиванням (444), різниця у відповідних КДВ є суттєво більшою. При цьому різниця інтенсивностей КДВ для типових в імплантованих монокристалах значень фактора Дебая-Валлера та коефіцієнта екстинкції суттєво переважає експериментальну похибку і чітко фіксується засобами високороздільної X-променевої дифрактометрії.

Використаємо результати розробленого підходу до дослідження кристалічної структури, магнітної мікроструктури, морфології поверхні та оптичних властивостей Ві-заміщених епітаксійних плівок ферит-гранатів, імплантованих іонами бору.

Монокристалічні ФГП номінального складу  $(YSmCaBi)_3(FeSi)_5O_{12}$  товщиною  $h = 1,2$  мкм були імплантовані іонами В в режимі:  $E = 80$  кеВ,  $D = 1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>;  $E = 110$  кеВ,  $D = 1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>; та двократно імплантовані –  $E = 60$  кеВ,  $D = 1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> +  $E = 150$  кеВ,  $D = 0,7 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Вони мають значну різницю в сталих ґратки плівки і підкладки ( $a_{пл} = 12,383$  Å,  $a_{пл} = 12,343$  Å), однак їх стан в площині плівки є повністю напруженим. Профілі відносної деформації при використаних дозах імплантації іонами В є монотонно спадним, а на їх вигляд впливає також накладання поля ростових механічних напруг, яке приводить до зміщення деформованих областей вглиб плівки на відстань більше 1000 Å відносно обчисленого за допомогою програми SRIM профілю розподілу дефектів. Встановлено, що основним типом складних радіаційних дефектів у приповерхневому порушеному шарі є розміщені в площині (111) дислокаційні петлі радіусом 30 Å.

Інтегральною характеристикою іонно-імплантованого шару, що відображає вплив радіаційних дефектів, є оптичні спектри поглинання плівок у видимому діапазоні та значення показника заломлення порушеного шару. Вимірний методом кута Брюстера показник заломлення приповерхневого шару однократно імплантованих ФГП, в порівнянні з неімплантованою, зменшується з 2,087 до 2,076, що є результатом зменшення густини матеріалу внаслідок дефектоутворення. Для двократно імплантованих плівок показник заломлення приповерхневого шару збільшується до 2,136, що пов'язане із зростанням поглинання (близько 9% для довжини хвилі 6500 Å) за рахунок росту концентрації радіаційних дефектів та впроваджених іонів бору.

Для отримання незалежної інформації про структуру ФГП, використовуючи метод КЕМС, фіксувався вплив наведених механічних напруг на параметри магнітної мікроструктури приповерхневого шару (рис. 2) [6]. Розраховані на основі месбауерівських даних та на основі відносного вмісту оксидів у шихті значення заселеностей підґраток у межах точності розрахунків співпадають, що підтверджує коректність обчислених для розрахунку теоретичних КДВ значень поляризованостей плівки. В складі спектру фіксується наявність парамагнітної складової, яка однозначно пояснюється наявністю іонів  $Fe^{57}$  в а-позиції з числом магнітних сусідів  $\leq 2$ , і формує дублетну складову спектру з квадрупольним розщепленням  $\Delta = 1,97$  мм/с, що відповідає зниженню валентності заліза з 3 до 2. Кут між вектором магнітного моменту окремих підґраток та нормаллю до площини плівки близький до 32°. Іонна імплантація приводить до появи у приповерхневому шарі магнітопружної анізотропії, в результаті чого кут між вектором магнітного моменту окремих підґраток та нормаллю до площини плівки зростає.

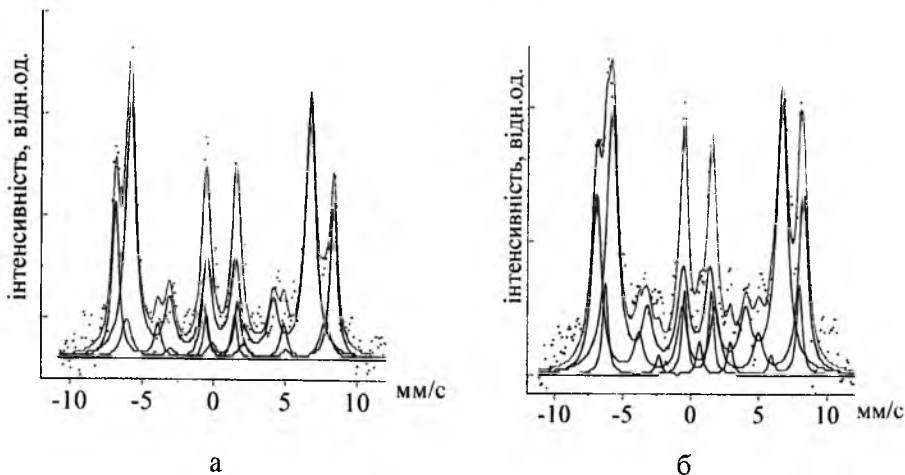


Рис. 2. Месбауерівські спектри Ві-заміщених ФГП: а – неімплантована, б – імплантована в режимі  $E = 80$  кеВ,  $D = 1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>

Цей результат повністю узгоджується з отриманими методами АСМ та МСМ даними про морфологію та доменну структуру плівок (рис. 3). Перепад висот для неімплантованої плівки рівний 2,8 Å, а для імплантованих – близько 2,0 Å, тобто імплантація іонами бору згладжує нерівності поверхні приблизно на 30 %.

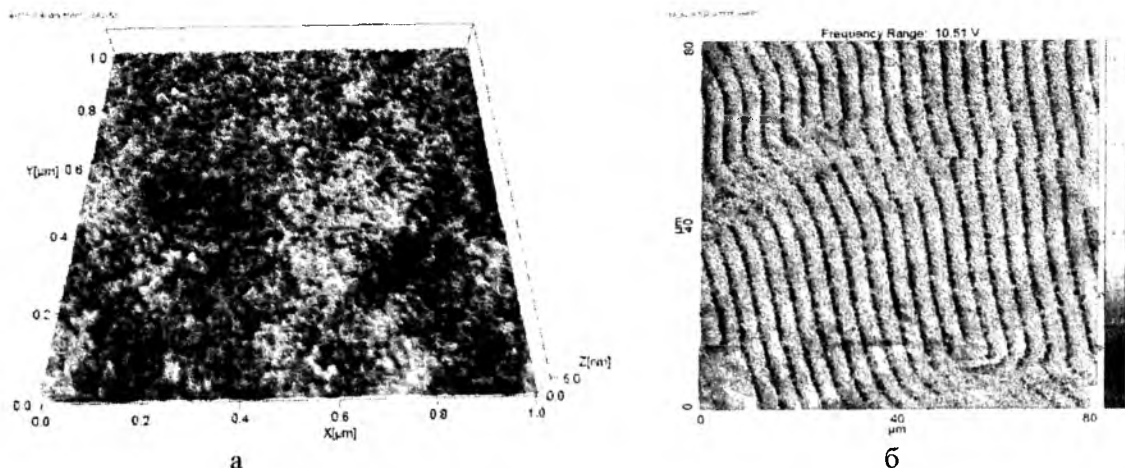


Рис. 3. АСМ (а) та МСМ (б) зображення поверхні  $Bi$ -заміщеної ФГП, двократно імплантованої іонами  $B^+$  ( $E = 60$  кеВ,  $D = 1 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  +  $E = 150$  кеВ,  $D = 0,7 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$ )

З аналізу серії МСМ-зображень можна зробити висновок, що іонна імплантація привела до зростання ступеня однорідності магнітних властивостей у приповерхневому шарі, про що свідчить збільшення областей із впорядкованою смуговою доменною структурою при іонній імплантації (особливо це стосується подвійно імплантованого зразка). Очевидно, однією з причин такого впорядкування є згладження поверхні. Період доменної структури неімплантованого зразка 3,86 мкм, а в іонно-імплантованих у всіх режимах знаходиться в межах 3,95 – 4,04 мкм, що є результатом наведених імплантацією механічних напруг та нахилу вектора намагніченості в доменах до площини плівки.

## Висновки

1. В іонно-імплантованих приповерхневих шарах монокристалів із структурою гранату з площиною зрізу (111) об'єднання точкових радіаційних дефектів у дислокаційні петлі відбувається не у всіх еквівалентних кристалографічних площинах, а тільки в площинах, паралельних до поверхні зразка. Дану анізотропію в орієнтації дислокаційних петель необхідно враховувати при аналізі процесів, які відбуваються в іонно-імплантованих приповерхневих шарах.

2. В рамках статистичної динамічної теорії отримано аналітичні вирази для коефіцієнта екстинкції, які враховують ефекти анізотропії в орієнтації дислокаційних петель в кристалі. З метою спрощення обчислень виведено функціональні залежності та розраховано коефіцієнти, за допомогою яких із задовільною точністю можна отримати значення  $\mu_{ds}$ , в яких враховано ефекти анізотропії в орієнтації дислокаційних петель.

3. Структурно чутливі параметри в статистичній динамічній теорії розсіяння X-променів – статичний фактор Дебая-Валлера  $E$  та коефіцієнт екстинкції  $\mu_{ds}$  – для конкретних відбивань та напрямів вектора Бюргерса дислокаційних петель відрізняються від значень, розрахованих з використанням усереднення по всіх кристалографічно еквівалентних напрямках вектора Бюргерса. При дозах імплантації, для яких профіль деформації можна вважати пропорційним розподілу індукованих дефектів, значення коефіцієнта екстинкції найбільше впливає на інтенсивність КДВ за межами додаткової осциляційної структури, а значення статичного фактора Дебая-Валлера – на інтенсивність останніх осциляцій додаткової осциляційної структури КДВ, які відповідають максимальній деформації. При цьому різниця інтенсивностей КДВ, розрахованих з різних модельних уявлень про орієнтацію дислокаційних петель, суттєво переважає експериментальну похибку і чітко фіксується засобами високороздільної X-променевої дифрактометрії.

4. Отримані співвідношення та розроблені методичні підходи успішно апробовано при аналізі структурної досконалості приповерхневих шарів Ві-заміщених ФГП, імплантованих іонами бору. На основі результатів зазначеного аналізу та проведених досліджень магнітної мікроструктури, морфології поверхні та оптичних властивостей плівок встановлено, що:

- плівка знаходиться в повністю напруженому стані;
- основним типом складних радіаційних дефектів у приповерхневому порушеному шарі є розміщені в площині (111) дислокаційні петлі радіусом 30 Å;
- профілі відносної деформації є монотонно спадними, а деформовані іонною імплантацією області простягаються в глибину плівки на відстані, які значно (більше, ніж 1000 Å) перевищують проективний пробіг іонів-імплантантів;
- механічні напруги в іонно-імплантованому шарі приводять до росту періоду смугових доменів та збільшення кута між напрямком вектора намагніченості та нормаллю до поверхні плівки;
- показник заломлення іонно-імплантованого шару за рахунок зростання поглинання світла на дефектах із ростом кількості впроваджених іонів-імплантантів змінюється немонотонно: незалежно від енергії імплантації (80 – 110 кеВ), він зменшується, а при рості сумарної дози опромінення (більше  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ) – зростає.

1. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах / М.А. Кривоглаз. – К.: Наук. думка, 1983. – 408 с.
2. Dederics P. H. Effect of defect clustering on anomalous x-ray transmission / P.H. Dederics // Physical review B. – 1970. – V. 1, № 4. – P. 1306-1317.
3. Молодкин В.Б. Влияние диффузного рассеяния на эффект Бормана / В.Б. Молодкин, Е.А. Тихонова // Физика металлов и металловедение. – 1967. – Т. 24, № 3. – С. 385-394.
4. Молодкин В.Б. Многопараметрическая кристаллография на основе многообразности картины многократного рассеяния брэгговских и диффузных волн (метод стоячих диффузных волн) / В.Б. Молодкин, А.П. Шпак, М.В. Ковальчук [и др.] // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181, № 7. – С. 681-712.
5. Врахування ефектів анізотропії в орієнтації радіаційних дефектів під час розрахунку статичного фактора Дебая-Валлера та коефіцієнта екстинкції / Б.К. Остафійчук, І.П. Яремій, У.О. Томин, С.І. Яремій, І.М. Фодчук, І.І. Гуцуляк // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. – 2012. – Т. 2, № 1. – С. 93-102.
6. Вплив системи імплантаційно-індукованих дефектів на структурні, магнітні та морфологічні характеристики приповерхневих шарів ФГП за умови врахування ефектів анізотропії / Б.К. Остафійчук, І.П. Яремій, У.О. Томин, В.О. Коцюбинський, П.М. Литвин, М.Л. Мохнацький // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. – 2013. – Т. 3, № 1. – С. 37-49.

**Томин Ульяна Олексіївна** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Яремій Іван Петрович** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

#### **Рецензент**

**Рувінський М.А.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

**І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Н.Я. Іванічок**

## **ПИТОМІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ, СФОРМОВАНИХ НА ОСНОВІ ВИСОКОПОРИСТОГО ВУГЛЕЦЮ, З ВИКОРИСТАННЯМ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СУЛЬФАТІВ Li, Na і K**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

У даній роботі досліджено вплив морфології нанопористого вуглецевого матеріалу (НВМ) на його електрохімічну поведінку у водному електроліті. Встановлена оптимальна концентрація водного розчину сульфату літію, яка забезпечує максимальні питомі енергетичні характеристики конденсаторних систем типу C/Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/C. Проведені порівняльні дослідження ємнісних параметрів електрохімічних конденсаторів (ЕК) у водних розчинах сульфатів літію, натрію та калію різної молярності. Циклічні вольтамперограми при різних швидкостях сканування показують, що ємнісна поведінка НВМ в трьох електролітах покращується в порядку Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Це поліпшення, основним чином, може бути наслідком збільшення швидкості руху гідратованих іонів в об'ємі електроліту і у внутрішніх порах НВМ в порядку Li<sup>+</sup><Na<sup>+</sup><K<sup>+</sup>. Отримані результати дають цінну інформацію для вивчення нових гібридних суперконденсаторів.

**Ключові слова:** нанопористий вуглецевий матеріал, електрохімічний конденсатор, подвійний електричний шар.

**I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, R.P. Lisovsky, N.Ya. Ivanichok**

## **SPECIFIC CHARACTERISTICS OF SUPERCAPACITORS MADE BASED ON HIGHLY POROUS CARBON USING HYDROGEN SULFATE Li, Na і K**

*Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The influence of nanoporous carbon material (PCM) morphology on its electrochemical behavior in aqueous electrolyte has been studied. The optimum concentration of aqueous lithium sulfate which provides the maximum specific energy characteristics of capacitor-type systems C/Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/C is determined. Capacitive parameters of electrochemical capacitors (EC) in aqueous solutions of lithium, sodium and potassium sulfate which have different molar ratio have been studied by comparative analysis. Cyclic voltametergrams at different scan rates show that the PCM capacitive behavior in three electrolytes increases in the following order Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. This improvement could be a result of increasing the movement speed of hydrated ions in the volume of electrolyte and in the internal pores of PCM in the order Li<sup>+</sup><Na<sup>+</sup><K<sup>+</sup>. The obtained results give valuable information for the study of new hybrid supercapacitors.

**Keywords:** nanoporous carbon material, electrochemical capacitors, electric double layer.

### **Вступ**

Електрохімічні конденсатори, що працюють за принципом заряд/розряду подвійного електричного шару (ПЕШ), займають проміжне місце між електрохімічними батареями, які мають високу густину енергії, але відносно невелику густину потужності, і звичайними конденсаторами, які при досить малій густині енергії володіють доволі значною потужністю [1]. Як правило, для збільшення величини питомої енергії ЕК використовують апротонні електроліти, які характеризуються високою напругою декомпозиції. Проте застосування таких електролітів пов'язане зі значним ускладненням технологічного процесу при їх виготовленні. Крім того, питомий опір таких електролітів в декілька разів перевищує питомий опір водних електролітів. Збільшення робочої напруги ЕК на основі водних електролітів можливе у так званих гібридних конденсаторах (ГК), в яких один з електродів є ідеально поляризований, а інший є електродом батарейного типу, на якому відбуваються окисно-відновні реакції. Робоча напруга таких конденсаторів лежить в межах 1,8-2 В.

що дозволяє істотно збільшувати їх питому енергію [2]. Як видно з літературних даних [3], електрохімічна система на основі літій-марганцевої шпінелі в якості катода та нанопористого вуглецю в якості анода у водному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  володіє питомою густиною енергії до 30 Дж/кг. Оскільки електроліти на основі солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{K}_2\text{SO}_4$  є доступніші і дешевші, ніж електроліти на основі  $\text{Li}^+$ , цікаво порівняти енергетичні характеристики НВМ у розчинах даних солей різної молярності.

Енергетичні характеристики ГК у значній мірі залежать від питомої ємності анода, який виготовлений із НВМ. Теоретично, чим більшою є площа поверхні НВМ, тим на вищу питому ємність потрібно очікувати. Проте, практична ситуація є складнішою, і зазвичай, виміряна ємність не має лінійного зв'язку із питомою площею поверхні електродного матеріалу, а залежить від співвідношення між розподілом пор за розмірами вуглецевого матеріалу і розміру сольватованих іонів в електролітах [4-6]. Основною причиною цього є те, що нанопори з малим діаметром є недоступні електролітичному розчину за рахунок того, що іони разом зі своїми сольватаційними оболонками є надто великими, щоб потрапити в нанопори. Тому площа поверхні цих недоступних нанопор не вноситиме вкладу в загальну ємність ПЕШ електродного матеріалу. Наприклад, радіус сольватованих іонів в органічних електролітах, в основному більший, ніж у водних електролітах. У результаті, вуглецевий електрод з більшою кількістю макропор, використовується переважно в органічних електролітах [7-9]. З метою покращення питомих енергетичних характеристик ЕК потрібно дослідити взаємозв'язок структурних характеристик (питома площа поверхні, розподіл пор за розмірами та об'єм пор) вуглецевого матеріалу для конкретного електроліту.

У даній роботі досліджувався взаємозв'язок між структурними та енергетичними параметрами НВМ, який використовується для виготовлення електродів СК та анодів у ГК у водних розчинах сульфатів літію, натрію та калію різної молярності.

## I. Матеріали та методи дослідження

В якості об'єкту досліджень використовували НВМ, одержаний з сировини рослинного походження методом гідротермальної карбонізації вихідної сировини при тиску водяної пари  $(12 \div 15) \cdot 10^5$  Па з її подальшою термічною активацією при температурі  $673 \pm 3$  К [10].

Визначення структурно-адсорбційних характеристик матеріалів проводили за допомогою адсорбції азоту при температурі  $T = 77$  К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки заздалегідь дегазували у потоці гелію при 453 К протягом 20 годин. Вивчення ізотерм адсорбції дав змогу отримати розподіл пор за розмірами, питомою площею поверхні та питомий об'єм пор.

Електрохімічні дослідження проводились в двоелектродній комірці типорозміру "2525" з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2. Електроди досліджуваних ЕК виготовлялись у формі лямельок із суміші складу:



де СД – струмопровідна добавка (ацетиленова сажа, графіт KS-15 фірми «Lonza»), ЗМ – зв'язуючий матеріал (фторпласт Ф-42Л) [11]. З метою дослідження залежності питомої ємності від швидкості процесу заряду/розряду ПЕШ використано метод вольтмаперометрії при швидкостях сканування від 1 до 50 мВ/с. Швидкість зміни напруги на ЕК:

$$s = \pm \frac{dU}{dt},$$

а відповідний струм конденсатора пов'язаний з ємністю рівнянням

$$I = C \frac{dU}{dt}$$

або

$$I = Cs.$$

Питому ємність НВМ розраховують за формулою:

$$C_{num} = \frac{2I}{sm}$$

де  $I$  – струм анодної або катодної гілок вольтамперограми,  $s$  – швидкість сканування,  $m$  – активна маса електрода. За допомогою гальваностатичного методу обчислювали питому ємність вуглецевого

матеріалу в залежності від розрядного струму, який змінювався в межах від 1 до 50 мА. Питома ємність НВМ обчислювалась за формулою:

$$C_{\text{нвм}} = \frac{I \cdot t_p}{(U - \Delta U) \cdot m}$$

де  $I$  – розрядний струм,  $t_p$  – час розряду,  $U - \Delta U$  – різниця потенціалів у крайніх точках розрядної кривої,  $m$  – маса НВМ.

Внутрішній опір визначався за стрибком потенціалу після 10-ти циклів заряду/розряду:

$$\Delta U = 2IR$$

де  $\Delta U$  – стрибок потенціалу при розряді.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

У карбонізованих вуглецевих частинках залежно від часу термічної активації формуються пори різного розміру, форми та об'єму. Для досліджень вибрано вуглецевий матеріал, який володіє максимальними питомою площею поверхні та об'ємом мікропор.

Питома площа поверхні обчислювалась за допомогою багатоточкового методу BET при лінійному графіку залежності  $1/[W(P_0/P)-1]$  від  $P/P_0$  в діапазоні ізотерми адсорбції для відношення  $P/P_0$  в межах від 0,05 до 0,35. Загальний об'єм пор з радіусом меншим за 152,43 нм визначався при тиску насичення,  $P/P_0 = 0,99$ . Середній діаметр пор обчислювався згідно методу Horvath-Kawazoe. У табл. 1 наведені структурно-адсорбційні характеристики НВМ.

Аналіз ізотерми адсорбції (рис. 1, а) для НВМ дав можливість визначити питому поверхню, загальний об'єм пор та їх розподіл як за розмірами, так і за об'ємом (рис. 1).

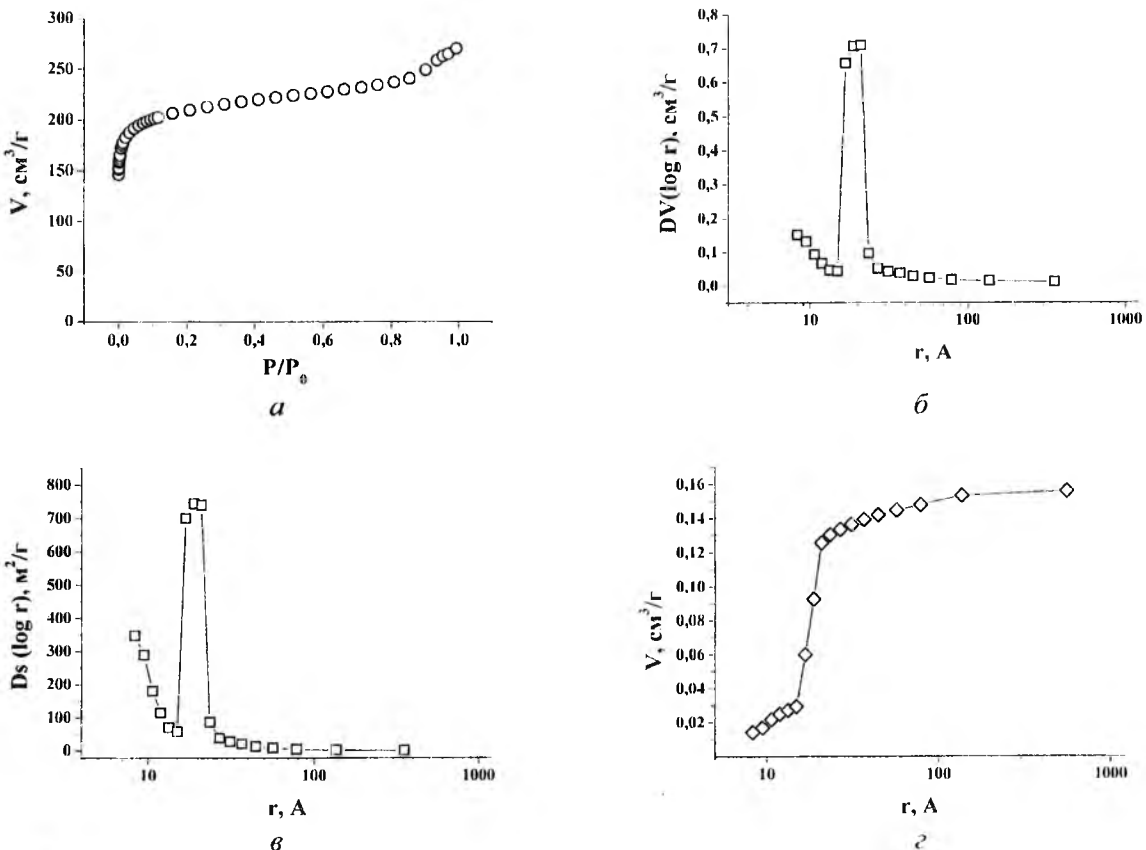


Рис. 1. Ізотерма адсорбції азоту (а), розподіл пор за розміром (б), залежність питомої площі поверхні від радіуса пор (в), залежність об'єму пор від радіуса (г)

## Структурно-адсорбційні характеристики НВМ

Параметр	НВМ
Площа поверхні Multipoint BET, $S_a (m^2 \cdot g^{-1})$	800
Загальний об'єм пор, $V_{заг} (cm^3 \cdot g^{-1})$	0,4179
Об'єм мікропор, $V_m (cm^3 \cdot g^{-1})$	0,2962
Площа поверхні мікропор, $S_m (m^2 \cdot g^{-1})$	722,5
Середній діаметр пор, $D_{HK}^0 (A)$	7,224

Електрохімічні дослідження вуглецевих матеріалів проводили в 0,5М, 1М, 2М, 3М та насиченому водних розчинах солі  $Li_2SO_4$ . Циклічні вольтамперограми електрохімічних конденсаторів в даних електролітах представлено на рис. 2.

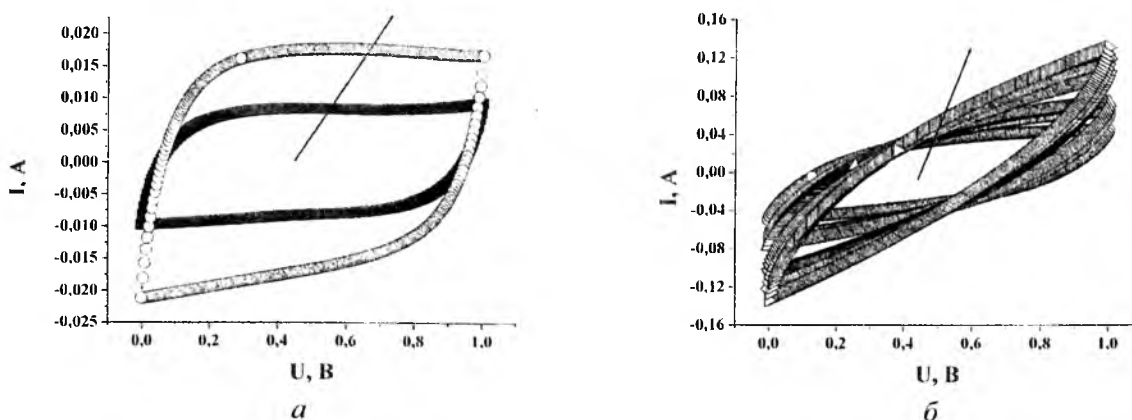


Рис.2. Циклічні вольтамперограми НВМ у 2М водному розчині  $Li_2SO_4$ . Швидкості сканування (а) 1, 2 мВ/с, (б) 5, 8, 10, 20, 30, 40 мВ/с, (стрілочка вказує на напрямок збільшення швидкості сканування)

При малих швидкостях сканування всі криві в п'яти електролітах мають симетричну наближену до прямокутної форму без піків, що відповідає за протікання окисно-відновних процесів у даній системі. Дана форма кривих типова для ємнісної поведінки ЕК. При збільшенні швидкості сканування відбувається відхилення від ідеальної прямокутної форми внаслідок зменшення часу переміщення сольватованих іонів вздовж робочих пор.

Для вивчення ємнісної поведінки НВМ у даних електролітах досліджувалась залежність його питомої ємності від швидкості зміни потенціалу комірки (рис. 3).

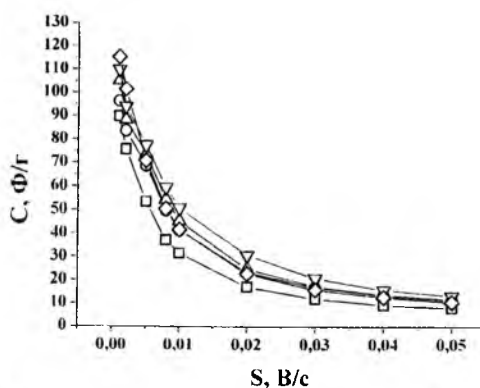


Рис. 3. Залежність питомої ємності НВМ у водному розчині  $Li_2SO_4$  від швидкості сканування для електролітів різної молярності: 0,5 М —□—, 1 М —○—, 2 М —△—, 3 М —▽—, насичений —◇—

З рис. 3 видно, що при низьких швидкостях сканування (до 5 мВ/с) вуглецевий матеріал у насиченому водному розчині солі  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  володіє найбільшою питомою ємністю, яка пов'язана з максимальною концентрацією іонів електроліту і низькою швидкістю заряду, що забезпечує достатній час для формування ПЕШ. При збільшенні швидкості сканування (від 5 до 30 мВ/с) максимальною ємністю володіє вуглецевий матеріал у 3М водному розчині солі  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , в якому, на нашу думку, досягається оптимальне співвідношення між концентрацією іонів електроліту та їх рухливістю, що забезпечує максимальну ємність ПЕШ. При збільшенні швидкості сканування понад 10 мВ/с для всіх зразків спостерігається зменшення питомої ємності, що можна пояснити малою рухливістю іонів в межах певних мікропор. У досліджуваному вуглецевому матеріалі є недостатня кількість транспортних пор, які забезпечують вільний доступ іонів електроліту до мікропор, а об'єм мікропор радіусом 1,8 - 2,2 нм складає 70 % від загального об'єму пор. Тому при високих швидкостях сканування збільшується кількість мікропор, в яких ПЕШ не встигає сформуватися повністю, що і є причиною зменшення питомої ємності НВМ при високих заряд/розрядних швидкостях.

Різкий спад напруги при сталому струмі розряду показує наявність омичного опору суперконденсатора. Згідно [12], спад напруги  $\Delta U_R = IR$  визначається як точка перетину між кривою напруги, що лінійно екстраполюється, і віссю часу миттєво після закриття розрядного кола. Якщо спад напруги перевищує 20 % від максимальної, тоді струм розряду повинен бути понижений у два, п'ять чи десять раз. На рис. 4 наведено залежність питомої ємності НВМ та спад напруги від прикладеного струму розряду.

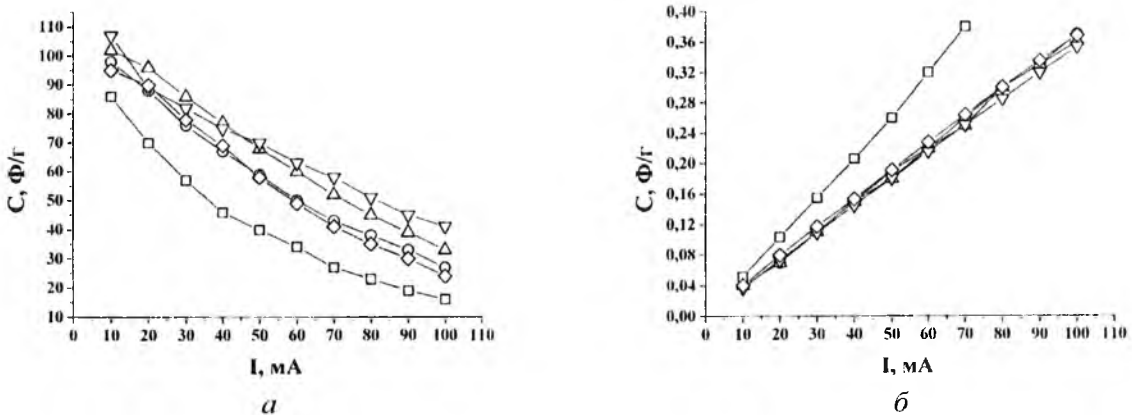


Рис.4. Залежність питомої ємності НВМ (а) та спаду напруги (б) від розрядного струму в водному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  для електролітів різної молярності: 0,5 М —□—, 1 М —○—, 2 М —△—, 3 М —▽—, насичений —◇—

Для всіх зразків питома ємність зменшується із зростанням розрядного струму (рис. 4,а), максимальний робочий розрядний струм становить до 50 мА, оскільки при подальшому його збільшенні спад напруги при розряді перевищує 20% максимальної напруги.

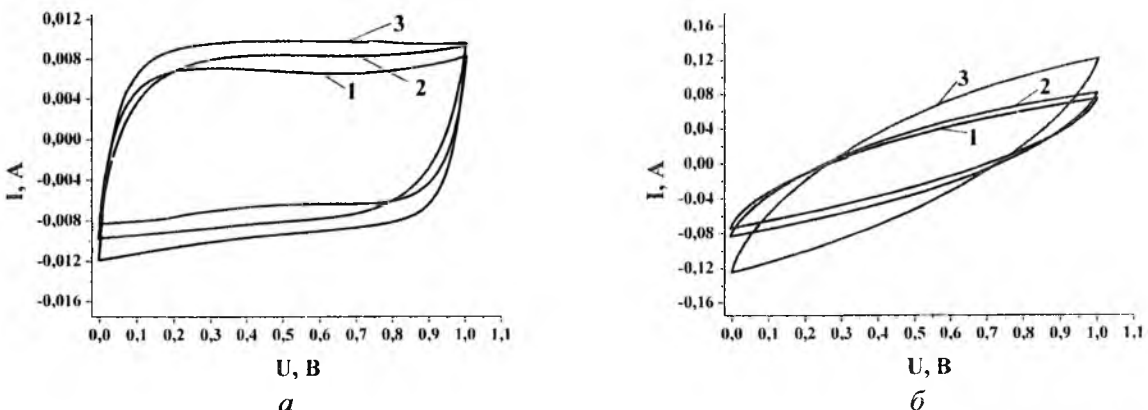


Рис. 5. Потенціодинамічні криві для НВМ у 0,5М водному розчині 1 –  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , 2 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і 3 –  $\text{K}_2\text{SO}_4$  при швидкості сканування 1 мВ/с (а), 20 мВ/с (б)



З метою визначення протікання можливих хімічних реакцій були проведені електрохімічні дослідження в області потенціалів  $0 \div 1$  В для НВМ в 0,5 М водному розчині солей  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . На рис. 5 подані циклічні вольтамперограми для швидкості сканування 1 і 20 мВ/с відповідно.

При швидкості сканування 1 мВ/с всі CV-криві у трьох електролітах показують симетричну, близьку до прямокутної, форму без помітних окислювально-відновних піків, що є характерним для ємнісної поведінки. Отримані значення питомої ємності НВМ у трьох електролітах при малих швидкостях сканування також не показують, суттєвих відмінностей. При великих швидкостях сканування, всі криві відхиляються від ідеальної прямокутної форми внаслідок часу релаксації для переміщення сольватованих іонів, а значення ємності у водних електролітах збільшується в послідовності  $\text{Li}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{K}_2\text{SO}_4$ .

Враховуючи те, що на отриманих вольтамперограмах не спостерігаються видимих піків, як це має місце при дослідженні гальванічних елементів (батареї живлення), можна стверджувати про хімічну та електрохімічну стійкість даного електроліту у прикладеній області потенціалів [13].

Отримання циклічних вольтамперограм дало можливість розрахувати питому ємність  $C_p$  досліджуваного НВМ. Залежність питомої ємності матеріалу від швидкості сканування представлено на рис. 6.

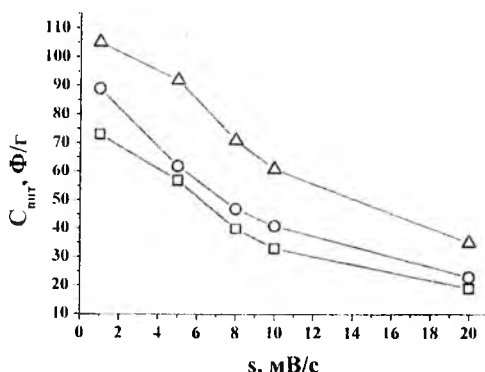


Рис. 6. Залежність питомої ємності НВМ у 0,5М водному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  —□—,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  —○— і  $\text{K}_2\text{SO}_4$  —△— від швидкості сканування s

Як видно із рисунка, внаслідок збільшення швидкості сканувати, значення питомої ємності зменшуються. НВМ у водному розчині солі  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  володіє найменшою питомою ємністю, а у водному  $\text{K}_2\text{SO}_4$  — найбільшою. Це може бути пов'язано з тим, що гідратовані іони мають різний радіус  $\text{Li}^+$  (3,82 Å),  $\text{Na}^+$  (3,58 Å) і  $\text{K}^+$  (3,31 Å), володіючи різною густиною заряду і різними швидкостями руху [14,15]. Виходячи з того, що гідратовані іони  $\text{K}^+$  є найменшими, а їх іонна провідність найвища, можна зробити висновок, що їм набагато легше досягнути внутрішніх пор НВМ, ніж  $\text{Na}^+$  і  $\text{Li}^+$  і час переміщення гідратованих іонів  $\text{K}^+$  вздовж робочих пор є найкоротшим. У результаті, ЕК на основі водного розчину  $\text{K}_2\text{SO}_4$  володіють найбільшою питомою ємністю при великих швидкостях сканування. Із вище сказаного можна зробити висновок, що ЕК на основі  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  електроліту мають найгірші значення питомої ємності через великий радіус гідратованих іонів  $\text{Li}^+$  і невеликі швидкості їх руху.

При малих швидкостях сканування, більше іонів з малим іонним діаметром можуть бути розміщені в порах НВМ, оскільки цей процес не визначений кінетикою. У результаті ємність збільшується в порядку  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ .

З досліджуваного НВМ формувались ЕК в корпусах типорозміром "2525". В якості електроліту використовували 0,5М водний розчин  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Для сформованих ЕК здійснювались вимірювання ємності та внутрішнього опору.

Про наявність внутрішнього опору в ЕК свідчить різкий спад напруги при сталому розрядному струмі. Найбільш наближеним до практичних застосувань методом вимірювання внутрішнього опору ЕК (R) є метод, який полягає в осцилографічній фіксації спаду напруги ( $\Delta U$ ) конденсатора в момент підключення його до певного зовнішнього опору. На рис. 7 наведено залежність спаду напруги ЕК від прикладеного струму розряду.

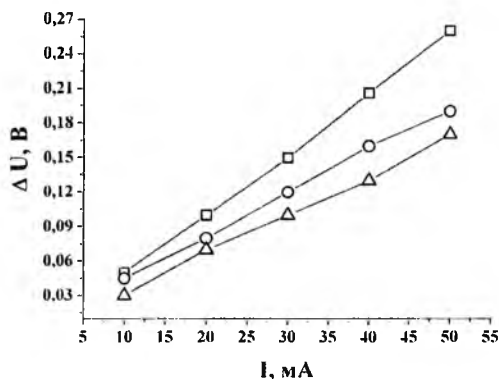


Рис. 7. Залежність спаду напруги ЕК у 0,5М водному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  —□—,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  —○— і  $\text{K}_2\text{SO}_4$  —△— від величини розрядного струму

За допомогою гальваностатичного методу було визначено питому ємність досліджуваних зразків. Суть даного методу полягає у визначенні залежності потенціалу  $U$  від часу  $t$  при незмінному струмі. Залежність питомої ємності ЕК від прикладеного струму представлено на рис. 8. Як видно з рисунка, для всіх досліджуваних електрохімічних систем значення ємності зменшується із зростанням розрядного струму. Максимальний прикладений струм розряду становить 50 мА, оскільки при подальшому його збільшенні спад напруги при розряді перевищує 20% від максимальної напруги.

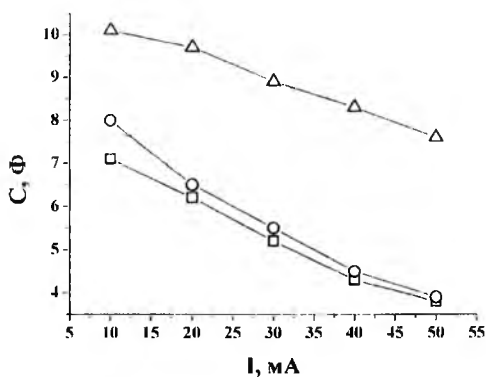


Рис. 8. Залежність ємності ЕК у 0,5М водному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  —□—,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  —○— і  $\text{K}_2\text{SO}_4$  —△— від розрядного струму

## Висновки

Згідно даних потенціодинамічних та гальваностатичних досліджень встановлено, що питома ємність вуглецевих матеріалів залежить від їх електрохімічно доступної площі поверхні, яка приймає участь у формуванні ПЕШ. Структура вуглецевих пор та молярність електроліту є важливим фактором, який впливає на величину ємності та загальний опір електрохімічного конденсатора. Встановлено, що оптимальним є використання 3М водного розчину солі  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , що забезпечує питому ємність вуглецевих матеріалів в межах 80-110 Ф/г при розрядних струмах 10-50 мА.

Досліджено електрохімічні властивості НВМ в 0,5 М водному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Згідно даних потенціодинамічних досліджень, встановлено, що питома ємність вуглецевих матеріалів залежить від їх електрохімічно доступної площі поверхні, яка приймає участь у формуванні ПЕШ. Показано, що швидкість переміщення гідратованих іонів в об'ємі електроліту і в межах внутрішніх пор електрода з НВМ збільшується в порядку  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ , в результаті чого, ємнісна поведінка НВМ в трьох електролітах покращується в порядку  $\text{Li}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{K}_2\text{SO}_4$ . Таким чином, вважається, що для виготовлення ЕК з великою потужністю і високою густиною енергії, більше підходять водні електроліти на основі  $\text{K}^+$  і  $\text{Na}^+$ , ніж електроліти на основі  $\text{Li}^+$ . Ці результати дають цінну інформацію для вивчення нових гібридних суперконденсаторів.

Робота виконана в рамках проекту UKX2-9200-IF-08 за фінансової підтримки CRDF/USAID та МОНМС України (М/130-2009).

1. Conway B. E. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications / Conway B. E. – N. Y.: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
2. Wang Y-G. A new concept hybrid electrochemical supercapacitor: Carbon/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aqueous system / Yong-Gang Wang, Yong-Yao Xia // Electrochemistry Communication. – 2005. – Vol. 7. – P. 1138-1142.
3. The application of porous carbon material in hybrid capacitor system / I. M. Budzyulyak, N. J. Ivanichok, R. P. Lisovskiy, V. I. Mandzyuk, R. I. Merena, B. I. Rachiy. // Ukrainian-German symposium on physic and chemistry of nanostructures and on nanobiotechnology. – Beregove the Crimea, Ukraine. – 2010, 6-10 September. – p. 38.
4. Liu H. The electrochemical capacitance of nanoporous carbons in aqueous and ionic liquids / H. Liu, G. Zhu // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 171. – P. 1054-1061.
5. Xu B Room temperature molten salt as electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors / B. Xu, F. Wu, R. Chen, G. Cao, S. Chen, G. Wang, Y. Yang // Journal of Power Sources. – 2006. – Vol. 158. – P. 773-778.
6. Liu P. Influence of temperature and electrolyte on the performance of activated-carbon supercapacitors / P. Liu, M. Verbrugge, S. Soukiazian, // Journal of Power Sources. – 2006. – Vol. 156. – P. 712-718.
7. Asymmetric electric double layer capacitors using carbon electrodes with different pore size distributions / L. Wang, T. Morishita, M. Toyoda, M. Inagaki // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 53. – P. 882-886.
8. Nanowindow-Regulated Specific Capacitance of Supercapacitor Electrodes of Single-Wall Carbon Nanohorns / C.M. Yang, Y.J. Kim, M. Endo, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Vol. 129. – P. 20-21.
9. Supercapacitor electrodes from new ordered porous carbon materials obtained by a templating procedure / C. Vix-Guterl, S. Saadallah, K. Jurewicz, E. Frackowiak, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, F. Beguin // Materials Science and Engineering. – 2007. – Vol. 108. – P. 148-155.
10. Рачій Б.І. Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.18 “Фізика і хімія поверхні” / Б.І. Рачій. – Івано-Франківськ, 2010. – 20 с.
11. Патент N 45576A. Україна. МКП<sup>7</sup> H01G2/00, H01G4/00, H01G5/00, H01C7/00. Молекулярний накопичувач енергії / Будзуляк І.М., Григорчак І.І., Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К. Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника; заявлено 23.01.2001; опубліковано 15.04.2002, Бюл. № 4.
12. Kurzweil P. AC Impedance Spectroscopy – a powerful tool for the characterization of materials and electrochemical power sources / P. Kurzweil // Proceedings The 12-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida (USA). – 2004. – Vol. 14. – P. 18–32.
13. Aurbach D. Electrochemical Li-insertion processes into carbons produced by milling graphitic powders: the impact of the carbons surface chemistry / D. Aurbach, B. Markovsky, A. Nimberger [Eds] // Journal of The Electrochemical Society. – 2002. – Vol. 149, № 2. – P. A152–A161.
14. Lee H.Y. Electrochemical capacitors with KCl electrolyte / H.Y. Lee, V. Manivannan, J.B. Goodenough // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series II C - Chemistry. – 1999. – Vol. 2. – P. 565-577.
15. Reddy R.N. Sol-gel MnO<sub>2</sub> as an electrode material for electrochemical capacitors / R.N. Reddy, R.G. Reddy // Journal of Power Sources. – 2003. – Vol. 124. – P. 330-337.

**Будзуляк Іван Михайлович** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Рачій Богдан Іванович** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Лісовський Роман Петрович** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Іванічок Наталія Ярославівна** – кандидат фізико-математичних наук, провідний фахівець Спільної лабораторії Інституту металофізики НАН України та ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

#### Рецензент

**Лукіянець Б.А.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка».

**B.K.Ostafiychuk<sup>1</sup>, A.Yu. Pidluzhna<sup>2</sup>, I.I. Grygorchak<sup>2</sup>, M.V. Nykypanchuk<sup>2</sup>,  
I.M. Budzulyak<sup>1</sup>, M.M. Mitsov<sup>3</sup>, L.S. Yablon<sup>1</sup>**

## **Li<sup>+</sup> - INTERCALATION IN TALC DOPED BY OXYGEN AND SULFUR**

<sup>1</sup> *Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine  
e-mail : [ivan-budzulyak@rambler.ru](mailto:ivan-budzulyak@rambler.ru)*

<sup>2</sup> *Lviv Polytechnic National University, 12 St. Bandera St., 79013 Lviv, Ukraine*

<sup>3</sup> *Concern "Gefra", Podgay str., Bratislava, 84103, Slovakia*

The influence of talc doping by oxygen and sulphur on the characteristics of Li<sup>+</sup>-intercalation current formation is investigated. This doping cause changes of crystal and electronic structure of material, which is in accordance with the results of X-ray structural analysis, impedance spectroscopy and to the discharge curves form. It defines different ways of intercalation process parameters change. Modification of talc by oxygen allows improving of discharge characteristics of the lithium power sources that have cathodes based on the obtained materials.

**Keywords:** Li<sup>+</sup>-intercalation, talc, cathode material.

### **Introduction**

During the last decade [1-5], much more attention attracted by searching of effective cathode materials for electrochemical sources with lithium anode. Mentioned materials should correspond to many demands such as presence of "host" position system with certain energy of lithium cation intercalation, good defusing characteristics, chemical and electrochemical stability, topochemistics. Nevertheless, at the same time properties of "host"-materials electronic structure are ignored. Such disregard of electronic structure can be explained for metallic and semi-metallic phases. Of course, model of determined zones works sufficiently for these phases [6]. As power sources specific capacitance (with intercalation mechanism of current formation reactions) determined by amount of "host" positions, so from the viewpoint of mentioned model its size will depend on the width of the conductance band and the degree of its occupation. But as it is shown [7] such structures do not provide enough high capacitance therefore desire to increase it results in use non-metallic phases as cathodes [4, 8, 9].

From the other side researchers pay attention not only to the well-known cathode materials for power sources but also to other ecologically safe and cheap materials. The main requirement to these materials is high electric capacitance of mass and volume unit. Natural minerals with layered and channel structure and with dielectric or semiconductor conductive mechanism realization are partially meet these requirements. The important possibility of realization in layered talc lithium-cation current formation reaction has been shown in the work [10] and phase-thermodynamic analysis of the formed intercalation composition was given. Efforts to improve specific capacitance characteristics of these current sources by halogen co-intercalation, which was used for graphite, bismuth selenide [11] or titanium disulphide [12], did not give expected results. Quite the contrary it becomes clear that it is impossible to gain success without understanding influence of electronic structure on the intercalation current formation. Unfortunately, there were not enough purposeful and systematic researches for this branch. Some researches [13-15] just proved topicality of it. That is why the aim of this article is an attempt to fill the knowledge base gap, using the example of natural layered mineral – talc.

### **1. Experimental part**

In the experiments has been used talc from Chinese fields (Figure 1 contains photography of its microstructure). Existence of certain admixtures (MgO, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [16]) and structural defects, energy states of which are located not far away from the conductance zone bottom, facilitate effective realization of intercalation-cation current formation reactions.

With a purpose of certain change of energetic topology system of own defects origin high dispersed talc (middle size of particles ~ 5 μm) was heated in vacuum quartz vessels to the temperature of 150°C and

500°C with the rate of heating 2°C/m and 5°C/m respectively with the next ageing at these temperatures during 90 minutes. After that vessels were filled with oxygen and annealed at mentioned temperatures 15, 90 and 180 m. For sulphur intercalation (pure fraction for analysis), it was put into the vessel, and heating process was performed at the same temperature values. Room temperature has been reached in the regime of turned out oven.

X-ray structural researches of compressed samples were made on the diffractometer DRON -3 in  $\text{CuK}\alpha$  - radiation ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ).

For electrochemical researches electrodes from active material (talc), current conductive addition (acetylen soot), bonding agent in mass relation 85% : 10% : 5% on nickel substract (square  $2 \text{ cm}^2$ ) were formed. Talc mass was not more than 30 mg. Electrochemical cell was formed from the researched electrode, lithium counter electrode and comparative electrode that were dipped in 1 m solution  $\text{LiBF}_4$  in  $\gamma$ -butyrolactone. Thermodynamic and kinetic regularities of lithium intercalation of origin and modified talc were researched by impedance spectroscopy method in the frequencies range  $10^{-3} \div 10^6 \text{ Hz}$  with the help of measuring complex AUTOLAB-100 (ECO CHEMIE) completed with computer software FRA-2.



Fig. 1 Microphotography of talc samples

Thermodynamic and kinetic regularities of lithium intercalation of origin and modified talc were researched by impedance spectroscopy method in the frequencies range  $10^{-3} \div 10^6 \text{ Hz}$  with the help of measuring complex AUTOLAB-100 (ECO CHEMIE) completed with computer software FRA-2.

## II. Results and discussion

Comparing of high-dispersed talc compressed under the pressure 100 Bar diffraction patterns to etalon diffraction patterns of ICSD catalogue showed that researched talc belongs to the structure modification with the spatial group C-1 (triclinic system) and applied pressure did not cause significant structure changes (Figure 2). This structural modification of talc is characterized by the following parameters:  $a=5,298 \text{ \AA}$ ,  $b=9,173 \text{ \AA}$ ,  $c=9,352 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90,46$ ,  $\beta=98,68$ ,  $\gamma=90,09$ . Period of talc identity in the interlayer direction (axis C) is  $9,352 \text{ \AA}$ . Half width of diffraction line for the plane 003 was  $0,05 \text{ \AA}$ .

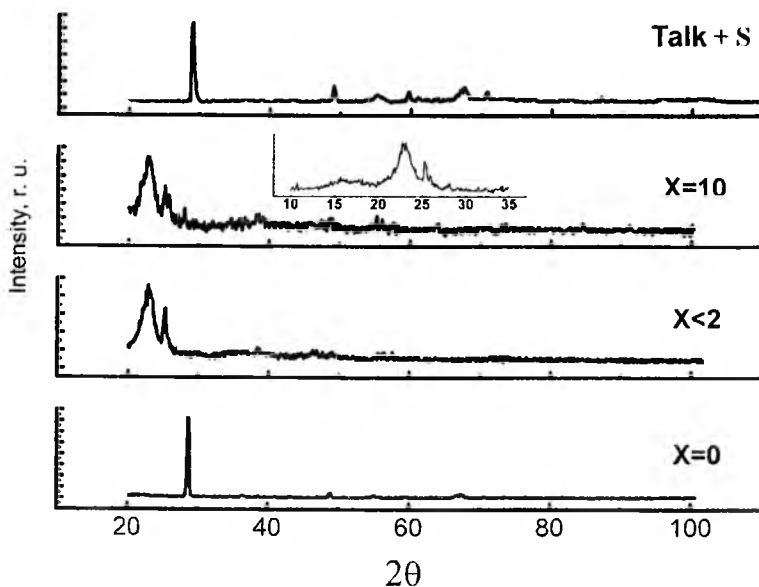


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of talc: not intercalated ( $x=0$ ); the degree of intercalation not less than 2 ( $x < 2$ ); the degree of intercalation 10 ( $x=10$ ); not intercalated by doped sulphur (Talc+S)

Lithium intercalation even by low amount (molar lithium loading  $x < 2$ ) cause significant changes within talc structure (Figure 2). Interplanar distance 003 increases from  $3,117 \text{ \AA}$  to  $3,530 \text{ \AA}$ . The period of

identification in the interlayer direction increases from 9,352 Å to 10,590 Å accordingly. Also half width of diffraction line (003) increases from 0,05 Å to 0,11 Å. At high concentration of intercalated lithium ( $x \sim 10$ , Figure 2) diffraction line fission (003) of intercalated talc (addition to the Figure 2,  $x \sim 10$ ) was observed. That could be caused by lithium ions localization in the different structural position of crystal matrix.

Annealing of origin talc in the oxygen atmosphere at the temperature 150°C did not made significant structure changes in contrast to the annealing at 500°C. Diffuse halo with the maximum at  $d=4.61$  Å appears in the low angle zone of diffraction pattern. This appearance indicates partly amorphization of talc that could be connected with destruction of crystal structure and single fragments reduction. Changes in the interlayer distance were not encountered during the measurement with accuracy to 0,005 Å.

Annealing at the same conditions at the atmosphere of sulphur results in the transformation of crystal lattice – interlayered distance reduced to 0,02 Å (Figure. 2) that often happens during the intercalation process [17, 18].

Discharge curves of the elements with cathode based on researched materials are given (Figure 3).

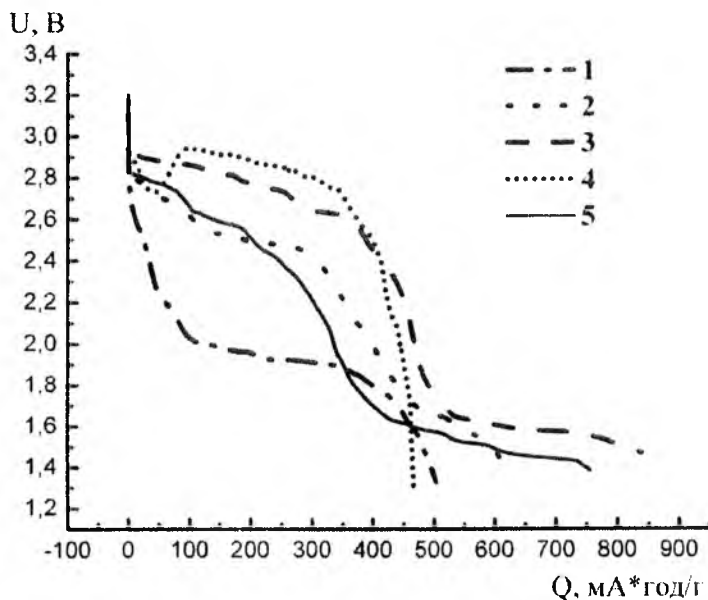


Fig. 3. Discharge curves of lithium elements with cathodes on the base of talc annealed in the oxygen atmosphere 1.5 hour (curve 1), oxygen 0.25 hour (curve 2), 1.5 hour (curve 3), 3 hour (curve 4) and origin talc (curve 5)

Comparing them with the data of X-ray structural analysis tells that the interlayer distance change values are not accordable to the Gibbs energy change values of the lithium intercalation process  $\Delta G(x)$ . Independence of thermodynamic parameters from the degree of distortion of crystal lattice is clear, and can be shown easily with comparing of origin talc X-ray diffraction patterns to talc doped by sulphur and oxygen. Small changes of diffraction patterns after annealing in the sulphur steam results in huge  $\Delta G(x)$  increasing, but significant disordering of atomic planes after annealing in the oxygen atmosphere will modify thermodynamic parameters not considerably. Therefore we can suggest that annealing of talc in different atmospheres and modes will change mainly its own defective energetic spectrum. So, the modification of the electronic states energetic topology near the Fermi level is the reason of Gibbs energy maximum of lithium intercalation. Under the conditions of independence of intercalated atoms and matrix layers interaction energy ( $E_0$ ) formation connection from the degree of intercalation  $x$  ( $E_0(x)=const$ ) change of chemical potential of intercalated atom  $\mu_i(x)$  can be given as a sum of entropy contribution filling “host” positions, energy interaction between host components, changes of regions near Fermi level and power contribution which is needed for moving apart matrix layers, accordingly to the equation [19]:

$$\mu_i(x) = kT \ln|x/(1-x)| + Z\omega x + [E_f(x) - E_f(0)] + L\partial C/\partial x + E_0 \quad (1)$$

In this equation  $k$  – Boltzman constant,  $Z$  – number of the closest host positions;  $\omega$  – interaction energy of intercalated host components;  $E_f$  – position of Fermi level,  $C$  – distance between layers,  $L$  – coefficient that determined by Lennard-Johnson potential function. Take into consideration known [6] relation for electromotive force of Faradaic current formation

$$\Delta \bar{G} = eU(x) = \mu_i(x) - \mu_0 \quad (2)$$

where  $\Delta \bar{G}$  - molar Gibbs energy of reaction,  $U(x)$  - electromotive force of reaction  $\text{Li}^+$  intercalation,  $e$  - electron charge,  $\mu_i(x)$  - chemical potential of intercalated lithium in talc,  $\mu_0$  - chemical potential of lithium at the metal anode. It is easy to notice that structure of discharge curves (excluding initial stage of intercalation for which main contribution is given by first and fourth equation members) will form by concentration dependence of interaction energy in the subsystem of intercalant and Fermi level position changes. Last factor will depend on energetic topology of own defects system through the mediation of  $E_f(0)$  and its indirect influence on  $E_f(x)$ . Electron affinities of oxygen and sulphur are 1,467 eV and 2,077 eV [20] respectively. That fact determines different changes of Fermi level  $E_f(0)$  position during intercalation of them into the talc. This situation will cause different character of  $\mu_i(x)$  changes and discharge voltage. In the mentioned host loading concentrated ranges strong difference in the structure of discharge curves is observed (Figure 3).

We need to pay attention on the following two aspects to investigate the admixture states influence on the process thermodynamic parameters:

1. Task to increase intercalation capacity in the given voltage range is similar by its nature to the task of fixing level Fermi which is solved by doping of certain admixtures in radiation physics [21]. In our case the certain admixtures can not only create the additional states under Fermi level, but also they define behavior of  $E_f(x)$  and difference  $\mu_i(x) - \mu_0$ .

2. Main advantage of intercalation current formation is topochemistry of intercalation reactions. That is why the practical importance of discharge curve horizontal type should be determined by phase transition not due to chemical interaction of host component with a matrix, but as a result of attractant interaction with the intercalated lithium. It is obvious that the last mentioned interaction type also will facilitate the increase of host loading degree. To find out conditions of appearance this interaction model Hamiltonian system is described as:

$$\tilde{H} = H_0 + \tilde{H}_{\text{int}} + \tilde{H}_{h-g} \quad (3)$$

where:

$$H_0 = \sum_{\alpha, \kappa, \sigma} E_{\alpha, \kappa, \sigma} C_{\alpha, \kappa, \sigma}^+ C_{\alpha, \kappa, \sigma} \quad (4)$$

host material Hamiltonian ( $\alpha$  enumerates valence band and conductive zone);

$$\begin{aligned} H_{\text{int}} = & E_I \sum_{\sigma} (a_{\sigma}^+ a_{\sigma} + b_{\sigma}^+ b_{\sigma}) + U(n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + n_{b\uparrow} n_{b\downarrow}) - \frac{1}{2} \tilde{A} (n_{a\uparrow} n_{b\uparrow} + n_{a\downarrow} n_{b\downarrow}) \\ & + I \sum_{\sigma} (a_{\sigma}^+ b_{\sigma} + he) + W \sum_{\sigma, \zeta} (n_{a\sigma} n_{b\zeta}) - W \sum_{\sigma} (n_{ab} + n_{bc}) + W_{\text{ion}} \end{aligned} \quad (5)$$

host subsystem Hamiltonian, selected in the way of equivalent Hamiltonian Heitler-London [22];

$$H_{h-g} = \sum_{\alpha, \kappa, \sigma} (V_{\alpha, \kappa} a_{\sigma}^+ C_{\alpha, \kappa, \sigma} + he) + \sum_{\alpha, \kappa, \sigma} (\tilde{V}_{\alpha, \kappa} b_{\sigma}^+ C_{\alpha, \kappa, \sigma} + he) \quad (6)$$

where  $V_{\alpha, \kappa} = V_{\alpha, \kappa} \exp(i\vec{k}\vec{d}_z)$ ,  $V_{\sigma, \kappa} = -\int \varphi_{at}(\vec{r} - \vec{R}_1) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} \psi_{\alpha, \kappa}(\vec{r}) d^3\vec{r}$ ,  $\varphi_{at}(\vec{r} - \vec{R}_1)$  - monoatomic wave function,  $\psi_{\alpha, \kappa}(\vec{r})$  - Bloch function that describes host component interaction with the matrix charge carrier.

Interaction between two intercalated atoms of lithium in one or nearby host positions results in breaking up their hybridized orbital on binding and non-binding branches with power position accordingly under and above Fermi level. Such topology of intercalant power levels indicates the expedience of Heitler-London transformation model in the method of molecular orbitals to simplify the single-electron states finding. Then, adding new operators:

$$\hat{A}_{\sigma} = \frac{1}{2} (a_{\sigma} + b_{\sigma}); \hat{A}_{\sigma}^+ = \frac{1}{2} (a_{\sigma}^+ + b_{\sigma}^+); \hat{B}_{\sigma} = \frac{1}{2} (a_{\sigma} - b_{\sigma}); \hat{B}_{\sigma}^+ = \frac{1}{2} (a_{\sigma}^+ - b_{\sigma}^+), \quad (7)$$

in Hartree-Fock approximation for modified Hamiltonian (3) we get:

$$\tilde{E}_1 = E_I - W - |I| + M_1; \tilde{E}_1 = E_I - W + |I| + M_2, \quad (8)$$

and

$$M_1 = \sum_{\varepsilon, \kappa} \frac{|V_{\alpha, \kappa}|^2 \cos^2 \frac{\vec{k}\vec{d}_z}{2}}{\omega - E_{\alpha, \kappa}}; \quad M_2 = \sum_{\varepsilon, \kappa} \frac{|V_{\alpha, \kappa}|^2 \sin^2 \frac{\vec{k}\vec{d}_z}{2}}{\omega - E_{\alpha, \kappa}}; \quad (9)$$

where  $E_I$  – electron intercalation atom energy,  $W = \frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|}$  Coulomb interaction, between two electrons,  $I$  – hybridization energy.

Condition of attraction between introduced lithium atoms and formation of related states is found:

$$\tilde{E}_1 \langle n_{A\uparrow} \rangle + W + E_c + (E_c - \langle n_{A\uparrow} \rangle) < 2E_F$$

or:

$$E_F > E_I - W - |I| + M_1 + T \ln \frac{W}{E_c - E_I + |I| - M_1} \quad (10)$$

From (10) it is clearly obvious, that even at nonzero temperature attracting of the intercalated lithium atoms is possible thus without phonons participation. Such attracting represents the desired nature of 1 type phase transition, and its realization can be promoted by alloying. Frequency dependences of elements impedance with cathodes on the basis of experimental materials showed that processes with diffusion-kinetic control are determinative. The Nyquist diagrams have a typical for the mentioned processes form (Figure 4) that gives reasons for the choice of processes equivalent scheme as it is presented in Figure 5.

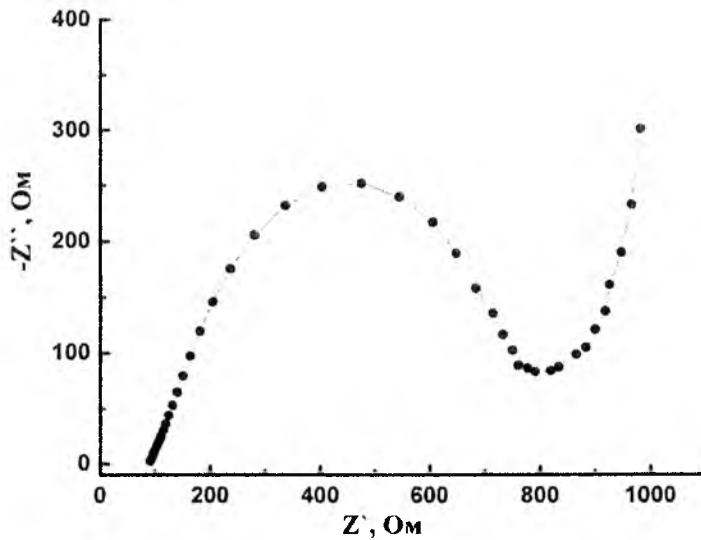


Fig. 4. The look of Nyquist diagrams of researched elements

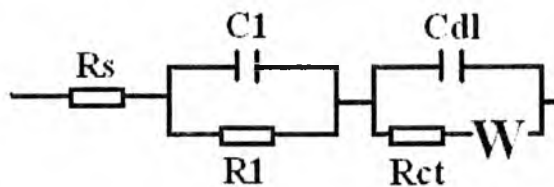


Fig. 5 Equivalent electric scheme of lithium intercalation process in cathodes on the base of researched materials

On this scheme  $R_s$  is internal resistance of the system,  $R_1||C_1$  link reflects passivation processes on a lithium anode, and  $C_{dl}||R_{ct}-W$  link – processes on a cathode, there  $R_{ct}$  is resistance of the charge transfer stage through the bound of electrolyte | talc,  $C_{dl}$  is a capacity of double electric layer on this bound,  $W$  is an element that determines lithium diffusion into a matrix. Values of diffusion coefficients are presented in the Table 1. They are calculated by the program Zwiev-2 taking into account the half of diameter of charge accumulator particle according to [23, 24].



Values of diffusion coefficient of lithium in cathodes based on researched materials (where talc I and talc II materials ageing at the oxygen atmosphere 0.25 hour and 3 hour accordingly)

Material	Diffusion coefficient $D \cdot 10^{12}$ , $\text{sm}^2/\text{s}$
Talc	1.04
Talc I	0.13
Talc II	0.12

As we can see from Table 1 modification of talc by oxygen results in decreasing of lithium diffusion coefficient which can be caused [25] by changes amount of vacant positions, the height of power barrier and energy of interaction lithium with matrix. First two factors are determined by the changes in the material structure of talc and its partial amorphisation. The last factor is determined by the change of electronic structure of material that is proved by results of X-ray structural analysis and the form of discharge curves (Figure 2, 3).

### Conclusions

According to the results of the X-ray structural analysis talc intercalation even by low amount of lithium results in an increase of interplanar (003) distance from 3,117 Å to 3,530 Å. Annealing of talc in the oxygen atmosphere at the temperature of 150°C does not cause noticeable changes in the structure; annealing at the temperature of 500°C results in its partial amorphization that probably related to the decomposition of crystalline structure and separate fragments reduction. At last, annealing in the sulphuric atmosphere with those conditions cause the interlayer distance reduction (0,02 Å)

The doping of talc by oxygen and sulphur with different time of ageing causes the change of thermodynamic and kinetic parameters of lithium intercalation process that is related to the changes of structural and electronic properties of talc according to the results of X-ray structural analysis, impedance spectroscopes and types of discharge curves. From the practical point of view an element on the basis of talc annealed in the atmosphere of oxygen during 3 hours has the best power characteristics. It resulted in increasing of specific capacitance value to 400 mA\*hour/g and power to 1200 W\*hour/kg. These values for the origin talc are 250 mA\*hour/g and 650 W\*hour/kg respectively.

1. В.С. Петров, И.В. Кедринский, Е.В. Махонин. Принципы подбора катодных материалов для циркулируемых литиевых батарей // Неорганические материалы. 33(9), с. 1031-1040 (1997).
2. Н.В. Коровин. Электрохимическая интеркаляция в катодные материалы. Структура интеркалируемых материалов и их применение // Электрохимия, 34(7), с. 741-747 (1998).
3. В.Д. Присяжный Разработка и производство литиевых источников тока // Фундаментальні проблеми електрохімії. Вісник Харківського національного університету. Т.35, Вип.12, №648. с. 21-23 (2005).
4. И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, И.И. Груданов. Литиевые источники тока. Энергоатомиздат, М. 245с. (1992).
5. R. Alcantara, P. Lavela, J.L. Tirado, E. Zhecheva, R. Stayanova Recent advances in the study of layered lithium transition metal oxides and their application as intercalation electrodes // J. Solid State Electrochem, 3, p.121-124 (1999)
6. W.R. McKinnon, R.R. Haering Physical mechanisms of intercalation in *Modern Aspects of Electrochemistr* New York. №15, p.235 – 261 (1983)
7. Modern battery technology / Ed. Tuck C. D. S. New York: Ellis Horwook, 579p. (1991)
8. О.И. Ломовский, Е.Ф. Гаврилов, В.Г. Макотченко Перколяционный подход к рассмотрению электропроводности соединений графита с фтором // Изв. Сиб. отд. АН СССР: Серия химическая. № 2/1, с.29 – 31 (1983)
9. J.P. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, N. Kumagai, K. Tanno Improvement of electrochemical behaviour of WO<sub>3</sub> as reversible cathodic material for Lithium batteries // Electrochimica Acta, 38, №2/3, p.431-436 (1993)
10. І.І. Григорчак Тальк, як новий матеріал–“господар” в інтеркаляційних нанотехнологіях // Доповіді НАН України. № 6, с.110 – 113 (2002)
11. Патент № 28186А. Україна, МКП6 Н01М 4/10, 4/36. Джерело електричного струму / І.І. Григорчак., Б.П. Бахматюк, З.Д. Ковалюк, С.В. Гаврилюк, М.М. Шастал (Україна), Чернівцьке відділення ІПМ НАН України, Заявлено 11.05.96.; Оубл.16. 10.2000; Бюл. № 5 – 11. – 7 с.

12. І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький, Р.П. Лісовський, В.І. Мандзюк Інтеркаляція дисульфиду титану молекулярним фтором: структурні аспекти, термодинамічні та фізичні властивості // Матер. VIII Міжнар. конф. з фізики і технології тонких плівок. – Івано–Франківськ, с.166 – 167 (2001)
13. K. Swierczek, O. Marzec, J. Marzec, O. Molenda Influence on physico-chemical properties of  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  upon iron doping // New trends in intercalation compounds for energy storage. Series Mathematics, Physics and Chemistry, 61, p.613-614 (2002).
14. T. Ozhuku, T. Kodama Obtaining and electrochemical properties of  $\text{TiO}_2$  (anatase) // J. Power Sources, 14, p.153-159 (1985)
15. P. Wilk, J. Marzec, J. Molenda. Influence of Lithium on transport and electrochemical properties of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_y$  // New trends in intercalation compounds for energy storage. Series Mathematics, Physics and Chemistry, 61, p.617-618 (2002)
16. A. Kirak, H. Yilmaz, S. Guler, C. Guler Dielectric properties and electric conductivity of talc and doped talc // J. Phys. D: Appl. Phys, 32, p.1919-1927 (1999).
17. А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова Определение величины поляронного сдвига интеркалированных соединений на основе диселенида титана // Физ. тверд. Тела, 42, №9, с.1567-1569 (2000).
18. Черныш И.П., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений - К.: Наукова думка, 200с. (1990)
19. A.S. Nagelberg, W.L. Worrell Alkali metal intercalated transition metal disulfides: a thermodynamic model // J. Sol. State Chem, 38, № 3, p.321 – 334 (1981)
20. А.И. Ефимов, Л.П. Белокурова, И.В. Василькова, В.П. Чечев. Свойства неорганических соединений. Справочник. – Ленинград, “Химия” 389с. (1983)
21. А. Вест Химия твердого тела - М.: “Мир”, Т.1, 555с. (1988)
22. А.С. Давыдов Квантовая механика. - М., Наука, 614с. (1974)
23. J.P. Meyers, M. Doyle, R.M. Darling, J. Newman The Impedance Response of a Porous Electrode Composed of Intercalation Particles // Journal of The Electrochemical Society, 147, (8) p.2930-2940 (2000).
24. S.R. Narayanan, D.H. Shen, S.Surampudi, A.I. Attia, G. Halpert, Electrochemical Impedance Spectroscopy of Lithium-Titanium Disulfide Rechargeable Cells // J. Electrochemical Society, 140, No.7, p.1854-1861 (1993)
25. Н.В. Коровин. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития // Электрохимия, 35(6), с.738-746 (1999).

**Підлужна Анна Юрівна** – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка»;

**Григорчак Іван Іванович** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка»;

**Никипанчук Михайло Васильович** – доктор хімічних наук, професор кафедри загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка»;

**Остафійчук Богдан Костянтинович** – доктор фізико-математичних наук, член-кореспондент НАН України, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Будзуляк Іван Михайлович** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Мицов Мирослав Маркович** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка»;

**Яблонь Л.С.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

#### Рецензент

**Миронюк І.Ф.** – доктор хімічних наук, завідувач кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

І.М. Будзуляк, Л.М. Гуменюк

## СТРУКТУРА, ФІЗИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНОГО TiO<sub>2</sub>, ЛЕГОВАНОГО НІОБІЕМ І ЦИРКОНІЕМ

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

На основі комплексних досліджень показано вплив домішок та термічного відпалу на кристалічну структуру, морфологію поверхні. Виявлено, що легування TiO<sub>2</sub> ніобієм забезпечує термічну стабільність фази анатазу при температурі 1120 К. Щодо TiO<sub>2</sub> легованого цирконієм, то згідно результатів рентгенофазового аналізу, вміст рутилу після відпалу становив ~ 30 %. Даний матеріал, характеризується пористою поверхнею зі значенням питомої площі 260 м<sup>2</sup>/г, що є на 40 % більшою у порівнянні із отриманими даними для нелегованого та легованого ніобієм TiO<sub>2</sub>. Значна гідратованість синтезованих матеріалів чітко простежується на ІЧ-спектрах та термогравіметричній залежності і становить до 20 % від початкової маси.

Ширина забороненої зони діоксиду титану, згідно УФ-спектроскопії, зменшується від 3,5 еВ до 2,5 еВ при легуванні TiO<sub>2</sub> цирконієм та відпалом до 1120 К відповідно. Причиною цього, є домішкові рівні у забороненій зоні TiO<sub>2</sub>, утворення яких пояснюється появою вакансій кисню після відпалу, що підтверджено рентгенівською фотоелектронною спектроскопією.

Вперше застосовано легований TiO<sub>2</sub> цирконієм та ніобієм і відпалений при 670 і 1120 К у якості катодних матеріалів літєвих джерел струму (ЛДС). Показано ефективність використання поєднання таких методів модифікації щодо покращення інтеркаляційних процесів йонів літію в структуру діоксиду титану. Значення питомих енергетичних характеристик ЛДС вдалося збільшити на 50 % і 20% при легуванні TiO<sub>2</sub> цирконієм і ніобієм відповідно із наступним їх відпалом до 1120 К.

**Ключові слова:** діоксид титану, анатаз, легування, золь-гель технологія, інтеркаляція.

I.M. Budzulyak, L.M. Gumenyuk

## STRUCTURE, PHYSICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NANOPARTICLE TiO<sub>2</sub> DOPED WITH NIOBIUM AND ZIRCONIUM

*Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

It was found that niobium doping TiO<sub>2</sub> provides thermal stability of anatase phase to 1120 K. The content of rutile in annealed Zr doped TiO<sub>2</sub> consist ~ 30 % according to results of XRD analysis. This material is characterized by a porous surface with the value of the specific area of 260 m<sup>2</sup>/g, which is 40% higher compared to undoped and Nb doped TiO<sub>2</sub>. Accordingly to IR spectra and thermogravimetric analysis content of water in non annealed material consist up to 20 % of the original mass.

Band gap of titanium dioxide under UV spectroscopy, decreases from 3.5 eV to 2.5 eV with doping TiO<sub>2</sub> by zirconium and annealing its to 1120 K, respectively. The reason for this is the impurity levels in the band gap of TiO<sub>2</sub> and formation of oxygen vacancies after annealing, as was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy.

For the first time applied TiO<sub>2</sub> doped with zirconium and niobium and annealed at 670 and 1120 K as cathode materials for lithium power sources (LPS). The efficiency of using a combination of techniques such modifications for improving the intercalation process of lithium ions into the structure of titanium dioxide. The specific energy characteristics of LPS was increased by 50 % and 20% for doped with zirconium and niobium TiO<sub>2</sub> in accordance with their subsequent annealing to 1120 K.

**Keywords:** titanium dioxide, anatase, doping, sol-gel technology, intercalation.

### Вступ

При синтезі нових та модифікацій наявних функціональних матеріалів для електродів літєвих джерел струму (ЛДС) важливим є встановлення взаємозв'язку між структурою, морфологією наночастинок та їх здатністю до інтеркалювання. Надзвичайна увага до діоксиду титану зумовлена ще й тим, що він є одним із кращих катодних матеріалів через досить низький потенціал відносно металічного літію. В цьому відношенні TiO<sub>2</sub> володіє відчутною перевагою над іншими оксидами перехідних металів, що дає підстави вважати даний матеріал перспективним у плані його

використання в ЛДС після відповідних модифікацій. Хоча інтеркаляційні властивості титанатів достатньо вивчені шляхом використання різноманітних експериментальних і теоретичних методів, зв'язок між кристалічною структурою і механізмами інтеркаляційного струмоутворення практично не встановлений. Перші принципи та концептуальні основи побудови інтеркалатів вказують на те, що розподіл електронів в кристалічній ґратці є основним фактором відповідальним за інтеркаляційні процеси. При цьому слід враховувати той факт, що для нанодисперсного матеріалу енергетичний спектр електронів істотно відрізняється від масивного монокристалу і залежить від розмірів наночастинок. Таким чином, для вдосконалення  $\text{TiO}_2$ , як катодного елементу, насамперед потрібно встановити умови і режими модифікації матеріалу при яких впровадження йонів літію є найбільш ефективним у плані ЛДС. Однією з можливих модифікацій є легування вихідного матеріалу металами перехідної групи, які створюють сильні локаційні деформації ґратки, утворюючи додаткові канали та підвищують здатність матеріалу до інтеркаляції.

Очевидно, що успішна реалізація такої модифікації вимагає всестороннього вивчення, дослідження структури, фізичних та електрохімічних властивостей отриманих легованих наноматеріалів з використанням різноманітних сучасних методик, встановлення оптимальних умов їх синтезу та модифікації. Саме фізичні та електрохімічні властивості матеріалу катоду є визначальним фактором величини питомої ємності та потужності ЛДС. Отже, встановлення закономірностей впливу умов синтезу  $\text{TiO}_2$ , легованого Zr і Nb, на властивості електрохімічних систем, створених на його основі, є важливим і актуальним завданням як в науковому, так і в практичному аспекті.

## I. Об'єкти та методи досліджень

Для дослідження нанодисперсного нелегованого діоксиду титану, легованого  $\text{TiO}_2$  ніобієм  $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$  та цирконієм  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  проводився рентгеноструктурний аналіз (РСА) з використанням дифрактометра ДРОН-3.0 (Cu-K $\alpha$  випромінювання).

Встановлення фізико-хімічних змін, що відбувалися при нагріванні матеріалу, здійснено за допомогою термоаналізатора STA 449 F3 Jupiter із оптимальною швидкістю нагрівання 20 К/год до температури 1200 К. Результати термічного аналізу представлено у вигляді двох залежностей від температури: термогравіметричного аналізу (ТГ), що відповідає за зменшення маси зразка та диференціального термічного аналізу (ДТА), що фіксує кількість теплоти, яка виділяється або поглинається при тих чи інших фізико-хімічних перетвореннях.

Для дослідження пористості структури діоксиду титану (питомої площі поверхні та розподілу пор за розмірами) використано метод сорбції і капілярної конденсації за допомогою автоматичного сорбтометра Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). В якості адсорбента використовували рідкий азот при температурі 77 К.

Аналіз енергетичного розподілу фотоелектронів, емітованих з поверхні речовини у вакуумі при їх збудженні рентгеновськими фотонами здійснювався за допомогою рентгеновського фотоелектронного спектрофотометра PHI 5500 ESCA.

Для дослідження морфології поверхні синтезованих зразків використано скануючий електронний мікроскоп (СЕМ) SEM GEMINI 1530 з роздільною здатністю до 1 нм. СЕМ зображення отримувалися реєстрацією інтенсивності відбитого електронного пучка за допомогою електронної сенсорної системи. Масштаб отриманих зображень поверхні становив 10, 20 і 100 нм.

Спектри комбінаційного розсіювання катодних матеріалів отримано із використанням спектрометра T64000 Jobin-Yvon (роздільна здатність  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ , 1800 ліній/мм).

Оптичні спектри поглинання для знаходження величини ширини забороненої зони отримано на приладі UV/Vis spectrophotometr Beckman DU640 у спектральному діапазоні від 190 до 1100 нм.

Макети ЛДС на основі досліджуваного діоксиду титану представляли собою загерметизований скляний бюкс, в якому розміщені анод і катод в електроліті. Анод представляв собою літій, надресований на нікелеву сітку. В якості катоду використано однорідну суміш із досліджуваного  $\text{TiO}_2$ , струмопровідної сажі та звязуючого. Електролітом служив 1М розчин  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні. Формування макетів ЛДС проводилося в рукавичному боксі в аргоновій атмосфері, осушеній  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Після герметизації сформовані джерела витримувалися 24 години при кімнатній температурі для просочення електродів речовини катоду та подальшої стабілізації структури.

Питомі енергетичні характеристики сформованих макетів ЛДС на основі легованого  $\text{TiO}_2$  визначено на основі отриманих розрядних кривих при гальваностатичному розряді електрохімічних

комірок струмом 20 мкА до напруги 1 В на установці TIONiT P2.00-xx і програмного забезпечення для керування електрохімічними процесами та обробки даних "Multicycle 2.0x". Імпедансні дослідження проведено з допомогою спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 в діапазоні частот  $10^{-2}$ - $10^5$  Гц.

## II. Результати дослідження та їх обговорення

Із аналізу спектрів рентгенівської дифрактометрії виявлено, що нелегований (рис. 1 (1)) та легований цирконієм діоксид титану (рис. 1(2)), являють собою суміш фаз анатазу (A) та брукіту (B) (~ 4 %). Перекристалізація  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  в рутильну форму (R) відбувається після відпалу за температури 1120 К (рис. 1 (4)). Для  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  відпаленого при температурі 670 К (рис. 1 (3)) спостерігається збільшення вмісту фази анатазу від 80 до 87 % за рахунок перекристалізації брукіту в анатаз, а при відпалі до 1120 К відповідною перекристалізацією анатазу та брукіту в рутил, в результаті чого, вміст його становив ~ 30 %. Вплив цирконію на кристалічну структуру діоксиду титану проявляється збільшенням сталих кристалічної ґратки, що обумовлено заміщенням Ті із йонним радіусом 0,068 нм на йони Zr ( $r=0,079$  нм).

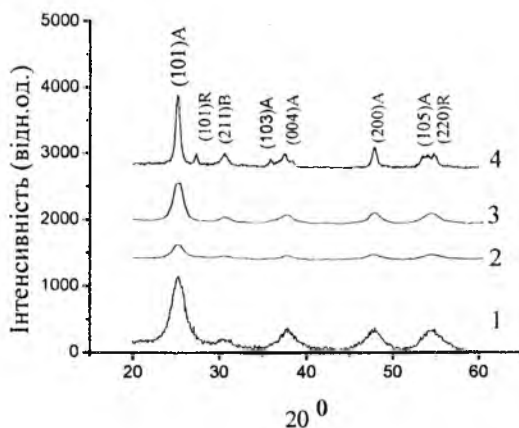


Рис. 1. Рентгенодифрактограма для нелегованого діоксиду титану (1), легованого  $\text{TiO}_2$  цирконієм (2) і відпаленого при 670 К (3) і 1120 К (4)

Сталі кристалічної ґратки легованого цирконієм  $\text{TiO}_2$  становлять  $a=3,823$  Å,  $c=9,550$  Å, для нелегованого  $\text{TiO}_2$  вони рівні  $a=b=3,799$  Å і  $c=9,477$  Å. Після відпалу (1120 К) модифікованого діоксиду титану, зміни в кристалічній структурі спричинені як розупорядкуванням обумовленим наявністю цирконію, так і через утворення міжвузлових йонів титану та вакансій кисню.

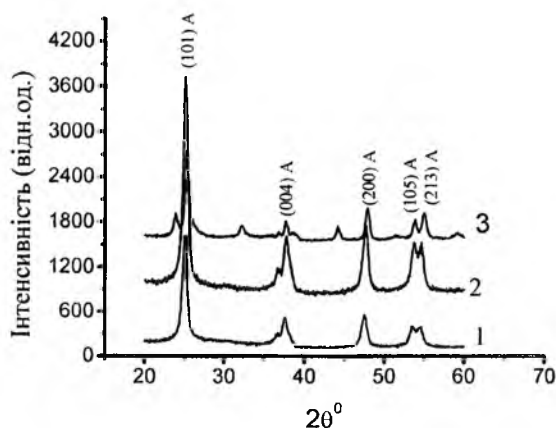


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми для легованого  $\text{TiO}_2$  ніобієм (1) і відпаленого при 670 К (2) і 1120 К (3)

$\text{TiO}_2$ , легований ніобієм, є термостійким, по відношенню до трансформації анатазу в рутил (рис. 2). Для невідпаленого  $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$  притаманна тільки фаза анатазу. Рутилу при 1120 К у даному

матеріалі не виявлено. Розміри ОКР, отримані із рівняння Шеррера, становлять 8,7 нм. При його відпалі до 1120 К утворюється фаза диніобіту титану  $TiNb_2O_7$  просторової групи  $A12/m1$  моноклінної сингонії, вміст якого у структурі згідно аналізу рентгендифрактограм становить  $\sim 4\%$ . Згідно інших експериментальних досліджень, диніобіт титану утворюється при концентрації домішки Nb в  $TiO_2$  більше, ніж 10%.

SEM зображення поверхні нелегованого  $TiO_2$  (рис. 3), легovanого цирконієм (рис. 4) та ніобієм (рис. 5), показали, що наночастинки в основному є сферичної форми і згідно масштабу зображення (20 нм), розмір наночастинок  $TiO_2$  становить до 10 нм, що відповідає значенням ОКР обчисленим за рівнянням Шеррера.

Відпал при 1120 К не спричинює зміни морфології поверхні легovanого ніобієм  $TiO_2$ , а у випадку  $TiO_2 < Zr >$  відбувається коалесценція наночастинок із утворенням пористої поверхні (рис. 6).

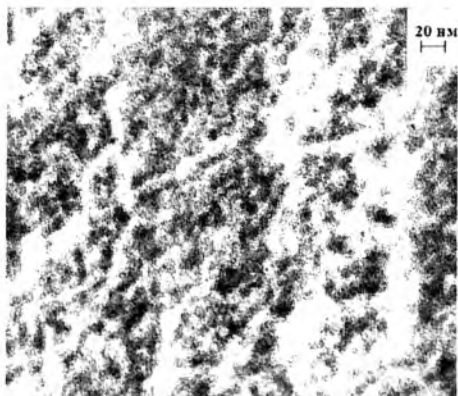


Рис. 3. SEM зображення поверхні нанодисперсного нелегованого діоксиду титану

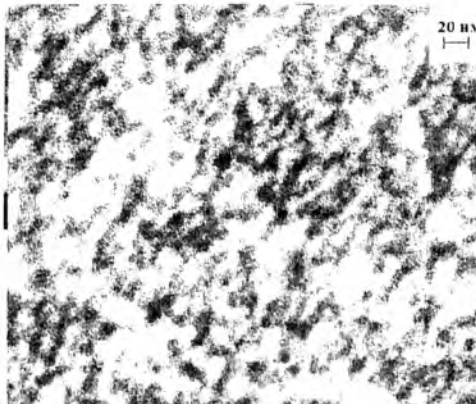


Рис. 4. SEM зображення поверхні легovanого цирконієм нанодисперсного діоксиду титану

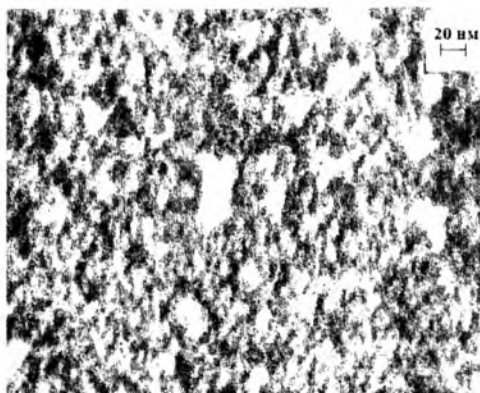


Рис. 5. SEM зображення поверхні діоксиду титану нелегованого ніобієм

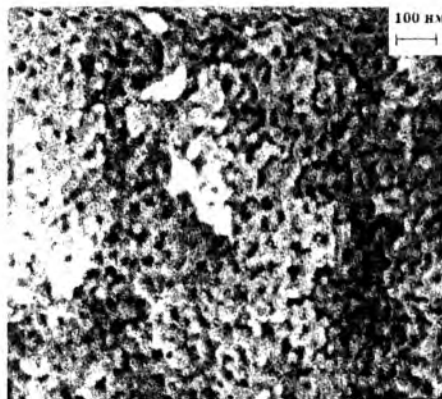


Рис. 6. SEM зображення поверхні діоксиду титану легovanого цирконієм при 1120 К

Згідно із результатами порометричних досліджень, найбільшою питомою поверхнею володіє діоксид титану, легований цирконієм  $260 \text{ м}^2/\text{г}$ . Ізотерма для нелегованого  $TiO_2$  характеризується двома петлями гістерезису при відносних тисках  $0,4 < P/P_0 < 0,6$  і при  $0,05 < P/P_0 < 0,1$  (рис. 7). Дана ізотерма є I типу, яка властива мікропористим речовинам і характеризує матеріал як речовину із однорідною поверхнею, що підтверджується SEM зображеннями.

Для діоксиду титану легovanого ніобієм (рис. 8), ізотерма азоту є V типу, яка характерна для мікро- і мезопористих матеріалів, і в порівнянні з нелегованим діоксидом титану вказує на суттєве збільшення пор після легування, крім того виявлено зменшення питомої поверхні від  $180$  до  $145 \text{ м}^2/\text{г}$ , порівняно із нелегованим  $TiO_2$ .

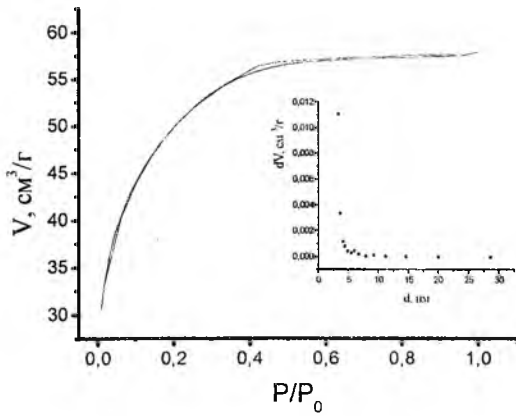


Рис. 7. Ізотерма адсорбції-десорбції азоту.  
Вставка. Розподіл пор за розмірами для нелегованого  $\text{TiO}_2$

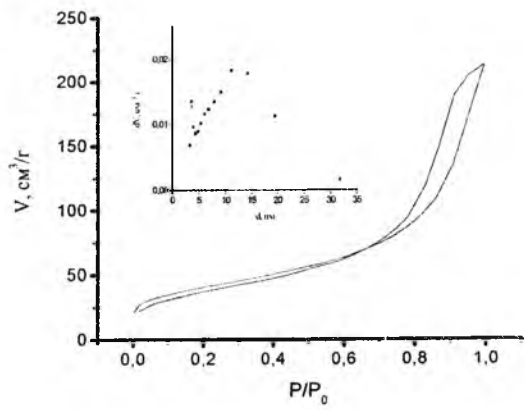


Рис. 8. Ізотерма адсорбції-десорбції азоту.  
Вставка. Розподіл пор за розмірами для  $\text{TiO}_2$  легованого Nb

Отримані ізотерми для діоксиду титану, легованого цирконієм (рис. 9), вказують на збільшення пористості матеріалу порівняно із вихідним  $\text{TiO}_2$ . Для цього випадку ізотерма є III типу. Петля гістерезису так як і для попереднього матеріалу при тисках  $0,8 < P/P_0 < 0,98$  відповідає заповненню азотом великих структурних пор і заповненню мезопор азотом між проміжками утворених агломерованих частинок.

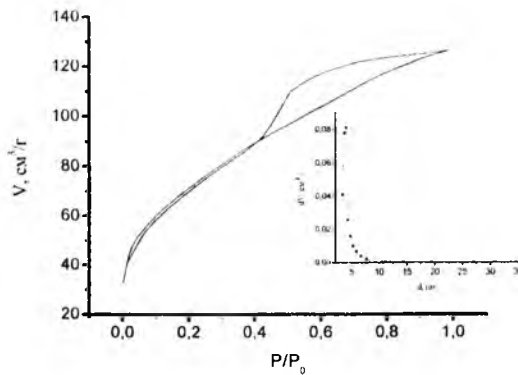


Рис. 9. Ізотерма адсорбції-десорбції азоту.  
Вставка. Розподіл пор за розміром для  $\text{TiO}_2$  легованого Zr

Елементний аналіз приповерхневого шару  $\text{TiO}_2$ , легованого Zr методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) (рис. 10), виявив існування рефлексів, які відповідають характеристичним лініям електронних переходів атомів Ti (L- $\beta$ 1(0.458 keV), L- $\beta$ 2(0.454 keV), K- $\alpha$ 2(4.505)), Zr (L1 (1.792 keV), L- $\beta$ 2 (2.215 keV), L $\alpha$ 1 (2.043 keV) O K- $\alpha$  (0.525 keV)), Cu (K1 (8.905 keV), K $\alpha$  (8.028 keV)) та Al (K- $\alpha$  (1.486 keV)).

Інтенсивність рефлексу характеризується концентрацією елемента, що свідчить, про наявність легованого діоксиду титану. Зафіксовані лінії атомів Cu обумовлені мідною підкладкою, на яку наносилися зразки під час дослідження, а незначна кількість алюмінію Al спричинена забрудненням  $\text{TiO}_2 < \text{Zr} >$  під час проведення експерименту.

Характерні рентгенівські фотоелектронні спектри (РФЕС) для невідпаленого і відпаленого при 1120 K  $\text{TiO}_2 < \text{Zr} >$  представлені на рис. 11. Для обох зразків притаманні піки, які ідентифікують енергію зв'язку електронів стану Ti 2p, C 1s, Zr 3d. Відмінність відпаленого матеріалу полягає у зменшенні інтенсивності емісійних смуг, які відповідають титану та цирконію. Досить вираженими є піки Оже-електронів O і C для KLL переходу, які виявляються для значень більших від 900 eВ. Перерозподіл зовнішніх електронів, що відбувається після відпалу, призводить до зміни енергії зв'язку орбітальних електронів та впливає на процеси, зв'язані із взаємодією ядра з електронним оточенням.

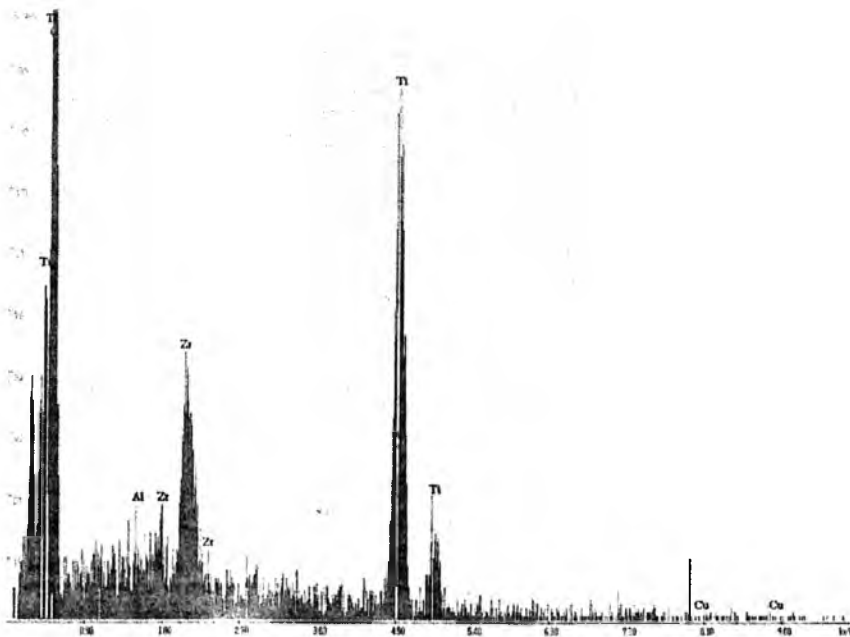


Рис. 10. ЕДПС діоксиду титану, легованого цирконієм

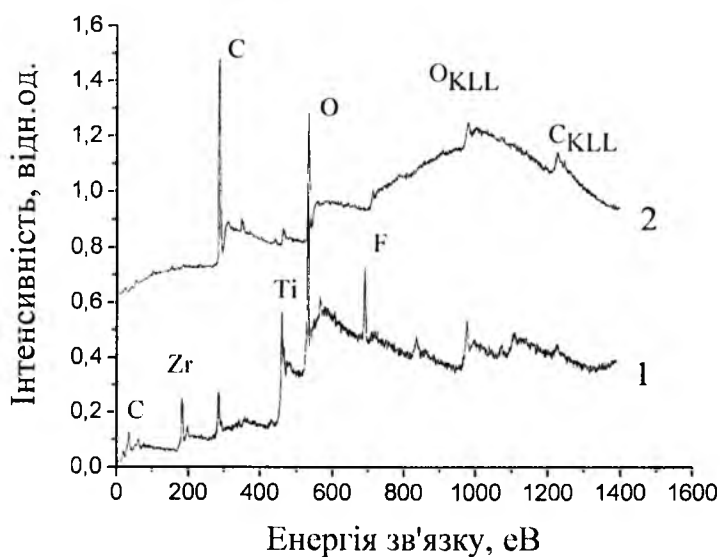


Рис. 11. Рентгенівський фотоелектронний спектр для невідпаленого  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  (1) і для відпаленого  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  (1120 К) (2)

На рис. 12 – 14 зображені спектри електронних станів в  $\text{TiO}_2$ , легованому Zr для Ti 2p, Zr 3d, O 1s. Енергія зв'язку електронів у стехіометричному  $\text{TiO}_2$  знаходиться в області від 458,9 до 463,4 еВ. Спектр отриманий для невідпаленого  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$ , містить два інтенсивні піки при 464 еВ та 458 еВ, які відповідають станам Ti 2p<sub>1/2</sub> і Ti 2p<sub>3/2</sub> відповідно, та вказують на стан окиснення стехіометричного діоксиду титану  $\text{Ti}^{4+}$  (рис. 12). Піки 2p<sub>1/2</sub> і 2p<sub>3/2</sub> розділені між собою проміжком 5.7 еВ, що також підтверджує стан окиснення +4. Після відпалу інтенсивність піків зменшилася, а їх максимуми змістилися в бік менших енергій, що обумовлено утворенням іонів Ti зі ступенем окиснення +3 і +2 і стало причиною утворення вакансій окисену. Зсув енергії зв'язку електронів та зменшення інтенсивності ліній пояснюється зміною фізико-хімічного стану стабільних атомів.



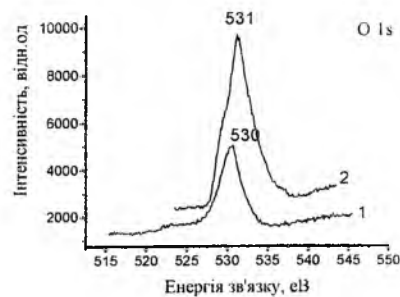
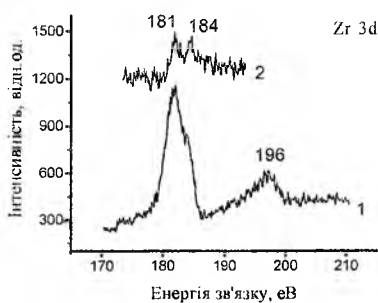
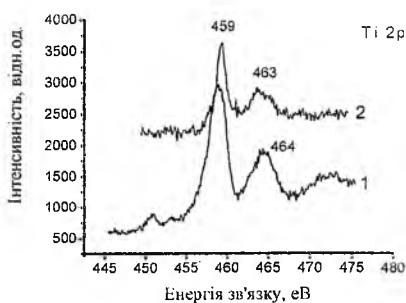


Рис. 12. Спектри внутрішніх 2p – Рис. 13. Спектри внутрішніх 3d – Рис. 14. Спектри внутрішніх 1s –  
електронів Ti електронів Zr електронів для O

Фотоелектронні піки для електронів Zr 3d з енергією зв'язку 182,9 eV і 185,3 eV для Zr3d5/2 і Zr3d3/2 відповідно (рис. 13). Для відпаленого матеріалу розділені між собою проміжком 3 eV, а у випадку невідпаленого – дані емісійні смуги накладаються одна на одну. Смуга при 196 eV характеризує непружні витрати при взаємодії рентгенівського випромінювання з атомом Zr, що не проявляється на спектрі для відпаленого легovanого діоксиду титану.

РФЕС оксигену (рис. 14) до і після відпалу зразків TiO<sub>2</sub><Zr> характеризуються уширеним піком, максимум якого для невідпаленого TiO<sub>2</sub><Zr> знаходиться в околі 530,5 eV, а для відпаленого – він зміщений у бік більшої енергії 531,3 eV. Значення 530,5 eV відповідає енергії зв'язку ґраткового оксигену O<sup>-2</sup>, а 531 eV – оксигену, який зв'язаний із воднем. Це може бути оксиген у складі гідроксогрупи OH<sup>-</sup>, або адсорбований O<sup>-</sup> чи O<sup>-2</sup>, який фіксується при значеннях енергії на 0,7 чи 0,2 eV вище, ніж енергії зв'язку для електронів ґраткового оксигену. Наявність на поверхні O<sup>-</sup> та O<sup>-2</sup> є свідченням того, що він вивільняється із кристалічної ґратки та супроводжується появою вакансій.

Спектри ультрафіолетового поглинання для матеріалів TiO<sub>2</sub><Zr> та TiO<sub>2</sub><Zr> (1120 K), представлені на рис. 15. Отримані на основі їх аналізу значення ширини забороненої зони (E<sub>g</sub>) становлять 3,51 eV, 3,47 eV, 2,7 eV, 2,5 eV відповідно для нелегованого TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub><Zr> та TiO<sub>2</sub><Zr> відпаленого при 670 і 1120 K. Якщо прийняти до уваги значення ширини забороненої зони 3,2 - 3,3 eV для монокристалу діоксиду титану анатазної модифікації, то для синтезованого нами нанодispersного TiO<sub>2</sub> з розміром частинок 5-10 нм, спостерігається очікуваний квантово-розмірний ефект зсуву краю фундаментального поглинання в бік ультрафіолетової області спектру (збільшення ширини забороненої зони) (рис. 15 (b)). Проте, в даному випадку, істотним є вплив температурного відпалу на значення E<sub>g</sub>. Механізм цих змін ймовірно може стати більш зрозумілим, якщо порівняти форму УФ-спектрів відпалених і не відпалених зразків TiO<sub>2</sub><Zr>.

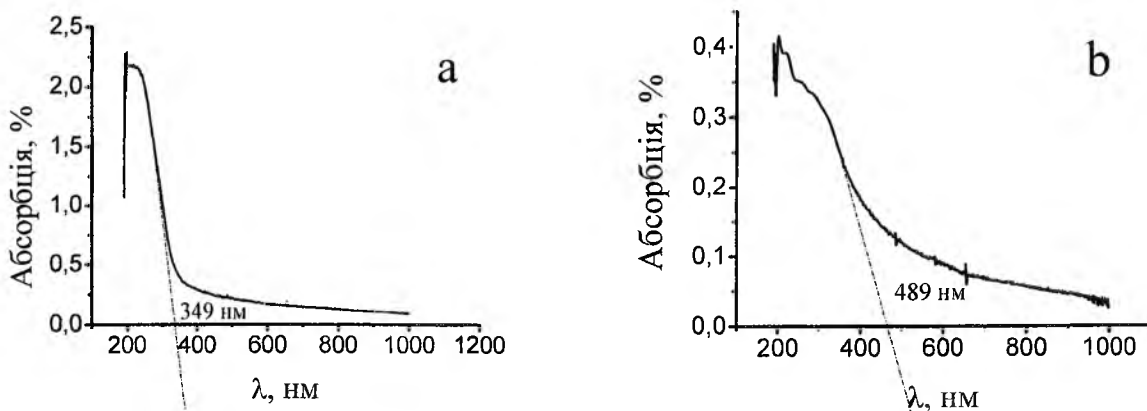


Рис. 15. Ультрафіолетові спектри для нелегованого діоксиду титану (а) та TiO<sub>2</sub> легovanого цирконієм 1120 K (b)

Для відпаленого TiO<sub>2</sub><Zr> (рис. 15 (b)) можна також виділити двосмуговий характер абсорбції, що ймовірно пов'язано з оптичними переходами між домішковими підзонами, утворення яких

ініційовано термостимульованим перерозподілом дефектів, які викликають зсув положення рівня Фермі за рахунок зміни густини станів у зазначених підзонах. Зменшення ширини забороненої зони  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  відбувається через утворення донорних рівнів вакансій кисню біля нижньої межі зони провідності нанодисперсного легovanого діоксиду титану.

Крім УФ-спектрів, отримано результати поглинання ІЧ випромінювання в діапазоні 2963-3693  $\text{cm}^{-1}$ . Максимуми при значеннях хвильового числа 3398 і 3387  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 16) спричинені присутністю

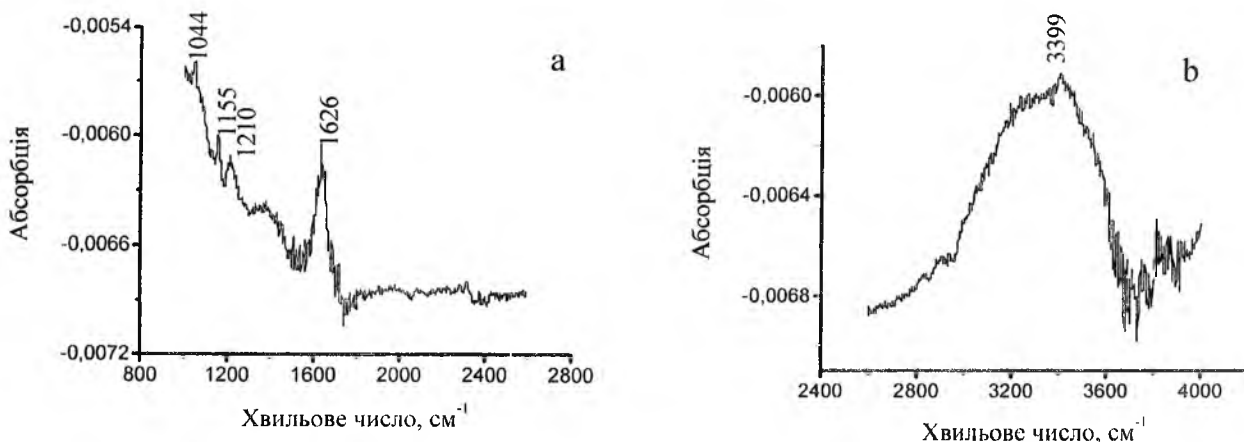


Рис. 16. Інфрачервоні спектри для нелегованого  $\text{TiO}_2$

значної кількості води в зразках. Після відпалу при 670 К спостерігається зменшення цієї широкої смуги та її зсув в область 3600-4000  $\text{cm}^{-1}$ , яка відповідає присутності ізольованих  $\text{OH}^-$  груп. Для ІЧ спектрів діоксиду титану легovanого ніобієм (рис. 17) характерний пік 1657  $\text{cm}^{-1}$ , який властивий оксиду ніобію. Найінтенсивніше цей пік на спектрі проявляється для невідпаленого  $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ , для відпаленого його інтенсивність зменшується, через зміну зв'язків між йонами  $\text{Ti}$ ,  $\text{O}$  та  $\text{Nb}$ .

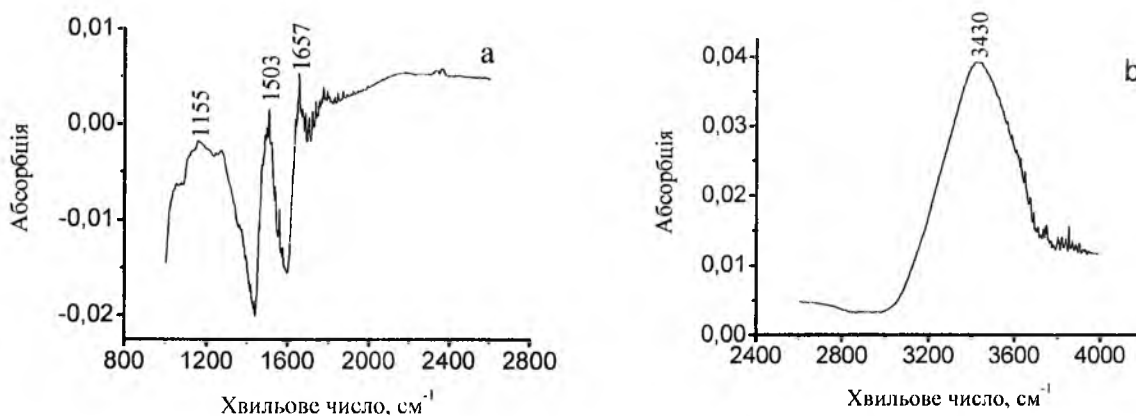


Рис. 17. ІЧ-спектри для невідпаленого  $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$  (a,b)

Для серії зразків  $\text{TiO}_2$  і  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  (рис. 18) напруга розімкнутого кола електрохімічних комірок становила 4-3,3 В, значення робочої напруги  $\sim 2$  В. Розрядні криві для нелегованого  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  і  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  відпаленого при 670 К є монотонно спадаючими. Згідно термічного аналізу в невідпалених матеріалах міститься до 20% води, що ініціює утворення гідратованої форми  $\text{LiBF}_4(\text{H}_2\text{O})$ . Кінцевим продуктом  $\text{LiBF}_4(\text{H}_2\text{O})$  є сполука  $\text{LiF}$ , яка взаємодіючи з катодом перешкоджає проникненню йонів літію в структуру матеріалу господаря. В результаті цього, зменшуються потенційні питомі енергетичні характеристики ЛДС на основі  $\text{TiO}_2$ . Для  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$ , відпаленого при 1120 К, характерна розрядна крива зі стабільним значенням напруги на рівні 2 В, що обумовлено, насамперед, збільшенням пористості матеріалу, який є сприятливим фактором для інтеркаляції йонів літію, а також відсутністю абсорбованої води в структурі катодного матеріалу. Крім того, згідно РФЕС

ступінь окиснення Ті становить +3, а одно електронні, привнесені літієм, рівні розташовуються у забороненій зоні. В результаті цього, легування  $\text{TiO}_2$  цирконієм та його відпал до 1120 К збільшує питома ємність ЛДС з 480 А·год/кг (для нелегованого діоксиду титану) до 970 А·год/кг (рис. 18 (4)).

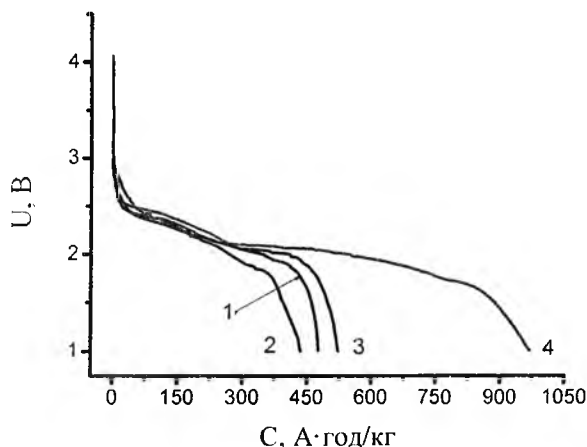


Рис. 18. Розрядні криві літєвих елементів з катодами на основі синтезованих наночастинок: 1- $\text{TiO}_2$ , 2-  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$ , 3 -  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$ (670 К), 4 -  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  (1120 К).

Розрядні характеристики (рис. 19) для серії електрохімічних комірок на основі  $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$  відповідають напрузі розімкненого електричного кола 3,3-3,6 В. Хід розрядних кривих для відпалених матеріалів характеризується стабільним значенням напруги, а найвища питома ємність ЛДС на їх основі становить  $\sim 650$  А·год/кг (рис. 19 (4)), що є на 20% більшою, ніж для джерела з катодом на основі нелегованого  $\text{TiO}_2$ .

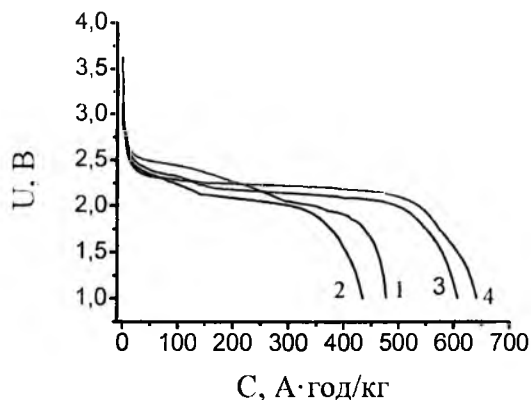


Рис. 19. Розрядні криві для синтезованих матеріалів 1- $\text{TiO}_2$ , 2-  $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ , 3-  $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$  (670 К), 4- $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$  (1120 К)

Збільшення значення питомої ємності для  $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$  спричинено дегідратацією матеріалу спричиненою відпалом при 1120 К.

Дослідження кінетики заряд-розрядних процесів та моделювання отриманих годографів із імпедансної спектроскопії дало змогу побудувати апроксимативну електричну еквівалентну схему (ЕЕС) (рис. 20) у вигляді комбінації моделі Войта та моделі Рендлса-Ешлера, що описує окислювально-відновлювальний процес на електродах без суттєвої адсорбції електрохімічноактивних речовин. Компоненти ЕЕС мають такий зміст:  $R_1$  – опір, який рівний опору електроліту, ланки  $R_2\|C_1$  і  $R_3\|C_2$  відповідають перенесенню заряду через міжзеренні бар'єри і через подвійний електричний шар, який утворюється на електроді. Остання ланка Рендлса-Ершлера ( $C_3\|(R_4-W_1)$ ) є так званою областю просторового заряду, що відображає дифузійне проникнення  $\text{Li}^+$  в титанатний матеріал катоду.

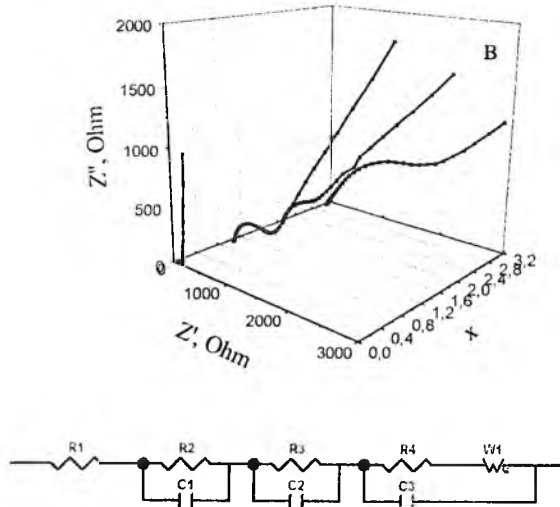


Рис. 20. Діаграми Найквіста для  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  1120 К та електрохімічна еквівалентна схема для моделювання діаграм Найквіста для досліджуваних моделей ЛДС

Зміна опору електроліту  $R_1$  (рис. 21 (а)) для ЛДС на основі  $\text{TiO}_2$ , легованого цирконієм, відображена збільшенням його на початковому етапі впровадження іонів літію і спадом на кінцевому етапі розряду ЛДС. Найбільший опір  $R_z$  притаманний для невідпаленого  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$ , що й обумовлено наявністю води в матеріалі катоді, що й обмежує інтеркаляційні процеси в ЛДС (рис. 21 (b)). Значення загальної ємності системи  $C_z$  для  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  (рис. 21 (c)) характеризується різким збільшенням, що ймовірно відповідає за ємність подвійного електричного шару і виражається відповідною поведінкою годографа для цього матеріалу при ступені впровадження  $x=0,4$  (рис. 21 (c)). Обчислений коефіцієнт дифузії для ЛДС для нанодисперсного модифікованого титану становить  $\sim 10^{-14}-10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ .

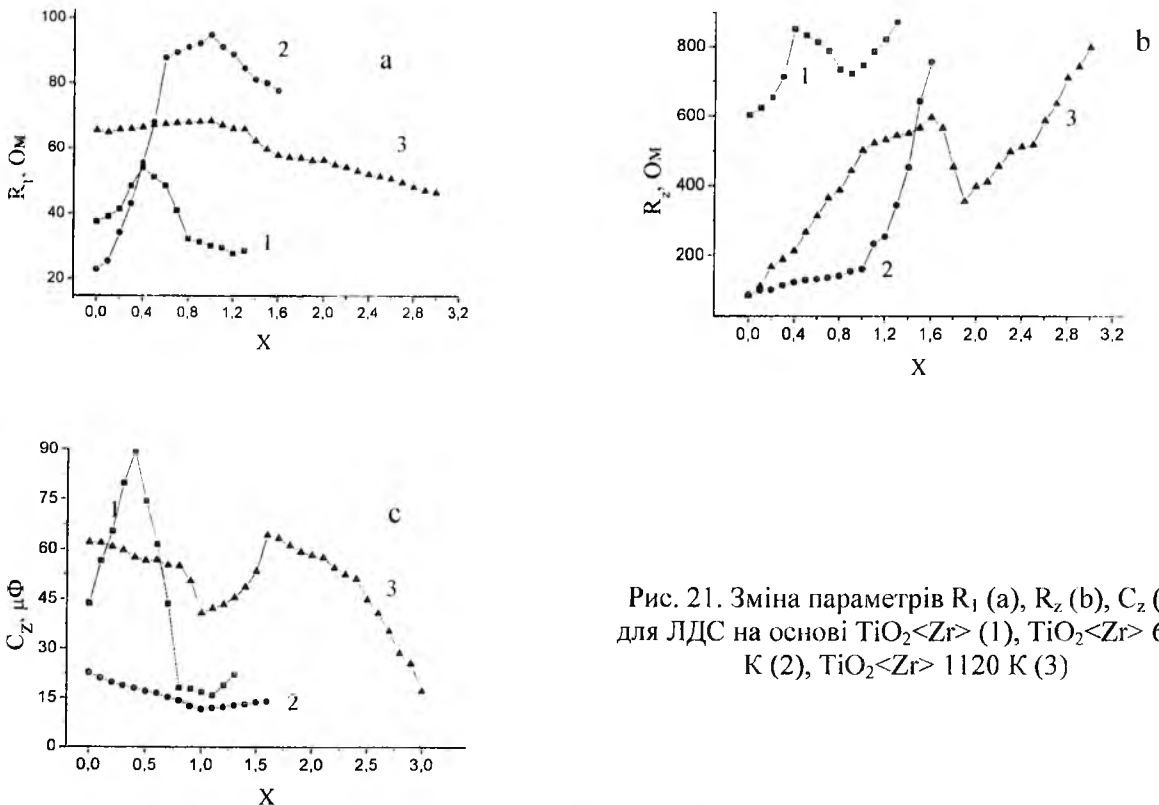


Рис. 21. Зміна параметрів  $R_1$  (а),  $R_z$  (b),  $C_z$  (c) для ЛДС на основі  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  (1),  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  670 К (2),  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  1120 К (3)

Інтеркальовані катодні матеріали досліджувалися раманівською спектроскопією. Максимуми на спектрах для нанокристалів  $\text{TiO}_2$  при значеннях частот 148, 408, 517, 633  $\text{cm}^{-1}$  до і після інтеркаляції літієм притаманні анатазу (рис. 22-23). Після інтеркаляції, інтенсивність смуг на вказаних частотах зменшується і з'являється додавкова смуга при 930  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 22 (b)), яка відповідає зв'язкам атомів

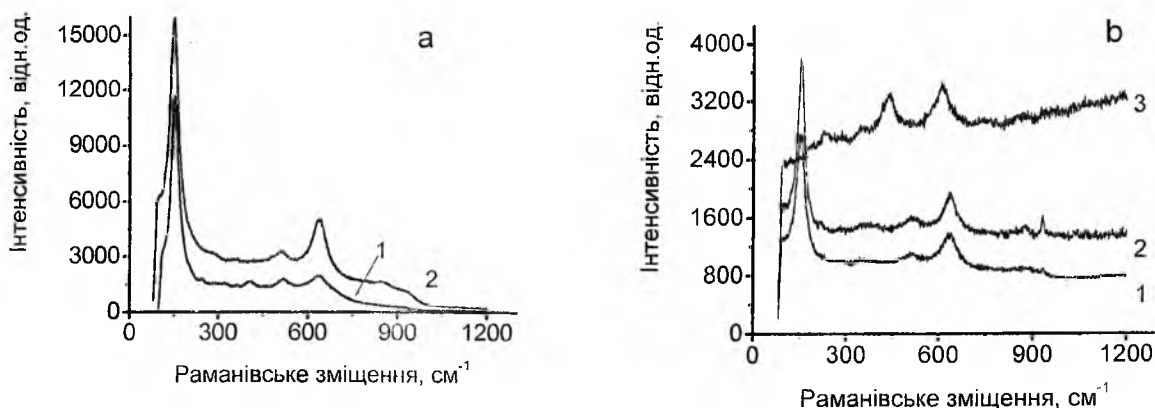


Рис. 22. Спектри раманівського зміщення для: (а) -  $\text{TiO}_2$  (1) і  $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$  (2) та (б) для інтеркальованих  $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ (1),  $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$  (670 К)(2),  $\text{TiO}_2\langle\text{Nb}\rangle$  (1120 К)(3)

літію з киснем. Раманівські спектри для нелегованого  $\text{TiO}_2$  та легovanого ніобієм матеріалу практично однакові (рис. 22 (b)), так само, як і у випадку Х-променевої спектроскопії. Після легування цирконієм в діапазоні 200-400  $\text{cm}^{-1}$  з'являються малоінтенсивні лінії, які найбільш ймовірно пов'язані із взаємодією атомів Zr зі структурою матеріалу-господаря  $\text{TiO}_2$  (рис. 23). Для  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$ , відпаленого при 1120 К, на відміну від всіх інших спектрів інтеркальованих матеріалів відбувається зміщення основного піку 148  $\text{cm}^{-1}$  у низькочастотну область на 9  $\text{cm}^{-1}$ , при цьому, інтенсивність смуг не зменшується (рис. 23).

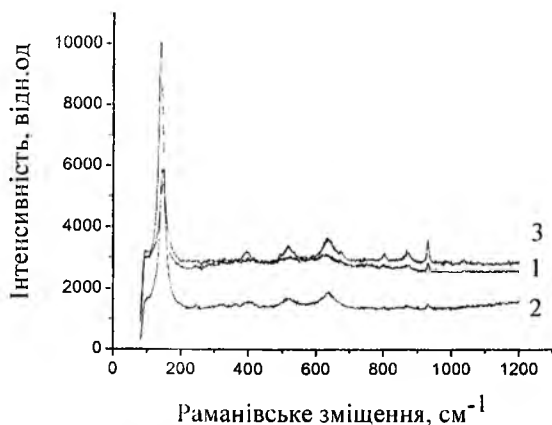


Рис. 23. Спектри раманівського зміщення для інтеркальованих: 1-  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  (670 К), 2 -  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$ , 3 -  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  (1120 К)

Відпал легovanого цирконієм діоксиду титану при 1120 К призводить до зміни механізму взаємодії гостьового літію з матрицею  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  і як наслідок – стабілізації кристалічної ґратки впродовж процесу інтеркаляції, що в кінцевому рахунку сприяє зростанню як енергетичної ємності, так і покращення кінетики інтеркаляційного струмоутворення.

## Висновки

1. Методом золь-гель технології отримано нанодисперсний діоксид титану легований ніобієм та цирконієм із розміром часток  $\sim 10$  нм і площею питомої поверхні до  $S \sim 260$   $\text{m}^2/\text{г}$ .

2. Легування ніобієм  $\text{TiO}_2$  забезпечує стабільність анатазу при температурах 1120 К, тоді як для нелегованого  $\text{TiO}_2$  при 1120 К відбувається повна трансформація анатазу в рутил. Для легovanого цирконієм при даній температурі вміст рутилу становив  $\sim 30\%$ . Ступінь гідратованості нанорозмірних синтезованих матеріалів діоксиду титану становить  $\sim 15\%$ , що було встановлено термічним аналізом та наявністю максимумів на спектрах ІЧ-спектроскопії, які відповідають присутності незв'язаних гідроксогруп у структурі  $\text{TiO}_2$ .

3. Показано, що термічний відпал легovanого цирконієм нанорозмірного  $\text{TiO}_2$  призводить до зменшення ширини забороненої зони діоксиду титану від 3,5 еВ до 2,5 еВ, що обумовлено утворенням донорних енергетичних рівнів вакансій окисену.

4. Згідно рентгенівської фотоелектронної спектроскопії виявлено, що при відпалі  $\text{TiO}_2\langle\text{Zr}\rangle$  ступінь окиснення титану становить +3, що є сприятливим фактором для впровадження йонів літію в структуру діоксиду титану.

5. Визначено енергетичні характеристики сформованих макетів ЛДС на основі нанорозмірного діоксиду титану. Для невідпалених матеріалів вони є найменшими ( $\sim 450$  А·год/кг) через наявність значної кількості води в матеріалі катоду. Для ЛДС на основі легovanого  $\text{TiO}_2$  цирконієм та відпаленого до 1120 К вдалося отримати ємність  $\sim 1000$  А·год/кг, що є на 50 % більшою від ємності джерела на основі нелегованого діоксиду титану. Такий результат обумовлений утворенням пористої структури, що спричинено відпалом.

1. Myronyuk I.F. Synthesis, structure and electrochemical properties of oxide nanomaterials: a monograph / I.F. Myronyuk, V.O.Kotsyubynsky, B.K. Ostafychuk. -- Ivano-Frankivsk: Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2011.
2. Будзуляк І.М. Строеие и свойства наноразмерных и мезоскопических материалов / І.М. Будзуляк, Б.К. Остафійчук, Р.В. Ільницький [та ін.] // Металофізика і новітні технології, 2013. – Т.35, №12. – С.1609–1616.
3. Humenyuk L.M. Influence of Doping of Titanium Dioxide by Zirconium and its Morfology / L.M.Humenyuk, I.M. Budzulyak, R.V. Ilnitsky // Журнал нано- та електронної фізики, 2013. – Т.5, №4. – С. 04049-1– 04049-3.

**Будзуляк Іван Михайлович** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

**Гуменюк Любов Михайлівна** – лаборант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

#### Рецензент

**Коцюбинський В.О.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

УДК 621.315.592

Б.К. Остафійчук<sup>1</sup>, Д.І. Попович<sup>2</sup>

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ЛАЗЕРНОСФОРМОВАНИХ ОКСИДНИХ ТА НІТРИДНИХ СТРУКТУР

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

<sup>2</sup>Інститут прикладних проблем механіки і математики імені Я.С. Підстригача НАН України,  
Вул. Наукова, 3б, м. Львів, 79060, Україна

Проведено математичне моделювання процесів конденсації і росту тонких шарів  $GaN$  та встановлені залежності швидкості росту шару зі зміною температури конденсації та густин потоків конденсованих атомів. У межах теорії функціонала густини проведено дослідження параметрів енергетичного спектра малих кластерів  $(ZnO)_n$  ( $n=2-12$ ) та встановлені умови їх енергетичної стабільності. Розроблені і реалізовані нові методи керування компонентним і енергетичним станами в лазерному факелі, що визначає контрольований ріст, високу чистоту, кристалічну досконалість і заданий хімічний склад матеріалу. Створені монокристалічні епітаксійні тонкі шари окисних  $ZnO$ ,  $ZnGa_2O_4$ ,  $K_2Ga_2O_4$ ,  $Zn_2SiO_4$ ,  $Zn_{0.4}Gd_{1.6}O_3$ ,  $Y_2O_3:Eu$ ,  $ZrO_2$  та нітридних  $GaN$ ,  $GaN:Zn$ ,  $GaN:Mn$ ,  $GaN:Cr$ ,  $AlN$ ,  $AlN:Mn$ ,  $MgSiN_2$  матеріалів, що володіють яскравою люмінесценцією в голубій, зеленій та червоній областях спектра. Одержані якісні і кількісні характеристики дисперсного і хімічного складів та структурні параметри сформованих нанопорошкових  $ZnO$  і  $TiO_2$  в залежності від технологічних режимів та геометрії лазерної абляції. Запропоновано люмінесцентний спосіб детектування та розпізнавання газу в аналізованому середовищі. Вивчено вплив адсорбції молекулярних газів  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  і  $CO_2$  на зміну фотолюмінесценції нанопорошкового  $ZnO$  і  $TiO_2$ . Одержано наномасштабовані леговані шаруваті монокристали  $GaSe$ ,  $InSe$  з втіленими  $Mn$ ,  $Ni$  та  $Cr$  та встановлено реалізацію в них гігантського магнеторезистивного ефекту.

**Ключові слова:** імпульсна лазерна абляція, тонкі шари, нанопорошки, нітриди, металооксиди, люмінесценція.

Б.К. Ostafiychuk<sup>1</sup>, D.I. Popovych<sup>2</sup>

## PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OXIDE AND NITRIDE LOW- DIMENSIONAL STRUCTURES FORMED USING A LASER

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

<sup>2</sup>Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics NAS of Ukraine,  
3-b, Naukova Str., L'viv, 79060, Ukraine

Mathematical modeling of condensation processes and growth of  $GaN$  thin films was carried out, dependence of the speed of the growth of layers on the change of temperature of condensation and on flux densities of condensed atoms was established. Within the density functional theory research of energy spectrum of small clusters  $(ZnO)_n$  ( $n=2-12$ ) was performed and conditions of their energetic stability were determined. New methods to control component and energy states in the laser plume were developed and implemented, which determine controlled growth, high purity, crystal perfection and given chemical composition of the material. Monocrystalline epitaxial thin films of oxide  $ZnO$ ,  $ZnGa_2O_4$ ,  $K_2Ga_2O_4$ ,  $Zn_2SiO_4$ ,  $Zn_{0.4}Gd_{1.6}O_3$ ,  $Y_2O_3:Eu$ ,  $ZrO_2$  and nitride  $GaN$ ,  $GaN:Zn$ ,  $GaN:Mn$ ,  $GaN:Cr$ ,  $AlN$ ,  $AlN:Mn$ ,  $MgSiN_2$  materials with bright luminescence in the blue, green and red areas of the spectrum were created. Qualitative and quantitative characteristics of disperse and chemical compositions and structural parameters of the synthesized nanopowder  $ZnO$  and  $TiO_2$  materials in dependence on technological mode and geometry of laser ablation were obtained. Luminescent method of gas detection and identification in the analyzed environment was offered. Influence of molecular gases  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  і  $CO_2$  adsorption on the change the photoluminescence of nanopowder  $ZnO$  і  $TiO_2$  was studied. Nanoscalable doped layered single crystals  $GaSe$ ,  $InSe$  with embedded  $Mn$ ,  $Ni$  and  $Cr$  were obtained and realization of giant magnetoresistive effect in them was proved.

**Keywords:** pulsed laser ablation, thin film, nanopowder, nitride, metal-oxide, luminescent.

Інтенсивний розвиток сучасної мікро- і оптоелектроніки та сенсорної техніки вимагають постійного прогресу в розвитку фізико-технологічних основ електронних пристроїв. Класична мікро- та оптоелектроніка вже не може в повній мірі забезпечити постійно зростаючої потреби сучасної техніки, що зумовлює необхідність пошуку нових оригінальних матеріалів та структур на їх основі. У зв'язку з цим, спостерігається особлива активність наукового співтовариства в галузі одержання, дослідження властивостей та прогнозування можливостей використання спостережуваних ефектів у низькорозмірних структурах для практичних цілей. Такі наноб'єкти матеріалів дають можливість не тільки вирішувати проблеми подальшої мініатюризації електронних пристроїв, але й спостерігати унікальні структурні та фізичні властивості, які помітно відрізняються від об'ємних матеріалів. А тому, наноматеріали та структури на їх основі виявляють величезну зацікавленість як для фундаментальних досліджень, так і для широкої сфери практичних застосувань. На даний час значна частина досліджень в галузі низькорозмірних матеріалів пов'язана з широкозонними напівпровідниковими металооксидами та АЗ-нітридами і структурами на їх основі із-за оригінальності сфер їх використання. Однак, в цілому одержання структурно досконалих матеріалів (в т.ч. низькорозмірних) із заданими властивостями зумовлює неабияку технологічну складність. А тому, розроблення нових прогресивних методів контрольованого росту високоякісних матеріалів та модифікація їх властивостей є актуальним завданням. На даний час в науковій літературі наявний великий об'єм інформації про різні методи і способи синтезу низькорозмірних структур. Однак, пошук надійних методів одержання структур з контрольованими і заданими характеристиками залишається актуальною проблемою. Особливу актуальність і інтенсивність розвитку набув метод імпульсного лазерного напилення і відпалу, що дає можливість керувати параметрами технологічного процесу з використанням простих технічних засобів. Однак, головною проблемою лазерного напилення є наявність в лазерному паро-плазмовому факелі атомів і іонів високих енергій та велика кількість крапель, що обмежує можливості використання методу. Необхідні розробки нових ефективних методів керування енергетичним спектром лазерного факелу, що призводять до зниження частки високоенергетичних іонів та контроль їх хімічного складу при регульованому формуванні крапель в процесі лазерного випаровування. Це дозволить розв'язати проблему, як одержання гомогенних структурно досконалих тонких шарів для плоско-панельних дисплейних систем, так і контрольоване формування крапель заданого хімічного складу для одержання нанопорошків, які можуть знайти застосування в оптоелектроніці та газовій сенсоріці, яка є однією з найбільш актуальних галузей використання напівпровідникових окислів  $ZnO$  і  $TiO_2$ , які характеризуються рекордною газовою чутливістю із-за змін електронних властивостей поверхні до складу оточуючого газового середовища. А тому, необхідний пошук нових класів, нанокристалічних матеріалів та структур на їх основі, що володіють високою специфічністю властивостей, та надійних методів їх одержання та модифікації, що і стало головною метою виконання даної роботи.

## І. Об'єкти та методи дослідження

Процес імпульсного випаровування металічних мішеней ( $Zn$ ,  $Ga$ ,  $Al$  і т.д.) чи відпалу одержаних матеріалів здійснювався за допомогою лазера ЛТИ-205-1: YAG:Nd-лазера (довжина хвилі випромінювання  $\lambda=1,06$  мкм, тривалість імпульсу  $\tau=10-15$  або  $120$  нс, густина енергії  $q=10^6 \div 5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>, частота слідування імпульсів  $n=14-56$  Гц, діаметр пучка  $d=5$  мм, енергія імпульса  $E_{\max}=0,35$  Дж). Легування нанопорошкового окису цинку проводилось методом лазерного напилення тонкої плівки на зразок із подальшим активуванням лазерним відпалом у кюветі, яку розміщували на спеціальному вібраційному пристрої з частотою коливаль 15-60 Гц. Процеси лазерного синтезу та відпалу одержаних шарів і нанопорошків проводились в робочій камері вакуумної установки в динамічному вакуумі ( $\sim 10^{-4}$  Па) або в хімічно-активному середовищі з використанням КЗО (10-0,1 Па).

Дослідження структури конденсованих тонких шарів і нанопорошків та їх хімічних складів здійснювалися методами електроннографії і електронної мікроскопії з використанням просвічувальних – ПЕМ-125К, ЭММА-3 та скануючого електронного мікроскопа EVO-40XVP з використанням енергодисперсійного аналізу, лазерного мікроаналізатора LMA-2, Оже-аналізатора, а також X-променевого дифрактометра ДРОН-4. Побудова розподілу частинок за розмірами, обробка і аналіз зображень електронної мікроскопії проводилась за допомогою програмного пакету ImageJ з



відкритою архітектурою. Товщина сформованих плівок контролювалася з допомогою мікроскопа МІИ-4, а в процесі напилення – інтерференційним методом.

Для збудження і реєстрації фотолюмінесценції нанопорошкових окисів в газових середовищах була змонтована комп'ютеризована установка з використанням подвійного монохроматора ДМР-4, а збудження люмінесценції проводилося з допомогою УФ-джерел світла (ламп ДРТ-240 чи ДКсЕл-1000) з набором світлофільтрів або УФ-світлодіодів ( $\lambda_{\max}=355$  або  $375$  (нм)).

Вивчення спектрів дифузного відбивання (ДВ) виконувалося при кімнатній температурі на повітрі за двопроменевою методикою з використанням інтегрувальної сфери на базі спектрофотометра СФ-10 в діапазоні довжин хвиль  $\lambda=400-750$  (нм). Ширину забороненої зони  $E_g$  для досліджених зразків, визначали за спектрами ДВ та за спектральною залежністю функції Кубелки-Мунка ( $F(R)$ ).

Спектри електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) нанопорошків досліджувалися на радіоспектрометрах Radiopan та PE-1306 X-діапазону робочих довжин хвиль, а сигнал ЕПР реєструвався при температурі рідкого азоту з використанням спеціального кріостата.

Впровадження “гостьового” нікелю чи хрому в шаруваті монокристали селенідів галію і індію здійснювалося лазерним способом. Параметри ґраток і зміну міжшарової відстані визначали за допомогою екстраполяційної функції Нельсона-Райлі. Імпедансні вимірювання здійснювались у частотному діапазоні ( $10^{-3} \div 10^6$  Гц) за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Голландія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Вплив магнітного поля на електропровідність досліджувалась шляхом розміщення зразків між полюсами постійного магніту з індукцією 0,05 Тл при орієнтаціях С-осі паралельно чи перпендикулярно до вектора магнітної індукції.

Просторовий перерозподіл інжектованих лазером домішок в поруватому вуглєці аналізувався методом мас-спектроскопії вторинних іонів на мас-спектрометрі МС-7201, який дозволяв за допомогою іонного джерела типу Пеннінга забезпечити первинний іонний потік  $Ar^+$  з енергією 3-5 кеВ і густиною струму до  $\sim 5$  мкА/мм<sup>2</sup>.

## II. Результати дослідження та їх обговорення

Досліджено швидкості розльоту збуджених атомів та іонів і відповідних їх кінетичних енергій для окисних і нітридних фосфорних мішеней [1, 2] (рис.1). Як видно з рис., ріст тиску кисню (азоту) в об'ємі призводить до зменшення кінетичних енергій частинок із-за скорочення їхньої довжини вільного пробігу, а остання додатково зменшується при накладанні магнітного поля. Найбільш чітке гальмування спостерігається для йонів і атомів більш легких хімічних елементів мішені, а незначне зростання швидкості частинок на відстані  $d \sim 1$  см від поверхні мішені пов'язується з характером нерівноважного газодинамічного розльоту в умовах стрибка ущільнення плазми у цій зоні та інтенсивними зіткнувально-рекомбінаційними процесами частинок з перерозподілом їх енергій.

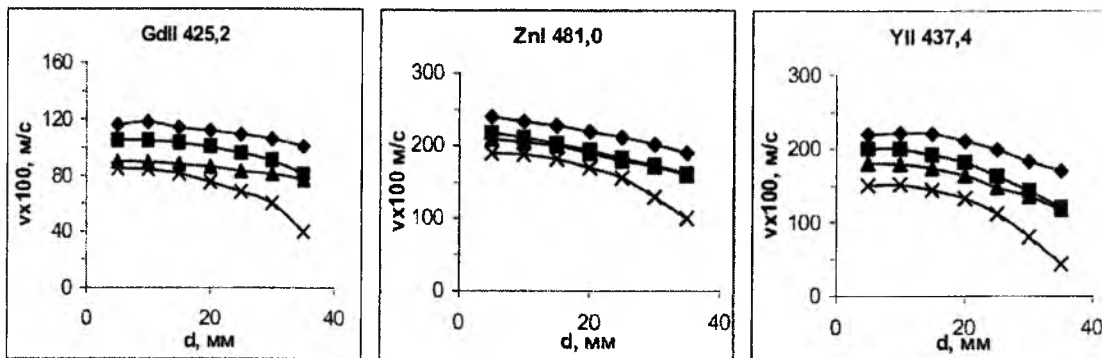


Рис. 1. Залежності швидкостей розльоту збуджених атомів та іонів ( $V$ ) від відстані мішень-підкладка (d):  $\blacklozenge$  –  $P=10^{-4}$  Па;  $\blacksquare$  –  $P_{O_2}=5$  Па;  $\blacktriangle$  –  $P_{O_2}=5$  Па,  $B \approx 0,1$  Тл;  $\times$  –  $P_{O_2}=50$  Па

Лазерне випаровування і конденсація плівок в умовах динамічного вакууму при температурах епітаксiального росту на підкладці призводить до ревіпаровування легколетучої компоненти конденсату і, відповідно до відхилення від стехіометрії, а конденсація шарів відбувається в

присутності йонів і атомів з енергіями, які можуть перевищувати 100 еВ, що призводить до ініціювання утворення точкових дефектів ґратки конденсату.

Вирішення вищезгаданих проблем викликало необхідність використання запропонованого нами хімічно-активного КЗО з електромагнітною системою. Конструктивно така автономна реакційна розпилювальна камера (1), що виготовлена з кварцу (рис.2), розміщена всередині основної вакуумної камери (2) установки ВУП-5 і обмежена ковпаком з оптичними вводами, системами напуску (3), випуску (4) та контролю тиску газів (5). Використання такого КЗО дає змогу формувати необхідний зарядово-компонентний склад газової фази в зоні конденсату і в умовах інтенсивної взаємодії паро-плазмового факелу і газової фази дозволяє максимально сформувати стехіометричний склад конденсованих плівок, а також створювати в середовищі різні зарядово-компонентні стани, і тим самим регулювати структурні параметри і властивості конденсованих плівок. З іншого боку, використання такого КЗО дає змогу значно знизити забруднення конденсованих плівок фоновими домішками залишкової атмосфери основної вакуумної камери, що проявляється в умовах відносно високих тисків всередині КЗО ( $P_{O_2} > 0,13$  Па) по відношенню до основної вакуумної камери ( $P < 10^{-4}$  Па) і перешкоджає проникненню газів залишкової атмосфери із вакуумної камери всередину КЗО. Накладання магнітного поля ( $B \approx 0,5-1$  Тл) (6) в процесі конденсації в зоні мішень-підкладка дає змогу, з одного боку, підтримувати і навіть збільшувати ступінь іонізації парів, що необхідне для високої хімічної активності процесу при випаровуванні, а з другого боку, значно зменшувати кінетичну енергію осаджуваних атомів на підкладці, що виключає ініціювання вторинних процесів з утворенням точкових дефектів ґратки конденсованого шару.

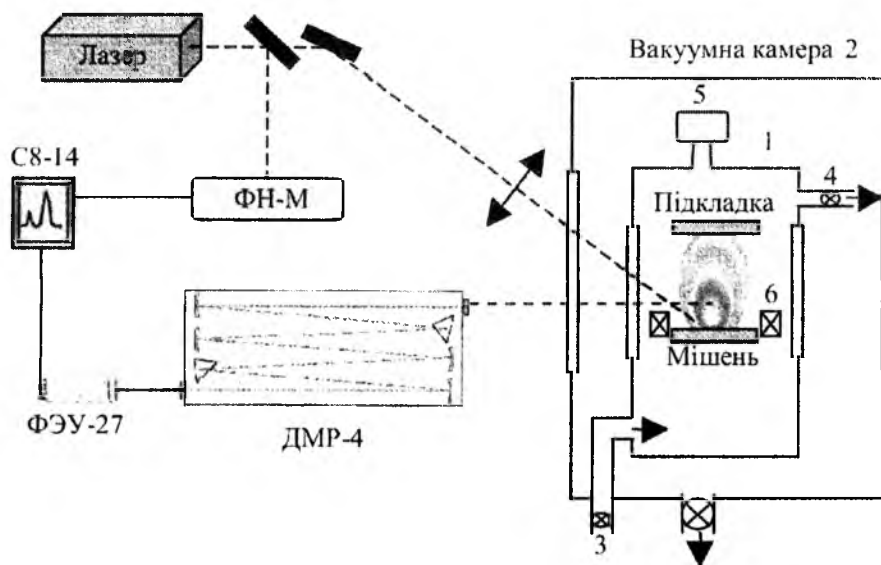


Рис. 2. Схема лазерного напылення тонких шарів

Експериментальні дослідження умов одержання тонких шарів окислів і нітридів в КЗО виявили підвищену реакційність лазерної плазми. Встановлено, що при випаровуванні металічних мішеней *Zn* (*Ga*) в атмосфері кисню (азоту) уже при  $P_{O_2(N_2)} \geq 1,3$  Па на підкладці завжди формуються плівки, відповідно, *ZnO*, *GaN*, про що свідчать електронографічні дослідження їх структури та оптичні параметри [3, 4].

Аналіз використовуваних режимів лазерного напылення тонких шарів і спектральних характеристик паро-плазмового факелу свідчать про складний взаємозв'язок між характером розльоту випарованого матеріалу і властивостями сформованих плівок. При низьких тисках кисню (азоту) ( $P \leq 10^{-2}$  Па) спостерігаються в основному збуджені та однократно заряджені йони. Збільшення тиску кисню (азоту) до  $P \geq 1,3$  Па веде до значних змін спектру емісії як для окремих атомів, так і молекулярних смуг, які спостерігаються на відносно значних відстанях від мішені ( $d = 2-3$  см) і, очевидно, свідчать про зниження температури плазми в процесі розльоту і створення, відповідно, умов для формування молекулярних окислів *ZnO*, *YO*, *GdO* та нітридів *GaN*, *AlN*. Зі збільшенням відстані від мішені ( $d$ ), а також зменшенням величини магнітного поля в зоні мішені відносна інтенсивність йонних спектрів емісії у порівнянні з атомними завжди падає. Швидкість зменшення інтенсивності йонної емісії пропорційна росту тиску кисню (азоту) в камері. Максимальна

інтенсивність свічення для більшості спектральних ліній для робочого тиску  $P_{O_2} \approx 6,5$  Па припадає на  $d \approx 2,5$  см і визначається зіткнувально-рекомбінаційними процесами у плазмі. Ріст тиску кисню в КЗО веде як до зменшення довжини вільного пробігу компонент плазми, так і до змін в кольорі і формі самого факелу. Зі зміною тиску кисню  $P_{O_2} = 0,1-10$  Па колір паро-плазмового факелу при випаровуванні мішені *Zn* змінюється від голубого (*ZnI* 481; *ZnI* 472) до рожево-голубого (ОП407,6; ОП672,1) з одночасною зміною яскравості і розмірів факелу та різкості його границь. Паро-плазмовий факел при  $P_{O_2} \leq 6,5 \cdot 10^{-2}$  Па не має чітких границь, які надійно з'являються при  $P_{O_2} \geq 6,5 \cdot 10^{-1}$  Па і сходяться до області випаровування матеріалу. При  $P_{O_2} \geq 13$  Па розміри факелу різко скорочуються і він не доходить до підкладки. У останньому випадку конденсовані плівки *ZnO*, *ZnGa\_2O\_4* характеризуються більшою нестехіометричністю, що, пов'язується зі складністю формування окисів за межами паро-плазмового факелу. Аналогічно, зміна тиску азоту в камері ( $P_{N_2} = 5 \cdot 10^{-2}-80$  Па) при випаровуванні *Al* мішені веде до значних змін спектру емісії зі зміною як кольору, так і форми самого факелу. При  $P_{N_2} < 0,13$  Па паро-плазмовий факел не має різких границь і чітко висвічується тільки ядро факела в зоні дії лазера. Збільшення тиску азоту до ( $P_{N_2} \geq 0,9$  Па) призводить до помітних перерозподілів інтенсивностей окремих спектральних ліній (зокрема МІ399,5 і МІ444,7). Колір факелу для *AlN* змінюється від голубого ( $P_{N_2} < 0,13$  Па) до фіолетового ( $P_{N_2} \geq 1,3$  Па) з одночасною зміною яскравості і розмірів факелу та різкості його границь. При подальшому рості тиску азоту ( $P_{N_2} \geq 65$  Па) краї факелу стають більш різкі зі зменшенням розмірів самого факелу. В останньому випадку факел не доходить до підкладки, а конденсовані плівки характеризуються недостатчею азоту. Максимальна інтенсивність свічення для більшості спектральних ліній при тиску азоту ( $P_{N_2} \sim 1,3$  Па) припадає на  $d = 2$  см і визначається зіткнувально-рекомбінаційними процесами у плазмі.

Аналіз значень ефективних поперечних перерізів хімічних компонентів мішені дав змогу встановити, що стехіометрична область конденсації має місце при малих кутах падіння пучка на підкладку і збільшується при зменшенні тиску кисню в камері, збільшенні енергії лазерного імпульсу і зменшенні відстані мішень-підкладка. При цьому, в процесі розльоту речовини в газовий простір ефективно формуються також кластери  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ , *ZnO*,  $Ga_2O_3$ , що суттєво впливає на характер розсіювання компонент у кисневому середовищі. Як показали результати мікроаналізу елементного складу окисних плівок при тисках кисню в камері  $0,6 < P_{O_2} < 13$  Па і використанні центральної частини лазерного факелу в діапазоні не більше  $70^\circ$  стехіометричний склад мішені зберігається у конденсованій плівці.

З іншого боку, ріст тиску кисню (азоту) в камері ( $P_{O_2} \geq 6,5$  Па) призводить до помітного зменшення енергії атомів і іонів кисню (азоту) із-за зіткнувально-рекомбінаційних процесів, що призводить до зниження ефективності процесів окиснення (нітрування) в плівці. Встановлено, що для заданої температури підкладки існує певний тиск кисню (азоту) в камері, при якому має місце збереження стехіометричного складу плівок, а в міру зменшення температури підкладки максимум збереження стехіометричного складу від величини тиску кисню (азоту) в камері зміщується до початку координат.

Оптимальним для наплення тонких шарів в активній атмосфері є такий режим, коли підкладка знаходиться в межах лазерного паро-плазмового факелу (але за межами його високоенергетичної області), а тиск газу в камері і частота слідування лазерних імпульсів забезпечують суттєве перевищення числа провзаємодіяних з плівкою моношарів газових компонент, за час між двома імпульсами, над товщиною шару плівки, що напильюється за один імпульс.

Аналіз процесів конденсації лазерної плазми на підкладці показав, що механізм формування окисних (нітридних), в тому числі складних плівок, в кисневому (азотному) середовищі носить комплексний характер, де визначальними факторами є іонізація і збудження осаджуваних атомів, а також не відновлювані процеси окислення (нітрування) мішеней стимульовані їх світловим опроміненням.

Основними факторами, які визначають ступінь кристалічності та рівень субструктурного упорядкування окисних плівкових матеріалів є температура підкладки, величина тиску в реакційній камері і відстань мішень-підкладка. При конденсації плівок *ZnO* на холодну підкладку *SiO\_2* чи солі *KCl* і відстані мішень-підкладка  $d > 1$  см завжди формуються квазіаморфні плівки. Підвищення температури підкладки до  $100-120^\circ\text{C}$  призводить до росту полікристалічних плівок з вираженою вюрцитною структурою. При  $T_p = 200-260^\circ\text{C}$  спостерігається ріст текстури з мікроструктурою в вигляді окремих мозаїчних блоків з віссю [0001], що перпендикулярна площині підкладки *KCl*. Подальший ріст температури підкладки до  $T_p = 420-450^\circ\text{C}$  веде до формування монокристалічної

структури. Підвищення тиску кисню в реакційній камері до 13 Па або зменшення відстані мішень-підкладка до 1-2 см веде до появи текстур  $(11\bar{2}0)$  і  $(10\bar{1}0)$ , а додаткове легування плівок домішками  $(ZnO:Al, ZnO:Ga)$  призводить до стимуляції формування таких текстур. Кристалографічна орієнтація конденсованих окисних шарів залежить від  $(P_{O_2})$  в камері і  $(d)$  та визначається швидкістю конденсації шарів.

При конденсації  $GaN$  на підкладку плавленого кварцу при  $T_n < 500^\circ C$  конденсуються аморфні шари. В діапазоні температур  $550-680^\circ C$  (на підкладках як з плавленого кварцу так і сапфіру) формується полікристалічна вюрцитна фаза (рис.3а), а при  $T_n > 700^\circ C$  – текстуровані шари. Блочна монокристалічна структура конденсату з розмірами кристалітів до 0,4-0,8 мкм (при товщині плівки  $h=0,2$  мкм з наступним переходом в епітаксійну структуру формується на підкладці  $(0001) Al_2O_3$  при  $T_n=720-760^\circ C$  (рис.3б).

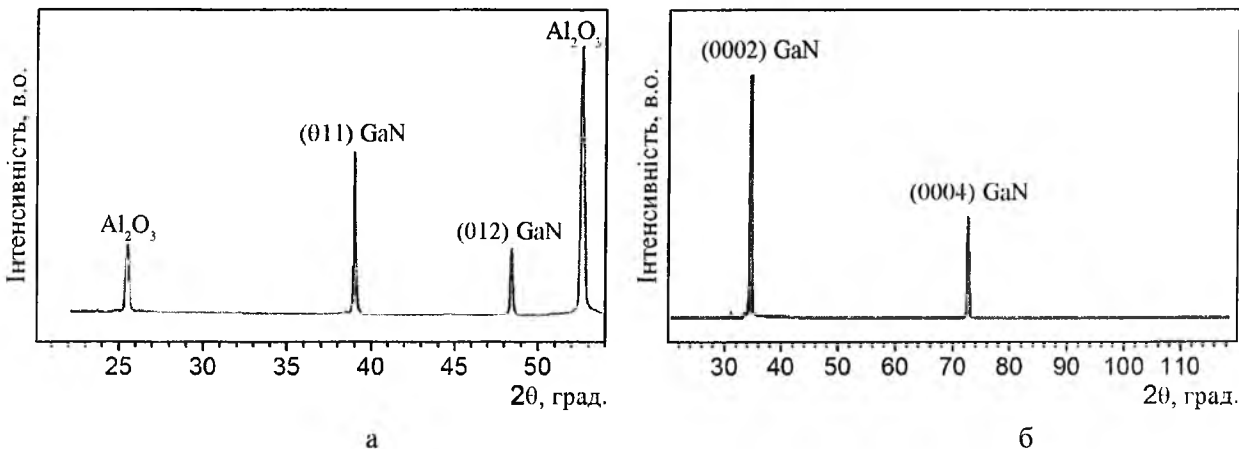


Рис. 3. X-променева дифрактограма тонкої плівки GaN на підкладці  $(0001) Al_2O_3$ :  
а)  $T_{II}=620^\circ C$ ; б)  $T_{II}=740^\circ C$

Формування плівок  $ZrO_2$  стехіометричного складу відбувається в результаті абляції пластини з металічного цирконію та конденсації на поверхні підкладки синтезованого матеріалу при тиску кисню в КЗО  $P_{O_2}=(2,5\div 8)$  Па. Проведені дослідження швидкості росту плівок  $ZrO_2$  в залежності від температури осадження та тиску кисню в реакційній камері, показали, що швидкість росту плівок  $ZrO_2$  знаходиться в межах 0,001-0,05 нм/імпульс і змінюється в залежності від тиску кисню. Аналіз електричних параметрів плівок  $ZrO_2$  одержаних при різних технологічних умовах осадження показав, що вирощені плівки мають високу чутливість до співвідношення металічної і кисневої компонент під час осадження.

Аналіз залежностей величини електричного опору окисних шарів від технологічних параметрів одержання показав, що ріст тиску кисню в реакційній камері в інтервалі  $P_{O_2}=1,3-6,5$  Па при температурі кристалічного росту веде до росту питомого електричного опору, який для  $ZnO$  при  $T_n=200-550^\circ C$  складає  $\rho=10^4-10^{13}$  Ом·см. Активація плівок алюмінієм  $(ZnO:Al)$  призводить до зниження питомого опору, відповідно, до  $10^2-10^7$  Ом·см.

В залежності від енергії лазерного імпульсу, тиску азоту в камері і відстані мішень-підкладка може бути реалізований режим напilenня як зі збуджених атомів та іонів мішені, так і хімічно-активного газу (азоту), що стимулює формування епітаксійних нітридних тонких плівок з мінімальним відхиленням від стехіометричного складу.

Результати досліджень структури і властивостей серії конденсованих тонких шарів окисних і нітридних матеріалів в залежності від умов синтезу наведені в таблицях 1, 2.

Таблиця 1

## Основні параметри синтезу та властивості тонких окисних шарів

Матеріал плівки	Рід підкладки	Т <sub>п</sub> , °С	P <sub>O<sub>2</sub></sub> , Па	Тип ґратки	Орієнтація плівки	ρ, Ом·см	Колір люмінесценції
ZnO:Zn	KCl	320-450	1,3-6,5	гексагон.	(0001)		голубий
ZnO:Zn	кварц	300-550	1,3-6,5	гексагон.		10 <sup>6</sup> -10 <sup>13</sup>	голубий
ZnO:Al	KCl	300-450	1,3-6,5	гексагон.	(10 $\bar{1}0$ ), (11 $\bar{2}0$ )		голубий
ZnO:Al	кварц	440-550	6,5	гексагон.		10 <sup>3</sup> -10 <sup>7</sup>	голубий
ZnO:Ga	кварц	440-520	6,5	гексагон.		10 <sup>3</sup> -10 <sup>9</sup>	голубий
ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	KCl	250-430	1,3-6,5	кубічна	(222)		голубий
ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	кварц	250-550	1,3-6,5	кубічна		10 <sup>5</sup> -10 <sup>10</sup>	голубий
ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn	KCl	20-400	1,3-6,5	кубічна	(222), (220)		слабка
ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn	скло	200-300	1,3-6,5	кубічна			зелений
ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn	скло	450	6,5	кубічна			зелений
ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn	кварц	550	6,5	кубічна		10 <sup>7</sup> -10 <sup>9</sup>	зелений
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	KCl	430	6,5	кубічна	(222)		слабка
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	кварц	150-480	1,3-6,5	кубічна			слабка
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	скло	580	6,5	кубічна			слабка
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	кварц	650	6,5	кубічна		10 <sup>7</sup>	червоний
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce	KCl	250-400	1,3-6,5	гексагон.	змішана, переважно (122)		слабка
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce	кварц	500-550	6,5	гексагон		10 <sup>6</sup> -10 <sup>9</sup>	Синій
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	KCl	100-450	1,3-6,5	моноклінна	(111)		слабка
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	кварц	550	6,5	моноклінна		10 <sup>8</sup>	червоний

Таблиця 2

## Основні параметри синтезу та властивості тонких нітридних шарів

Матеріал плівки	Рід підкл.	Тип ґратки плівки	P <sub>N<sub>2</sub></sub> , Па	Т <sub>п</sub> , °С	ρ, Ом·см	λ <sub>макс</sub> , нм	Опт. край погл., мкм
GaN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Гексагон.	1,5-6,5	120-750	10 <sup>2</sup> ÷10 <sup>8</sup>	430-480	0,36
GaN:Zn (2 ат.%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Гексагон.	1,5-6,5	200-750	10 <sup>3</sup> ÷3·10 <sup>8</sup>	450-520	0,37
GaN:Zn (6 ат.%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Гексагон.	1,5-6,5	220-770	3·10 <sup>3</sup> ÷6·10 <sup>8</sup>	450-530	0,39
GaN:Mn (2 ат.%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Гексагон.	1,5-6,5	500-880	6·10 <sup>3</sup> ÷10 <sup>6</sup>	430-510	0,39
GaN:Cr (4 ат.%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Гексагон.	1,5-6,5	480-800	10 <sup>4</sup> ÷10 <sup>6</sup>	660-710	0,38
AlN	SiO <sub>2</sub>	Гексагон.	1,5-6,5	360-720	4·10 <sup>9</sup> ÷6·10 <sup>12</sup>	400-470	0,23
AlN:Mn (2 ат.%)	SiO <sub>2</sub>	Гексагон.	6,5	620-750	10 <sup>6</sup> ÷2·10 <sup>10</sup>	430-480	0,24
MgSiN <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Ромбічна	1,5-6,5	300-730	10 <sup>5</sup> ÷2·10 <sup>8</sup>	510-620	0,34

Для інтенсифікації технології лазерного напilenня нами запропоновано лазерно-магнетронну розпилювальну систему для одержання нітридних тонких шарів в умовах КЗО в азотній атмосфері. Лазерне розпилення матеріалу відбувається в схрещених електричному і магнітному полях на серійній вакуумній установці ВНП-350-01, а стимуляція розряду в магнетроні здійснюється під дією лазерних імпульсів, при цьому робочий газ *Ar* не використовується. Електрони та іони, що емітуються з лазерного паро-плазмового факелу мішені здійснюють складний циклоїдальний рух поблизу поверхні мішені і різко збільшують ступінь іонізації плазми в околі мішені, що підвищує хімічну активність процесу без росту енергії іонів на поверхні підкладки. Встановлено, що при лазерно-магнетронному методі одержання тонких шарів *AlN*, *AlN:Mn* основними технологічними факторами, які визначають властивості конденсату є густина енергії лазерного імпульсу, температура підкладки, тиск азоту в реакційній камері, відстань мішень-підкладка та потужність паро-плазмового розряду. Існує оптимальне значення напруги розряду і тиску азоту в КЗО при яких, для заданої енергії лазерних імпульсів мають місце стабільний паро-плазмовий розряд, велика швидкість розпилення металічної мішені і формування плівки з однорідною субструктурою та ступенем кристалічності (для *AlN*: P<sub>N<sub>2</sub></sub>=4 Па, U=480 В, q<sub>i</sub>=3·10<sup>8</sup> Вт/см<sup>2</sup>).

Вивчення механічних напружень в системі  $AlN-Al_2O_3$  шляхом аналізу в ній пружних деформацій дали змогу встановити, що конденсовані шари  $AlN$ ,  $AlN:Mn$  на підкладці  $Al_2O_3$  як лазерним, так і лазерно-магнетронним методами перебували у напружено-деформованому стані стиску. В плівках  $AlN:Mn$  товщиною  $h=0,1$  мкм напруження досягали  $\sim 10^9$  дин/см<sup>2</sup>, що добре узгоджується з теоретично розрахованими напруженнями в рамках вибраної термопружної моделі. Проведений аналіз характеру напружень вказує, що вони мають як власну природу, так і зумовлені різницями в параметрах ґратки і коефіцієнтів лінійного розширення плівки і підкладки. З ростом температури конденсації і зменшенням товщини плівки механічні напруження в системі  $AlN-Al_2O_3$  зростають. Як показали електронно-мікроскопічні дослідження конденсовані плівки  $AlN$ ,  $AlN:Mn$  володіють пористістю, величина якої помітно зменшується при рості товщини плівки в інтервалі 0,04-0,15 мкм, а ріст ступеня забруднення конденсату фоновими домішками ( $O_2$ ,  $C$  і т.д) ведуть до росту пористості. З ростом товщини плівки має місце коалесценція мікропор, а це супроводжується зменшенням питомого об'єму конденсату і, відповідно, зниженням рівня розтягуючих напружень.

Теоретичні розрахунки лазерного імпульсного нагріву тонких шарів  $ZnO$  як при прямому опроміненні, так і з боку підкладки  $SiO_2$ , прозорої для лазерного випромінювання ( $\lambda=1,06$  мкм) дали змогу встановити, що при лазерній обробці з боку підкладки енергія лазерного випромінювання поглинається в основному плівкою і температурні градієнти в шарі практично відсутні, а при лазерному відпалі з боку шару має місце перегрів його поверхні з явно вираженим градієнтом температури за глибиною [5].

Лазерний імпульсний відпал в режимі модульованої добротності ( $\tau_r=10-100$  нс) у кисневому середовищі ( $P_{O_2}=6,5 \cdot 10^5$  Па) аморфних окисних плівок, попередньо синтезованих на монокристалічних підкладках  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  при густинах енергії світлового потоку, достатніх для проплавлення аморфної плівки (що складає 0,4-1,2 Дж/см<sup>2</sup> для плівок  $ZnO$  товщиною 0,07-1 мкм) призводить до їх монокристалізації. Відпал лазерними імпульсами меншої густини енергії веде до субструктурних змін в полікристалічній фазі без орієнтованої кристалізації. Всі кристалізовані лазером плівки володіли катодолюмінесценцією. В залежності від густини енергії лазерного імпульсу і тиску кисню в камері можна в певних межах змінювати величину яскравості катодолюмінесценції конденсованих шарів, яка для  $ZnO$  досягає максимуму при  $E_i=0,9$  Дж/см<sup>2</sup>. Лазерний відпал тонких шарів  $Y_2O_3:Eu$  призводить не тільки до росту яскравості катодолюмінесценції, але й до змін у спектрах випромінювання від рожево-червоного до червоного кольорів при зміні тривалості лазерного імпульсу від 10 до 100 нс ( $h=0,4$  мкм), що визначається поліморфними перетвореннями в матеріалі в умовах різних швидкостей кристалізації.

Теоретичні розрахунки розподілу температурних полів при імпульсному лазерному відпалі тонких шарів  $AlN$  і  $GaN$  та аналіз аналітичного розв'язку рівняння теплопровідності для тришарової системи  $GaN-AlN-Al_2O_3$  дали змогу встановити для неї порогові значення енергії лазерного відпалу ( $E_{ii}=0,3-0,5$  Дж/см<sup>2</sup> при  $h=0,08-0,5$  мкм), що добре узгоджуються з експериментально одержаними для товщин плівок  $h \geq 0,2$  мкм. Зменшення товщини плівки веде до зниження порогової енергії лазерного відпалу, значення якої добре узгоджуються з теоретично розрахованими, а для малих товщин ( $d < 0,2$  мкм) експериментальні значення порогу лазерної модифікації дещо нижчі теоретичних в рамках вибраної теплофізичної моделі. Лазерний імпульсний відпал в режимі модульованої добротності ( $\tau_r=10-50$  нс) в азотному середовищі ( $P_{N_2}=6,5 \cdot 10^5$  Па) тонких шарів  $GaN:Cr$ , попередньо синтезованих на холодну підкладку кварцу або сапфіру при густинах енергії світлового потоку, достатніх для проплавлення аморфного шару (що складає 0,5-0,8 Дж/см<sup>2</sup> для шарів товщиною 0,1-0,5 мкм) призводить до їх кристалізації. В залежності від густини енергії лазерного імпульсу для заданого тиску азоту в реакційній камері ( $P_{N_2}=10^5$  Па) можна змінювати в певних межах спектр та величину яскравості катодолюмінесценції одержаних шарів, яка для  $GaN$  досягає максимуму при  $E=0,6-0,8$  Дж/см<sup>2</sup> ( $h=0,5-1,0$  мкм).

Процеси впливу лазерного опромінення на структуру як вихідних нанопорошків  $TiO_2$ , так і легованих літєм для джерел струму, згідно з аналізом отриманих дифрактограм вказують на порушення координації атомів титану і кисню в матеріалі. При цьому подібні трансформації структури допускають флуктуації кутів і довжин зв'язку  $O-Ti-O$ , двогранних кутів кисневих октаєдрів і взаємних розміщень останніх в ґратці окислу. Порушення координації атомів, найбільш ймовірно, пов'язані з тепловою дією лазерного випромінювання та переходами ґратки в пружно-деформований стан з подальшою релаксацією матриці без повернення в її попереднє положення, тобто, має місце зміна параметрів ґратки, як це нами спостерігалось і у випадку лазерного опромінення імплантованих  $Bi$ -заміщених окисних ферит-гранатових плівок. Локалізація теплової

енергії випромінювання лазера призводить до зменшення напружень між кристалітами, виокремленням поверхневих зерен і, таким чином, росту ролі міграції іонів літію чи бісмуту по міжзеренних границях.

Можливості лазерної стимуляції дифузійних процесів в матеріалах, було використано для втілення домішкових атомів в шаруваті кристали моноселенідів індію і галію для цілей спінтроніки. Характер лазерного втілення *Cr* і *Ni* в моноселеніди індію та галію дали змогу встановити, що впровадження хрому у ZI-область моноселеніду індію (рис.4) інтеркальованого лазером практично не змінює його питомий опір вздовж кристалографічної осі *C* ні за величиною, ні за залежністю його від частоти (рис.5а, кр.1,2). Така ж ситуація має місце і при накладанні постійного магнітного поля

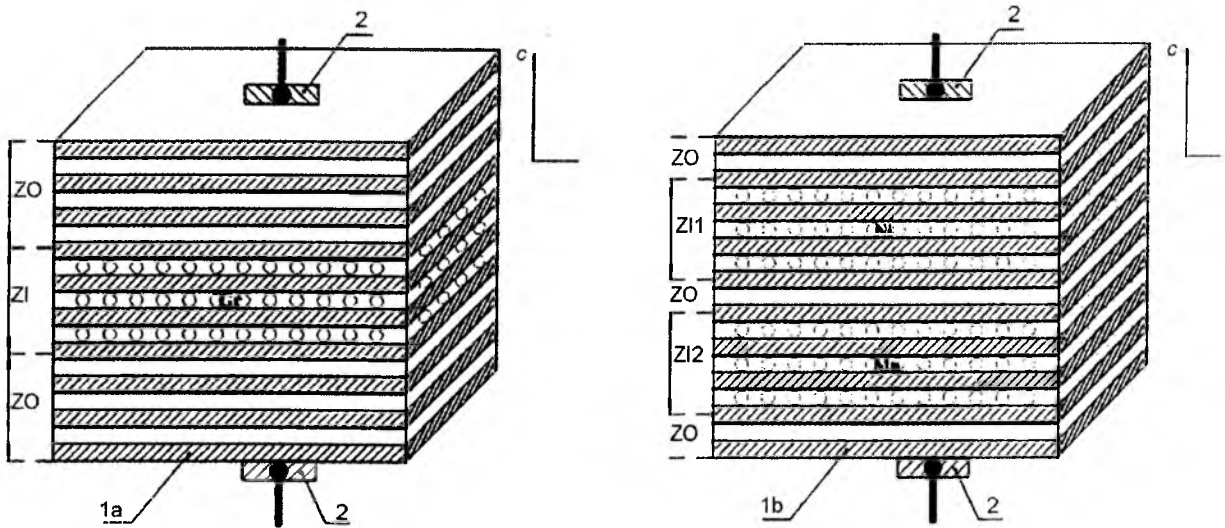


Рис. 4. Схематичне зображення будови масштабно-гібридних структур I(a) та II(б) порядку: 1а – монокристал InSe; 1б – монокристал GaSe; 2 – контакт; ZO – неінтеркальовані зони кристалу; ZI – зона кристалу інтеркальована Cr; ZI1 – зона кристалу інтеркальована Ni; ZI2 – зона кристалу, інтеркальована Mn

напруженістю 1,85 кЕ як вздовж, так і перпендикулярно до шарів, однак, підвищення напруженості до 2,85 кЕ викликає появу гігантського додатного (в діапазоні частот  $f=0\div 150$  Гц) та від'ємного (при  $f>150$  Гц) магніторезистивних ефектів (рис.5а, кр.3). Накладання постійного магнітного поля напруженістю 2,85 кЕ до селеніду галію з впровадженням *Ni* і *Mn* відповідно в області ZI1 та ZI2 викликає появу гігантського від'ємного MPE (рис.5б). Збільшення ступеня інтеркаляції нікелем для *GaSe* призводить до зростання питомого електричного опору  $\rho$  уздовж кристалографічної осі *C* від  $3,06\cdot 10^6$  до  $4,59\cdot 10^6$  і  $7,04\cdot 10^6$  Ом·см, відповідно, після першого і другого інтеркаляційних імпульсів в широкій частотній області аж до  $10^3$  Гц. При частотах вище  $10^3$  Гц спостерігається помітне зростання електропровідності, що пояснюється локалізацією носіїв струму на центрах захоплення під рівнем Фермі, внесених або перерозподілених при інтеркаляції нікелем. Підтвердження, цього є зміни ємності повного відгуку локалізованих станів і частотозалежного імпедансу, що характеризують стрибки по локалізованих станах поблизу рівня Фермі або процеси збудження – захоплення носіїв у "хвосту" зон чи в зони делокалізованих станів.

Лазерне впровадження нікелю в *GaSe* після першого лазерного імпульсу призводить до негативного гігантського магніторезистивного ефекту: питомий опір зменшується майже в два рази під дією магнітного поля і практично не залежить від орієнтації останнього. При збільшенні концентрації нікелю в Ван-дер-Ваальсових щільностях спостережуваний ефект значно посилюється і починає залежати від орієнтації магнітного поля [6].

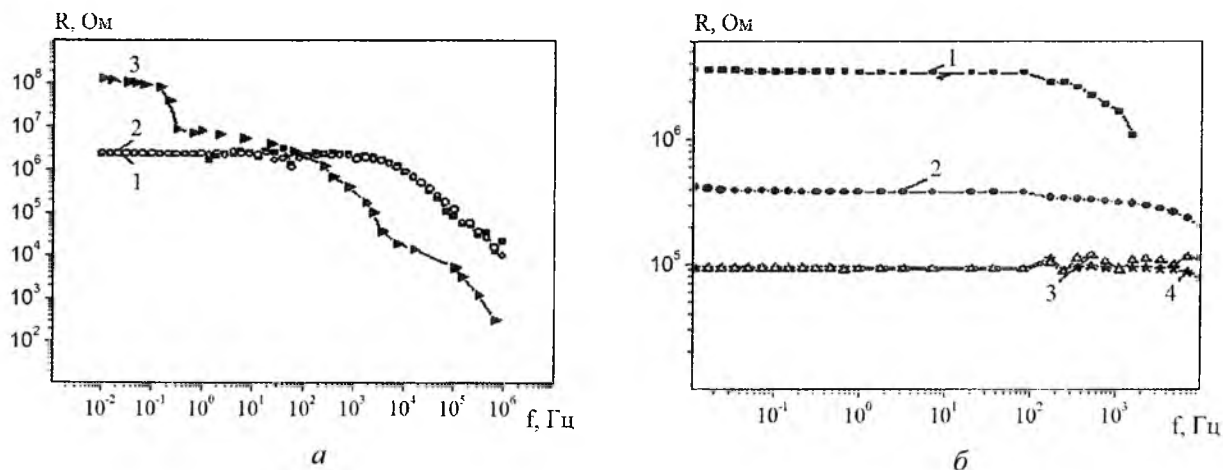


Рис. 5. Частотні залежності опору, перпендикулярного до шарів вихідного селеніду: а)–індію (1), масштабно-гібридної структури I порядку без накладання магнітного поля (2) та в магнітному полі напруженістю 2,85 кЕ (3); б)–галію (1), масштабно-гібридної структури II порядку без накладання магнітного поля (2) та в магнітному полі напруженістю 2,85 кЕ, орієнтованому вздовж (3) та перпендикулярно (4) до осі С

Вплив потужного лазерного випромінювання на вуглецеві матеріали для джерел струму з великою питомою поверхнею, що були леговані металами *Mn*, *Cr*, *Er*, *Mo*, і володіють високою електронною густиною, дав змогу встановити, що легування *Cr* і *Mn* нанопоруватого вуглецю істотно (на 10-20%) підвищує ємність суперконденсаторів, сформованих на його основі, зменшуючи при цьому його питомий опір на 15-22%, а при легуванні *Er* питома ємність зростає на 35-50% при вказаному вище зменшенні внутрішнього опору. Аналіз елементного складу досліджуваних зразків до і після лазерної обробки та визначення розподілу елементів хрому, ербію і марганцю за глибиною зразка (рис.6а, бб), дав змогу встановити, що лазерне опромінення ( $E_l=0,015$  Дж,  $\tau_l=15$  нс,  $p=56$  Гц, час опромінення 200 с) призводить до істотного перерозподілу аналізованих елементів за глибиною зразка (рис.6б) [7].

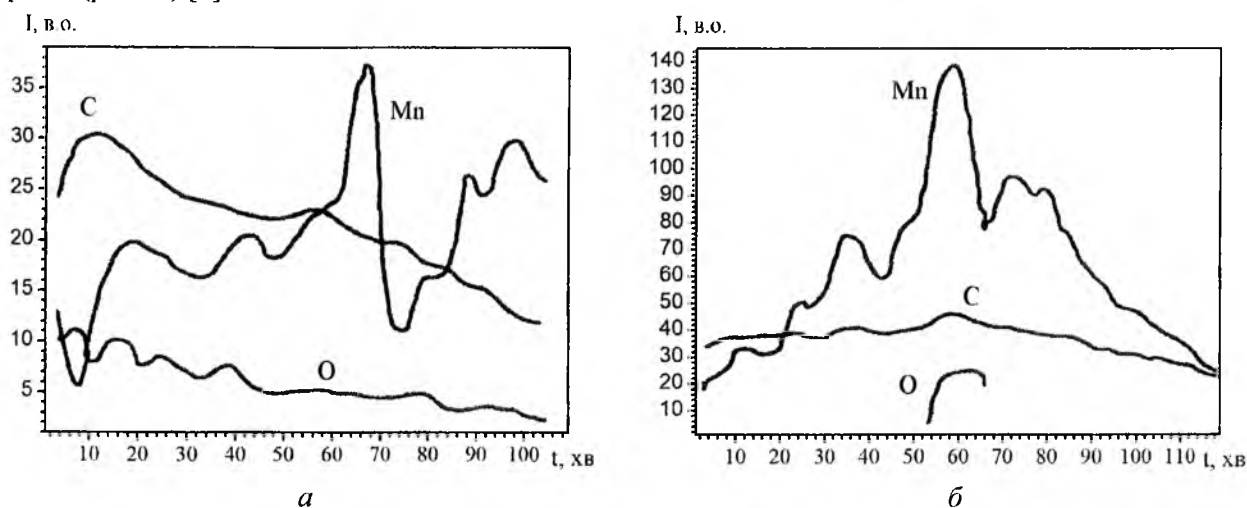


Рис. 6. Профіль розподілу за глибиною елементів С, О, Мп в зразку легованого Мп в залежності від часу травлення іонами для неопромінених (а) і опромінених лазером (б) зразків

Зокрема, глибина ( $h_m$ ), що відповідає головному максимуму профілю розподілу марганцю є меншою ніж у неопроміненому зразку, в той же час атоми марганцю як з приповерхневої області  $x < h_m$ , так і з глибини більшої ніж  $h_m$  концентруються в околі  $h_m$ . Крім цього, лазерне опромінення призводить до незначного перерозподілу кисню в порівнянні з неопроміненим зразком, і тільки в районі максимуму інтенсивності піку марганцю, що може бути обумовлено утворенням окислу  $Mn_xO_x$  і веде до формування, при цьому, періодичних легованих структур. Розподіл за глибиною елементів С, О і *Er* з концентрацією ербію 0,6% подані на рис.7, де видно, що *Er* розподіляється в порівнянні з



марганцем більш рівномірно, а розподіл кисню за глибиною не зазнає якихось значних змін. Лазерна

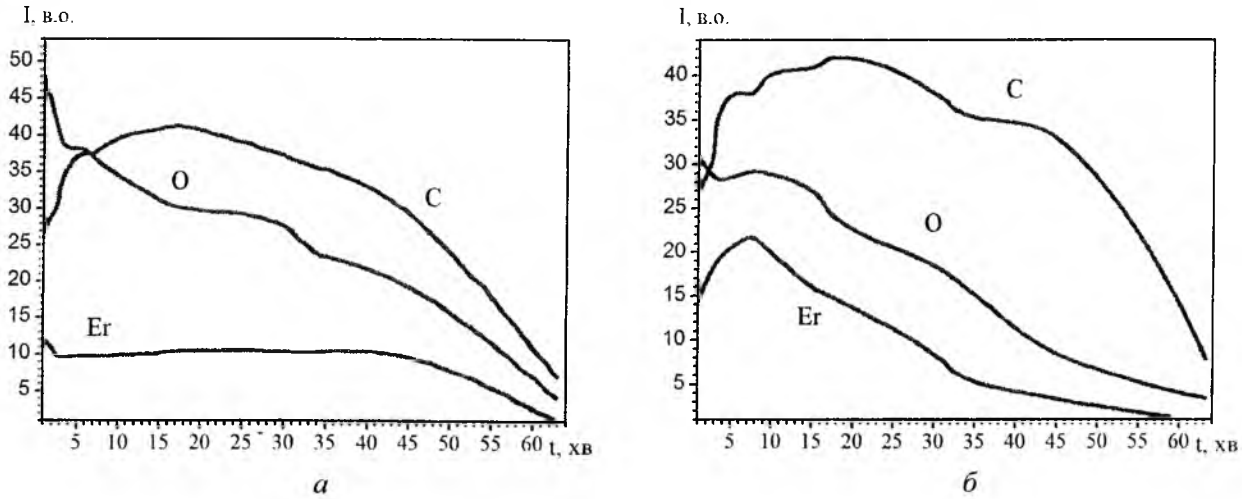


Рис. 7. Профіль розподілу елементів С, О, Ер за глибиною зразка легованого Ер до (а) і після (б) лазерної обробки

обробка активованого вуглецю, легованого металами, при зазначених вище режимах роботи лазера, істотно впливає на просторовий перерозподіл впроваджених атомів металів, їх хімічну активність, питому провідність активованого вуглецю, а, відповідно, і на параметри суперконденсаторів, сформованих на його основі.

У процесі проведених досліджень встановлений взаємозв'язок між технологічними умовами одержання тонких шарів окисних та нітридних матеріалів та ефективностями їх катодолюмінесценцій (таблиці 1, 2). За результатами аналізу катодолюмінесцентних характеристик одержаних матеріалів в якості перспективних окисних і нітридних люмінофорів були вибрані  $ZnSiO_4:Ti$ ,  $ZnSiO_4:Mn$ ,  $Zn_{0,4}Gd_{1,6}O_3:Eu$  і  $AlN:Mn$ ,  $MgSiN_2:Ti$ ,  $GaN:Cr$  для люмінесценції, відповідно, в голубій, зеленій і червоній областях спектру (рис.8, 9) [8, 9].

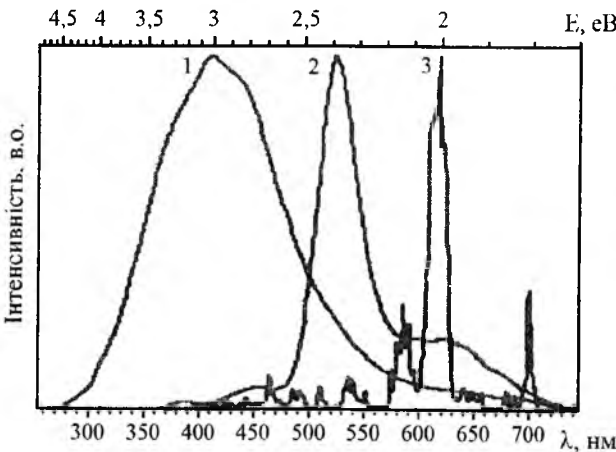


Рис. 8. Спектри катодолюмінесценції тонких шарів для кольорового дисплею: 1)  $ZnSiO_4:Ti$ ; 2)  $ZnSiO_4:Mn$ ; 3)  $ZnSiO_4:Eu$

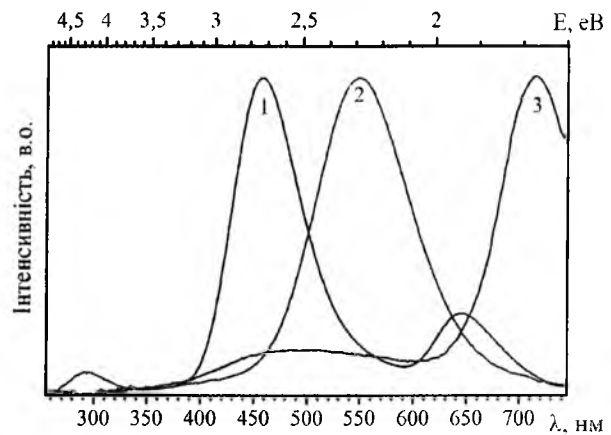


Рис. 9. Спектри катодолюмінесценції нітридних тонких шарів: 1)  $AlN:Mn$ ; 2)  $MgSiN_2:Ti$ ; 3)  $GaN:Cr$

Аналіз спектрів катодолюмінесценції тонких шарів нітридів отриманих методом імпульсного лазерного напilenня в КЗО дав змогу встановити, що для  $GaN:Zn$  спостерігається жовта смуга люмінесценції (рис.10), Характер якої приписується безвипромінювальним захопленням електрона з мілкого нейтрального донора на глибокий однократно заряджений донор  $V_N$ , та наступною випромінювальною рекомбінацією між глибоким донором і мілким акцептором  $Zn_{Ga}$ . Рекомбінацією з мілкого донора на мілкий акцептор може бути пояснено, також, походження смуги ультрафіолетової люмінесценції в області  $\lambda=365$  нм.

Кристалічні тонкі шари  $AlN$ ,  $AlN:Mn$ , що були одержані імпульсним лазерно-магнетронним напиленням в хімічно-активному середовищі КЗО володіли катодолюмінесцентними властивостями (рис.9) та характеризувалися більш дзеркальною і структурно однорідною поверхнею на відміну від такої при звичайному лазерному напиленні. Положення піків свідчення свідчать, що випромінювальні переходи відбуваються з рівнів пов'язаних з вакансіями азоту, а атоми легуючої домішки  $Mn$  займають вакансії атомів алюмінію, формуючи при цьому додаткові центри свідчення [10].

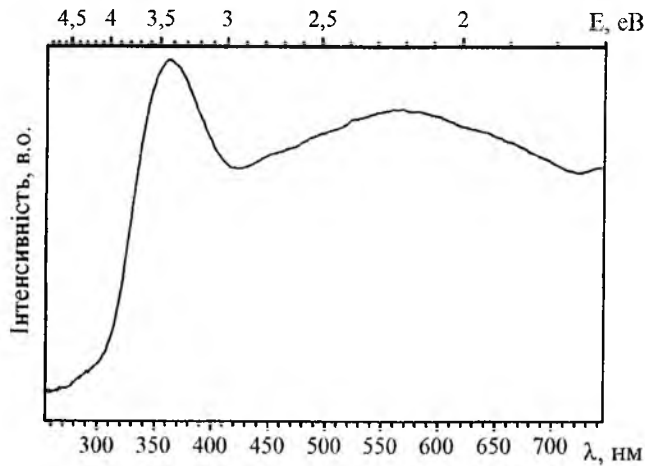


Рис. 10. Спектр катодолюмінесценції нітридного шару GaN:Zn

Запропонована математична модель, яка описує частковий характер формування нанокрпель безпосередньо з кратеру, що має місце при лазерному синтезі нанопорошків. Розроблена двовірна модель з врахуванням нестационарного теплообміну і руху рідини (розплаву), яка вважалася нестисливою. Для моделювання руху рідини під дією тиску віддачі використовувалося рівняння Нав'є-Стокса, а рівняння теплопровідності з врахуванням руху рідини через адвекцію враховувало тепловиділення реакції окиснення. На рис.11 зображено розрахований профіль деформованої поверхні цинкової мішені в зоні кратеру лазерної дії. Одержані результати добре узгоджуються з експериментальними даними формування кратеру, де його утворення супроводжується крапельною абляцією з країв. Ефект тиску віддачі при цьому є суттєвішим ніж ефект поверхневого натягу.

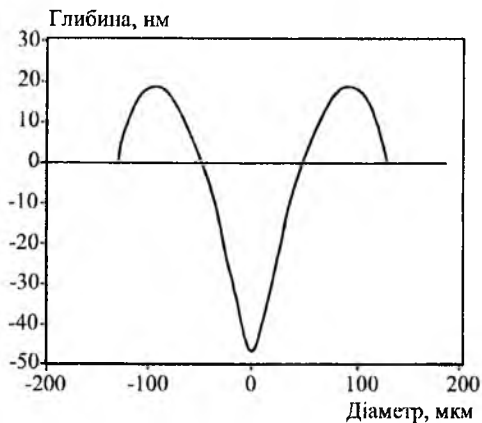


Рис. 11. Розрахований профіль деформації поверхні мішені Zn



Рис. 12. Енергії зв'язку для найбільш стабільних кластерів  $Zn_nO_n$  в залежності від їх розмірів

Проведені розрахунки із перших принципів у межах теорії функціоналу електронної густини, де для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми при формуванні нанокластерів  $ZnO$  використано функціонал у наближенні узагальненого градієнта (GGA) в параметризації Пердюю, Бурке і Ернцерхофа. Проаналізовані структурні та електронні властивості малих кластерів  $(ZnO)_n$  ( $n = 2-12$ ), як чистих, так і легуваних  $3d$ -домішками металів ( $Mn, Cu, Co$ ). Із зростанням ( $n$ ) у малих кластерах  $(ZnO)_n$  енергетично вигіднішою стає стабілізація від кільцевих до фулереноподібних структур, які містять тетрагональні і гексагональні грані та усі атоми мають координаційне число рівне трьом. Розмір кластерів залежить від кількості молекул ( $n$ ), із зростанням яких довжина зв'язку

$Zn-O$  зменшується від 1,892 до 1,742 Å, а енергія зв'язку кластера і величина енергетичної щільності між найвищою заповненою (НОМО) і найнижчою незаповненою (LUMO) молекулярними орбіталями зростають (рис.12). Розрахунки показують, що коли  $n \geq 11$  кільцеві кластери не можуть існувати. Для кожного кластера проведено оптимізацію структури та визначено основні властивості зонної структури. У кластерах  $Zn_nO_n$  (рис.13) відбувається перерозподіл електронів від  $Zn^+$  до  $O^-$ , що підтверджується розподілом деформаційної електронної густини (рис.14).

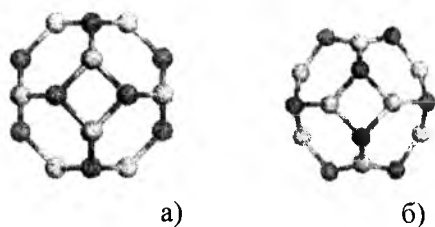


Рис. 13. Зрізаний октаедр (а) і оптимізована структура (б) кластера  $Zn_{12}O_{12}$



Рис. 14. Розподіл густини станів у кластері  $Zn_{12}O_{12}$  з домішкою  $Cu$

В результаті оптимізації кластера  $Zn_{12}O_{12}$  встановлено, що його структура відхиляється від правильної геометричної конфігурації зрізаного октаедра (рис.13б). Проведено аналіз електронних та оптичних властивостей кластерів окислу цинку із домішками 3d-перехідних елементів ( $Mn, Co, Cu$ ) для найбільш стабільного малого кластера  $(ZnO)_{12}$ , а отримані значення енергії зв'язку кластерів вказують на те, що заміщення атому цинку атомом марганцю є більш енергетично вигідніше, ніж ендоедральне допування. Аналогічні обчислення проведені і у випадку домішкових атомів  $Cu$  та  $Co$  і встановлено, що, як і у випадку із марганцем, допування кластерів змінює довжини зв'язків між атомами цинку і кисню: в загальному вони зменшуються приблизно на 0,1 Å. Енергії зв'язку кластерів із домішками, порівняно з чистими кластерами  $Zn_{12}O_{12}$ , зростають, що вказує на вищу стабільність таких молекулярних сполук. Енергетичні щільності між НОМО і LUMO орбіталями зменшуються за рахунок  $p-d$  гібридизації орбіталей домішкового атома із орбіталями атома кисню (рис.14). Для дослідження оптичних властивостей домішкових кластерів  $Zn_{12}O_{12}$  розраховано уявну частину діелектричної проникності, на основі якої за співвідношенням Крамерса-Кроніга обчислено спектральну залежність коефіцієнта поглинання. Піки у видимій області спектра пов'язуються зі міжзонними переходами між 3d-зонами атомів перехідних металів і 4s-станами атома  $Zn$  у зоні провідності.

Запропоновано спосіб одержання нанопорошкових металоокисних матеріалів та структур типу “ядро-оболонка” на їх основі методом імпульсної лазерної абляції металічних мішеней в хімічно-активному газовому середовищі та ефективно використано його для продукування нанопорошків  $ZnO$  і  $TiO_2$ . В запропонованому способі процес імпульсної лазерної абляції металічної мішені та формування, відповідно, поряд з паро-газовою фазою мікрокрапельної фракції здійснюється з допомогою  $YAG:Nd^{3+}$ -лазера ( $\lambda=1,06$  мкм,  $\tau=10^{-7} \div 10^{-5}$  с,  $q=10^6 \div 5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>) у напрямленому потоці при атмосферному тиску суміші реактивного ( $O_2$ ) й інертного ( $He$  або  $Ar$ ) газів у заданій пропорції ( $P_{O_2}:P_{He}=0,1 \div 0,4$ ). Суміш газів скеровується паралельно випаровуваній мішені, яка обертається і лінійно переміщується (рис.15).

Направлений з допомогою вентилятора зі

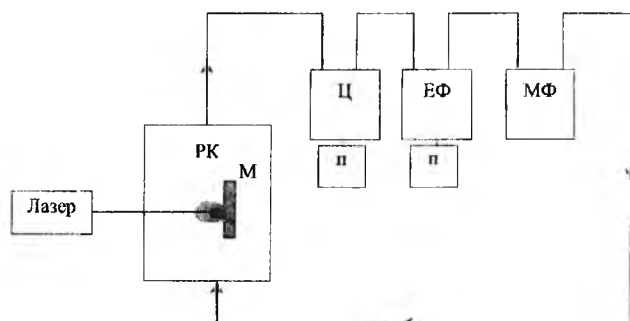


Рис. 15. Блок-схема установки для одержання нанопорошків: РК – реакційна камера, М – мішень, Ц – циклон, ЕФ – електричні фільтри, МФ – механічні фільтри, П – збір порошку

заданою швидкістю ( $v=5-30$  м/с) потік суміші газів забезпечує перенесення і сепарацію порошку з подальшим його збором на виході з реакційної камери з допомогою спеціального циклону і фільтрів. Сепарація нанопорошків здійснювалась в основному на електричному фільтрі.

У залежності від співвідношення тисків газів ( $P_{O_2}/P_{He}$ ) в реакційній камері забезпечується повне або часткове (приповерхневе) окиснення нанопорошку і формування, відповідно, напівпровідникового нанопорошкового матеріалу або структур типу «ядро-оболонка» (напр.  $Zn-ZnO$  при випаровуванні  $Zn$  в кисневому середовищі). Такі бар'єрні структури типу Шоткі-переходів зумовлюють виникнення контактного поля в системі переходу зі відповідною зміною при цьому електронного стану поверхні. Збіднення або збагачення електронами зони провідності приповерхневого шару гранул сприяє зміні, зокрема, інтенсивності поверхневої компоненти люмінесценції. А тому, шляхом зміни хімічного складу приповерхневого шару та його концентрації носіїв заряду і типу провідності, при синтезі можна цілеспрямовано модифікувати електронні властивості нанопорошкового матеріалу. Метод дає змогу ефективно продукувати нанопорошкові матеріали із середньгеометричним діаметром до  $5 \pm 10$  нм і питомою поверхнею більше  $80-190$  м<sup>2</sup>/г при продуктивності до 30-50 г/год.

Розмір частинок і вміст окислу в порошок, визначаються густиною енергії лазерного випромінювання, його тривалістю та тиском і концентрацією реактивного газу. Електронно-мікроскопічний аналіз одержаних нанопорошків показав, що вони слабо конгломеровані та містять переважно нанофракції у вигляді сферичних частинок з розмірами від 5 до 120 нм і більше (рис.16). Середній розмір частинок  $ZnO$  зростає з ростом тиску газу та процентного вмісту кисню в інертному середовищі. Так, зокрема, зі збільшенням концентрації кисню в газі з 10 % до 20 % середній розмір частинок збільшується від 40 до 60 нм, а при підвищенні концентрації кисню в інертній атмосфері до 30 % вміст окислу цинку, в одержаному порошок, збільшується до 100 %. З ростом енергії лазерного випромінювання на поверхні мішені швидкість розльоту продуктів видалення збільшується, концентрація коагулюючих кластерів швидко знижується, а середній розмір сформованих частинок стає меншим. З ростом тиску газового середовища продукти випаровування охолоджуються скоріше, однак концентрація коагулюючих кластерів також зростає. Тобто, при рості тиску, об'єднується більше число кластерів і середній розмір частинок зростає. В свою чергу, процес коагуляції визначається також і тривалістю лазерного імпульсу. Зі зменшенням тривалості лазерного імпульсу швидше охолоджуються продукти випаровування і, відповідно, зменшується концентрація коагулюючих частинок, а швидке охолодження продуктів випаровування веде до зниження швидкості коагуляції кластерів і до зменшення розміру сформованих наночастинок.

Дослідження механізму синтезу і структуроутворення нанопорошків, осаджених в реакційній камері в кисневій атмосфері, показали високу реакційну здатність технологічного процесу в умовах термодинамічних нестійкостей. Встановлено, зокрема, що при випаровуванні цинкової мішені в кисневій атмосфері вже при  $P_{O_2} \sim 1,3$  Па завжди формувалися наногранули  $ZnO$ , що визначається високим ступенем іонізації і збудження газової компоненти кисню високоенергетичними іонами матеріалу цинкової мішені. В залежності від тиску кисню в реакційній камері формування окисних наногранул може протікати (або бути домінуючим) на поверхні мішені ( $P_{O_2}/P_{He} \geq 1/3$ ) або в процесі переносу наногранул в циклон ( $P_{O_2}/P_{He} < 1/3$ ). Механізм формування нанопорошкових окисних матеріалів при випаровуванні металічної мішені в кисневій атмосфері носить комплексний характер, де визначальним фактором є, очевидно, іонізація і збудження атомів цинку і кисню, а також нерівноважні термохімічні процеси як на поверхні мішені, так і в проміжку мішень-циклон. Дослідження фазового складу і структури нанопорошків, зокрема,  $ZnO$  показав, що всі вони, одержані при оптимальних умовах ( $P_{O_2}/P_{He} \sim 1/3$ ), однофазні і кристалізуються в вюрцитній структурі з параметрами ґратки  $a=3,2498$ ,  $c=5,2058$  (Å) (рис.17). Одержаний енергодисперсійний спектр свідчить про наявність тільки піків пов'язаних з атомами цинку і кисню, що характеризує високу чистоту матеріалу.

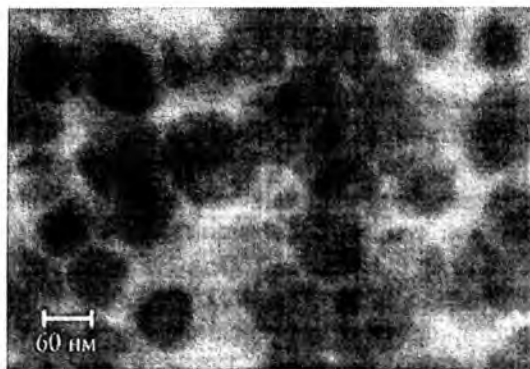


Рис. 16. Електронно-мікроскопічне зображення «на просвіт» нанопорошкового  $ZnO$

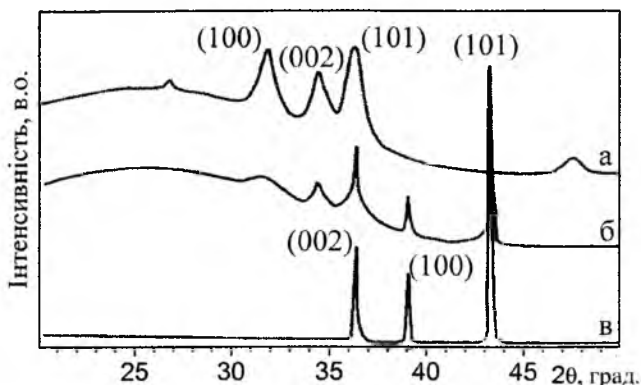


Рис. 17. X-променеві дифрактограми нанопорошкового ZnO: а) ZnO ( $P_{O_2}/P_{He} \approx 1/3$ ), б) ZnO+Zn ( $P_{O_2}/P_{He} \approx 1/5$ ), в) Zn ( $P_{He} \approx 10^5$  Pa)

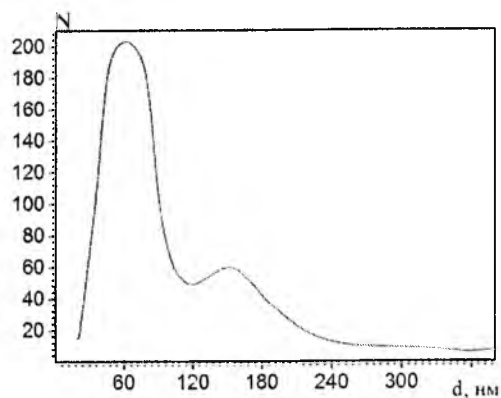


Рис. 18. Розподіли частинок за розмірами в синтезованому нанопорошку ZnO ( $\tau_i=120$  нс,  $P_{O_2}/P_{He}=1/3$ ,  $E_i=4,9$  Дж/см<sup>2</sup>)

Згідно з одержаними даними і проведеного аналізу сформованих наночастинок, при низьких значеннях густини потоку лазерного випромінювання ( $E < 3,6$  Дж/см<sup>2</sup>) формуються в основному наночастинок малого діаметру ( $d < 50$  нм). В міру росту густини потоку лазерного випромінювання більше  $4,2$  Дж/см<sup>2</sup> число генерованих частинок зростає без помітної зміни форми їх розподілу. При подальшому збільшенні потоку енергії лазера характер розподілу значно змінюється, з'являються додаткові генерації частинок з діаметром понад 100 нм, тоді як кількість менших наночастинок суттєво зменшується. Тобто, розподіл за розмірами наночастинок при високих густинах потоку лазерного випромінювання має двовершинну форму (рис. 18), яку можна розглядати як суперпозицію не логарифмічно нормального та логарифмічно нормального внесків наночастинок з розмірами меншими або більшими 120 нм., відповідно. Не логарифмічно нормована частина, пов'язується з процесами коагуляції та кластерної коалесценції в паро-плазмовому факелі, в той же час як інша компонента, що складається з більших наночастинок, може бути віднесена до термічно індукованої фракції сформованої вильотом крапель безпосередньо з кратеру дії лазера. Остання фракція характеризується більш однорідною наноструктурою, а її наночастинок мають переважно правильну сферичну форму та можуть формувати структури типу «ядро-оболонка».

Аналіз залежності маси одержаних наночастинок від частоти слідування лазерних імпульсів та їх енергії дав змогу встановити їх не монотонність. При низьких частотах слідування лазерних імпульсів ( $n \leq 2$ ), концентрація наночастинок монотонно зростає зі збільшенням величини потоку енергії лазерних імпульсів, однак, при більших частотах ( $n \geq 7 \div 56$ ) загальна маса спостережуваних частинок досягає насиченості в міру росту густини потоку енергії лазерного випромінювання, що пов'язується зі взаємодією між послідовними лазерними імпульсами і сформованими наночастинок аж до їх часткового чи повного випаровування. Характер залежності маси одержаних наночастинок від частоти слідування лазерних імпульсів для заданої їх енергії показав, що має місце оптимальна частота слідування лазерних імпульсів для ефективною генерації наногранул. Такі процеси пов'язуються з додатковим випаровуванням наногранул та екрануванням лазерного випромінювання при його високій енергії і частоті слідування імпульсів, а також зі змінами нерівноважного стану нестационарного випаровування металічної мішені.

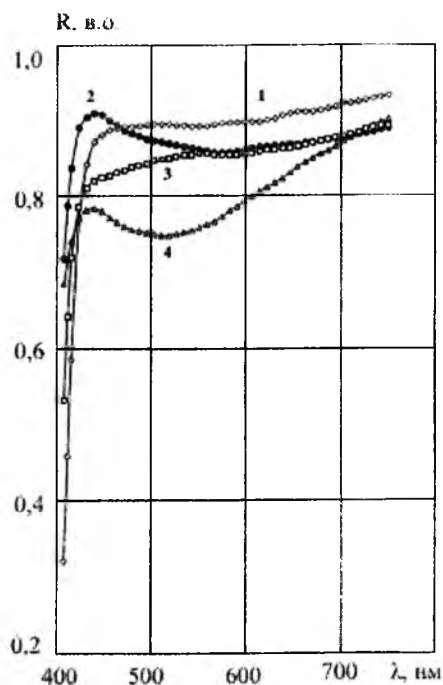


Рис. 19. Спектри дифузного відбивання нанопорошків TiO<sub>2</sub> та наноконкомпозитів на його основі при  $T=20^\circ$ . 1 - TiO<sub>2</sub>; 3 - TiO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 - TiO<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub>; 4 - TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Результати дослідження спектрів ДВ нанопорошків  $TiO_2$ ,  $TiO_2/Cr_2O_3$ ,  $TiO_2/MnO_2$ ,  $TiO_2/V_2O_5$ ,  $V_2O_5$  зображено на рис.19. Видно, що відбивна здатність у домішкочій області спектра чистого  $TiO_2$  найбільша в порівнянні з іншими зразками, а введення  $d$ -іонів ( $Cr$ ,  $Mn$ ,  $V$ ) викликає зміни в спектрі ДВ нанокompозита, де в домішкочій області 440-700 нм формуються широкі неелементарні смуги відбивання/ поглинання [11, 12]. Зростання відсоткового вмісту ванадію в нанокompозиті  $TiO_2/V_2O_5$  призводить до зменшення відбивної здатності, розмиття краю поглинання вихідної сполуки та перехід до характеру спектра п'ятиокису ванадію, який має меншу ширину забороненої зони порівняно з його двоокисом.

В області власного поглинання легованого  $TiO_2$  спостерігається зсув кривої  $R(\lambda)$  в короткохвильову область (ефект Бурштейна-Мосса). У цьому випадку, очевидно, має місце збільшення концентрації носіїв заряду, заповнення енергетичних рівнів біля дна зони провідності та достатньо великі часи локалізації. Свій внесок у зсув краю може також давати значний поверхневий заряд наногранул. При великих концентраціях домішки, внаслідок появи квазінеперервного набору локальних рівнів біля краю, величина  $E_g$  зменшується. Тобто, зміни  $E_g$  визначатимуться характером вказаних чинників. Ефект короткохвильового зсуву краю інтенсивного поглинання є явно вираженим в нанокompозиті  $TiO_2/MnO_2$ , і для зазначеної концентрації домішки становить близько 0,1 еВ. У прикорайовій ділянці спектра 400-450 (нм) спостерігається збільшення значень  $R(\lambda)$  для нанопорошку  $TiO_2/MnO_2$  в порівнянні з  $TiO_2$ , а на спектрі поглинання це відповідає просвітленню зразка у вказаній спектральній ділянці. Введення 3 ваг.% інших  $d$ -металів ( $Cr$ ,  $V$ ), як показали дослідження, викликає додаткове поглинання, а зсув краю при цьому – незначний. Спостережувані зміни положення краю зона-зонних переходів для високодисперсного  $TiO_2$ , можуть зумовлюватися розмірним ефектом за рахунок значної питомої поверхні нанопорошку та механічними напруженнями, властивими нанодисперсним системам. Для нанокompозита  $TiO_2/V_2O_5$  при детальному розгляді широкої смуги додаткового поглинання 435-700 (нм) можна виділити елементарні локальні максимуми. Смуга додаткового поглинання 440-750 (нм) для нанопорошку  $TiO_2/MnO_2$  містить три розмиті локальні максимуми. У випадку  $TiO_2/Cr_2O_3$ , при вказаному значенні вмісту легуючої домішки, спостерігається майже безструктурне зростання поглинання в прикорайовій ділянці спектра з формуванням неінтенсивних смуг у домішкочій області.

Виявлені ефекти впливу імпульсного лазерного випромінювання на спектри додаткового поглинання зразка неактивованого  $TiO_2$  (рис.20), де спостерігається широка неелементарна слабкоструктурована смуга ( $\lambda > 430$  нм) з тенденцією до зростання поглинання і поширення в червоній області спектра в міру росту дози опромінення.

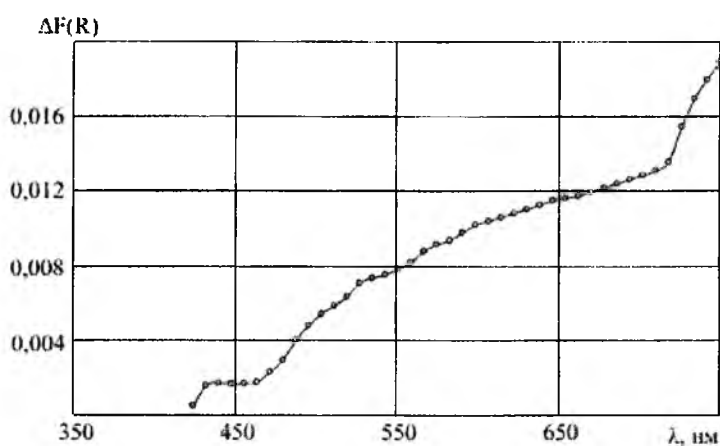


Рис. 20. Додаткове поглинання зразка  $TiO_2$  після лазерної обробки. Крива отримана за різницею функції Кубелки-Мунка  $\Delta F(R)$  для опроміненого і вихідного нанопорошку

Аналіз спектрів фотолюмінесценції нанопорошкових металоокислів  $ZnO$  та  $TiO_2$  одержаних з допомогою імпульсної лазерної реактивної технології в різних технологічних умовах дав змогу встановити, що спектральні характеристики фотолюмінесценції, синтезованих нанопорошків  $ZnO$ , виміряні при кімнатній температурі, характеризуються інтенсивними смугами як в ультрафіолетовій ( $\lambda_{\text{макс}}=385$  нм), так і у видимій областях спектра (рис.21). При цьому, характер видимої області спектра фотолюмінесценції, що визначається власнодефектною структурою матеріалу залежить від технологічних параметрів одержання нанопорошків  $ZnO$ . Так, для нанопорошків синтезованих при

низьких енергіях лазерного випромінювання ( $E_i=2,9-4,0$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau_i=120$  нс,  $P_{O_2}/P_{He}=1/3$ ), окрім вираженої екситонної ультрафіолетової смуги ( $\lambda_{\text{макс}}=385$  нм) спостерігається жовто-оранжева смуга люмінесценції ( $\lambda_{\text{макс}}=605$  нм) та слабке випромінювання в зеленій області ( $\lambda_{\text{макс}}=515$  нм) (рис.21а крива 1). Викликана власнодефектною структурою жовто-оранжева смуга випромінювання має неелементарний характер, що пов'язано з наявністю в матеріалі різних, але близьких за структурою центрів свічення, що, зокрема, пов'язується з надлишком кисню ( $O_i$ ,  $O_{Zn}$ ). У цьому випадку, від'ємно заряджена цинкова вакансія  $V_{Zn}$  може локалізуватися поблизу тих чи інших позитивно заряджених дефектів кристалічної ґратки  $ZnO$ , формуючи, при цьому, декілька різних за складом центрів свічення.

У випадку нанопорошків синтезованих при вищих енергіях лазерного випромінювання ( $E_i=4,1-4,9$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau_i=120$  нс,  $P_{O_2}/P_{He}=1/3$ ) спостерігається зелена смуга люмінесценції ( $\lambda_{\text{макс}}=520$  нм) та інтенсивна ультрафіолетова екситонна смуга ( $\lambda_{\text{макс}}=385$  нм) (рис.22). Легування домішкою  $Zn$  призводить до зменшення інтенсивності жовто-оранжевої люмінесценції із-за зменшення кількості міжвузлових атомів кисню  $O_i$ , що відповідають за таке свічення. Зниження інтенсивності жовто-оранжевої люмінесценції, в порівнянні з нелегованим матеріалом, та поява нового максимуму свічення ( $\lambda_{\text{макс}}=535$  нм) спостерігалось і при легуванні домішками  $Cu$ ,  $Cr$  і  $Ti$ . При цьому, у випадку  $ZnO:Ti$  (рис.21) з'являється ще й спектральна лінія з  $\lambda_{\text{макс}}=465$  нм, що пов'язується з формування в нанопорошку частинок  $TiO_2$ . Легування окису цинку домішками  $Al$ ,  $Mn$  і  $V$  веде до помітного підвищення інтенсивності як жовто-оранжевої, так і зеленої люмінесценцій, що може бути ефективно використано для підвищення чутливості реєстрації газів.

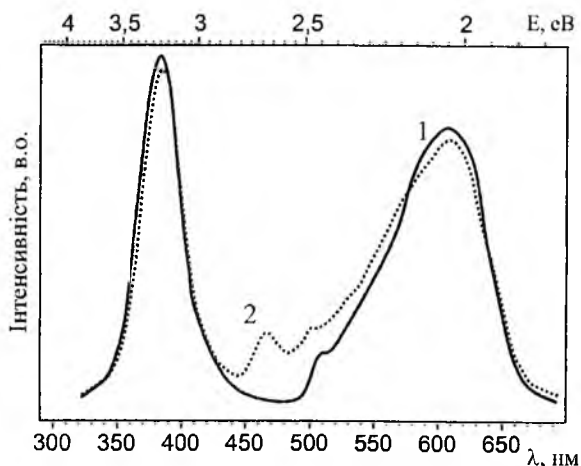


Рис. 21. Спектральні характеристики фотолюмінесценції нанопорошків  $ZnO$  ( $\tau_i=120$  нс,  $P_{O_2}/P_{He}=1/3$ ,  $E_i=3,8$  Дж/см<sup>2</sup>): 1 –  $ZnO$ ; 2 –  $ZnO:Ti$ )

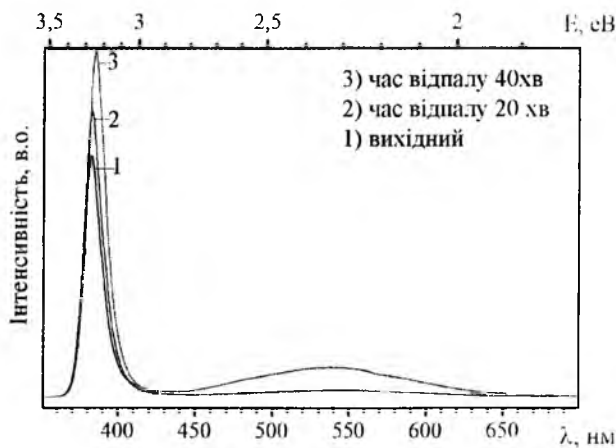


Рис. 22. Спектри фотолюмінесценції нанопорошкового  $ZnO$  ( $E_i=4,8$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau_i=120$  нс,  $P_{O_2}/P_{He}=1/3$ )

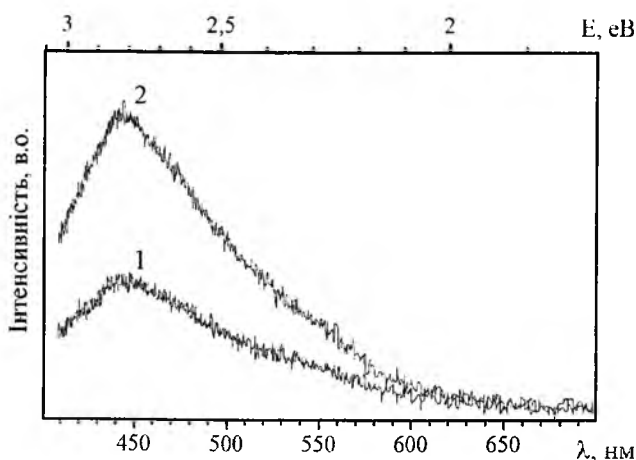


Рис. 23. Спектри люмінесценції нанопорошків  $TiO_2$  на повітрі (1) і у вакуумі ( $P=10$  Па) (2)

Для нанопорошкових  $TiO_2$  має місце широка смуга фотолюмінесцентного свічення у видимій області ((420-650) нм) (рис.23), яка визначається ступенем вакансій кисню та поверхневими дефектами.

Аналіз залежності інтенсивності фотолюмінесценції від довжини хвилі збудження дав змогу встановити оптимальні довжини хвиль для збудження видимої люмінесценції, що лежать в широкому діапазоні ( $\lambda=(250-385)$  нм) та свідчать про схожість природи наявних центрів люмінесценції.

Дослідження впливу лазерного відпалу на люмінесценцію нанопорошків виявили, що після лазерного відпалу ( $E_i=0,18-0,25$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau_i=10$  нс,  $\lambda=1,06$  мкм) має місце зсув у короткохвильову область жовто-оранжевої смуги випромінювання нанопорошкового ZnO, що є результатом перерозподілу інтенсивностей елементарних піків та пов'язується з вакансіями цинку  $V_{Zn}$  ( $\lambda_{\max}=585$  нм) і міжвузловим киснем  $O_i$  ( $\lambda_{\max}=605$  нм), що формують дану смугу. На рис.24 зображені спектри фотолюмінесценції на повітрі та у вакуумі нанопорошків ZnO як вихідних, так і відпалених лазером на повітрі. Як видно із рис., фотолюмінесценція зеленої смуги спектру для ZnO характеризується значним спадом інтенсивності свічення у вакуумі ( $P=10$  Па) та спостерігається ріст інтенсивності фіолетового піку свічення, що є результатом зміни поверхневих дефектних електронних станів структури. В даній області спектру, знаходяться два виражені піки, один з яких ( $\lambda_{\max}=430$  нм), відповідає міжвузловому цинку  $Zn_i$  нанопорошку, а інший ( $\lambda_{\max}=410$  нм) приписується акцепторній вакансії кисню  $V_O$ . У свою чергу, лазерний відпал веде до росту кількості вакансій кисню у нанопорошку ZnO та, відповідно, до зростання числа центрів люмінесценції такого роду.

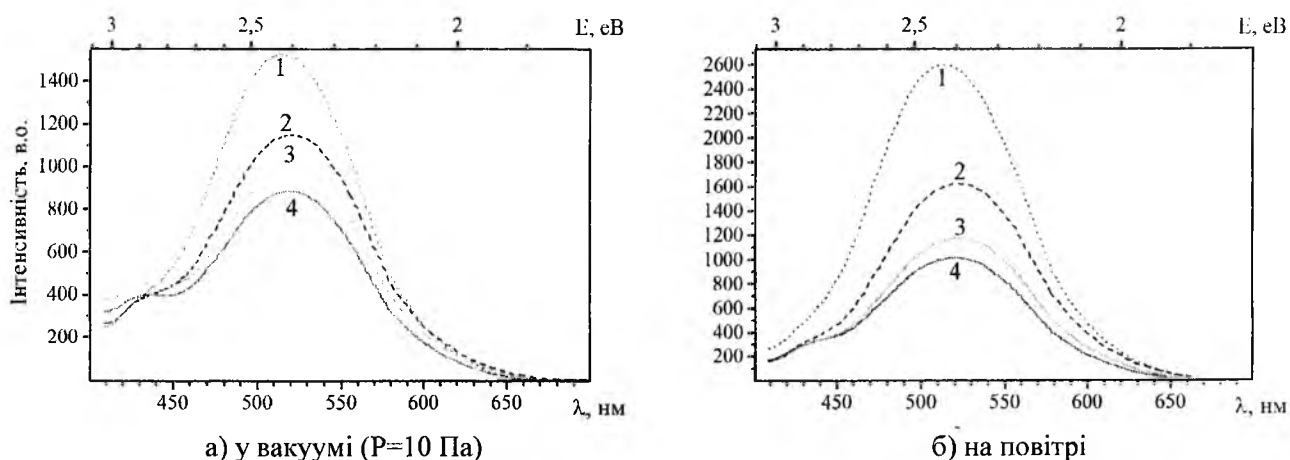


Рис. 24. Спектри фотолюмінесценції нанопорошкового ZnO (1 – вихідного та відпаленого лазером ( $E_i=0,2$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\nu=56$  Гц, на повітрі) з часом обробки: 2 - 20 хв., 3 – 40 хв., 4 – 60 хв.). Технологічні параметри одержання нанопорошкового ZnO:  $E_i=3,9$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau_i=120$  нс,  $P_{O_2}/P_{He}=1/3$

Лазерний відпал нанопорошку ZnO призводить до зміщення екситонного піку в довгохвильову область, що пов'язується зі зменшенням енергії зв'язку екситонів в умовах росту ступеня власнодефектної структури. Значне співвідношення величин інтенсивностей екситонного і власнодефектного піків може свідчити про високу ступінь структурного впорядкування синтезованих нами нанопорошків. (рис.22.)

Характер люмінесцентного свічення в газах для нанопорошкових матеріалів визначається, перш за все, його власнодефектною та домішковою структурами. Вплив адсорбції на люмінесценцію для донорних і акцепторних частинок газу різний. Адсорбовані частинки газу виконують функції поверхневих центрів рекомбінації, які є випромінювальними і супроводжуються виникненням нової смуги люмінесценції, як це має місце при лазерному відпалі чи у вакуумі, а інтенсивність основної смуги, при цьому, може послаблюватися.

Акцепторні молекули адсорбовані на ZnO можуть гасити фотолюмінесценцію, а донорні (наприклад  $H_2$ ) дещо її підсилювати (рис.25).



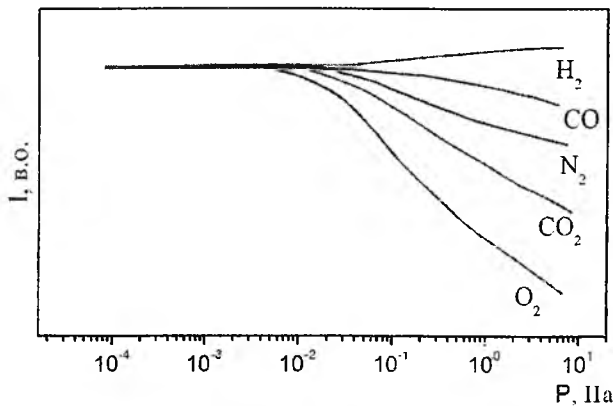


Рис. 25. Залежність інтенсивності фотолюмінесценції (I) нанопорошкового ZnO від тиску газу (P) у середовищі

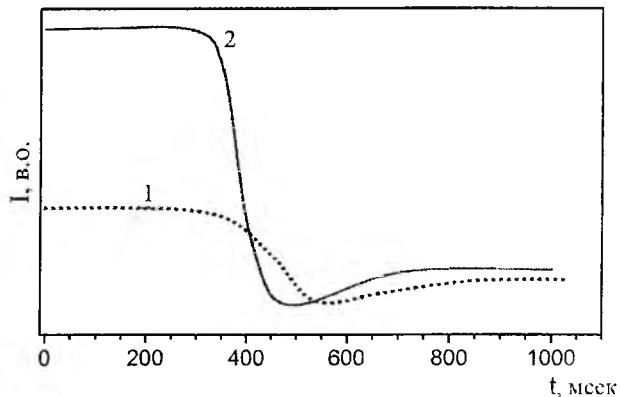


Рис. 26. Зміни інтенсивностей фотолюмінесценції нанопорошкового ZnO при напуску кисню ( $P_{O_2}=90$  Па): 1) ZnO; 2) ZnO:Al

Газова чутливість та швидкодія нанопорошкового ZnO зростає при легуванні нанопорошкового матеріалу ZnO металічними домішками Al і Cu. Аналіз часової залежності зміни інтенсивності фотолюмінесценції (рис.26) вихідного (1) і легованого Al (2) нанопорошкового ZnO свідчать, що швидкодія і чутливість останнього вища.

Спостережуваний ріст інтенсивності люмінесценції на кінетичній кривій пояснюється адсорбційно-дифузійними процесами на поверхні та змінами концентрації вільних носіїв заряду і іонізованих центрів свічення в ZnO. Тобто, при хемосорбції акцепторного газу характер зміни кінетики післясвічення буде залежати від того, який процес (зменшення концентрації вільних електронів чи збільшення концентрації іонізованих центрів свічення) ефективніше впливає на свічення ZnO.

З метою підвищення газочутливості були створені локалізовані границі розділу між матеріалами з різними електронними властивостями, якими є, зокрема, створені нами наносистеми Zn-ZnO типу «ядро-оболонка». Виявлено, що у таких структурах має місце ріст (на 1-2 порядки) квантової ефективності люмінесценції. У гетеросистемах «ядро-оболонка» процеси хемосорбції газових компонент визначають висоту енергетичного бар'єру для носіїв струму на гетерограниці нанокристалічної системи, що призводить до виникнення підвищеної газової чутливості (рис.27).

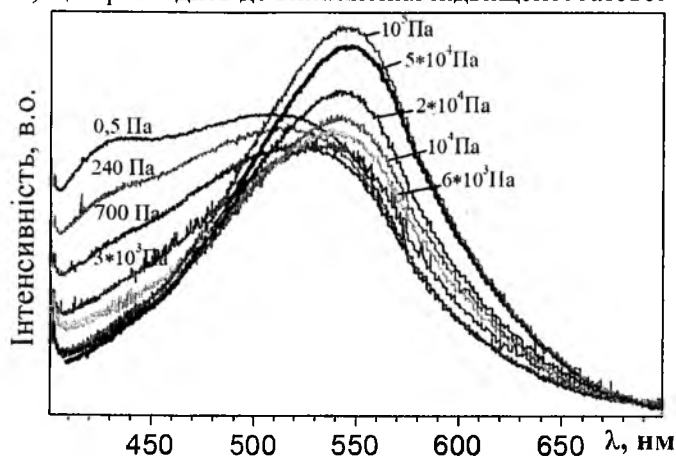


Рис. 27. Спектри фотолюмінесценції структур нанопорошкового ZnO типу «ядро-оболонка» в залежності від тиску повітря.

У процесі адсорбції газів на нанопорошках ZnO, TiO<sub>2</sub> мають місце розмірні ефекти в адсорбції, зумовлені малими геометричними розмірами напівпровідникового адсорбенту, розміри якого співмірні з дебаївською довжиною хвилі. Встановлена залежність питомої адсорбційної здатності від ступеня дисперсності адсорбента ZnO свідчить, що існують оптимальні розміри наногранул ( $d=60-80$  нм) для яких адсорбційна здатність є максимальною, що є результатом прояву як ефекту дебаївського екранування, так і змінами положення рівня Фермі в матеріалі. Шляхом зміни дефектності структури лазерним відпалом чи легуванням матеріалу можна такий розмір наночастинок зменшити.

В процесі інтенсивного фотозбудження нанопорошків при реєстрації люмінесценції мають місце фотоадсорбційні ефекти. Встановлено, що легування нанопорошкового матеріалу, а також лазерний відпал призводять до зміщення краю власного поглинання, що суттєво впливає на рівень поглинальної здатності матеріалу і, відповідно, на його фотоадсорбційні ефекти. Адсорбція кисню на  $ZnO$  при кімнатній температурі і малих тисках кисню ( $P_{O_2}=0,1\div 10$  Па) супроводжується фотоадсорбцією, однак, при підвищенні тиску до  $P_{O_2}=100\div 10^3$  Па має місце зміна ефекту на фотодесорбцію. Однак, при підвищенні температури  $ZnO$  до  $T=110^\circ C$  має місце протилежний ефект. Для легованих нанопорошкових матеріалів  $ZnO:Al$ ,  $ZnO:Ga$ ,  $ZnO:Zn$  спостерігається фотодесорбція  $O_2$ , а для  $ZnO:O$  (з нестачею  $Zn$ ) має місце помітна фотоадсорбція. З іншого боку, освітлення  $ZnO$  ультрафіолетовим світлом веде до формування на поверхні атомарного кисню, а тому спостерігається додаткова темнова адсорбційна здатність з насиченням при тривалому опроміненні. Такі ефекти пов'язуються з локалізацією нерівноважних носіїв заряду під дією освітлення на біографічних дефектах на тривалій час.

Добре розвинена власнодефектна структура  $ZnO$  та широкий спектр адсорбційних центрів в матеріалі зумовлює низьку його селективність, що викликає необхідність пошуку шляхів її підвищення, зокрема шляхом лазерного відпалу, чи модифікації поверхні  $ZnO$  металами платинової групи, які суттєво впливають на його електронні та каталітичні властивості. Поверхневе легування домішками благородних металів  $Ag$ ,  $Au$ ,  $Pt$  веде, відповідно, до росту газочутливості до кисню нанопорошкового  $ZnO$  (рис.28), що визначається каталітичними процесами на його поверхні. Величина сенсорного сигналу зростає до насичення в міру збільшення розміру наногранул (рис.29), що визначається ростом адсорбційної здатності нанопорошкового  $ZnO$  в умовах прояву радіуса Дебая.

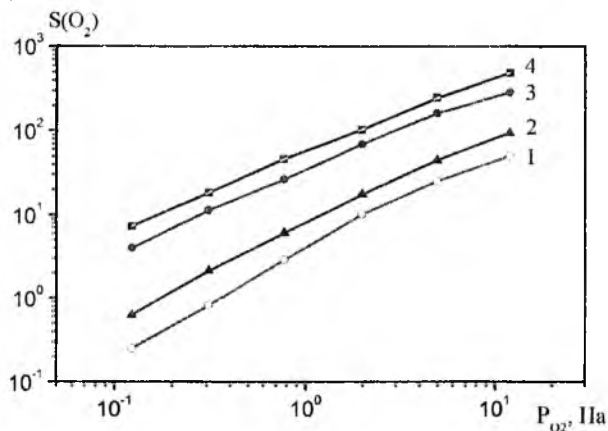


Рис. 28. Залежність величини сенсорного сигналу  $S(O_2)$  нанопорошкового  $ZnO$  (1 –  $ZnO$ , 2 –  $ZnO:Al$ , 3 –  $ZnO:Ag$ , 4 –  $ZnO:Pt$ ) від додаткового парціального тиску кисню в повітрі

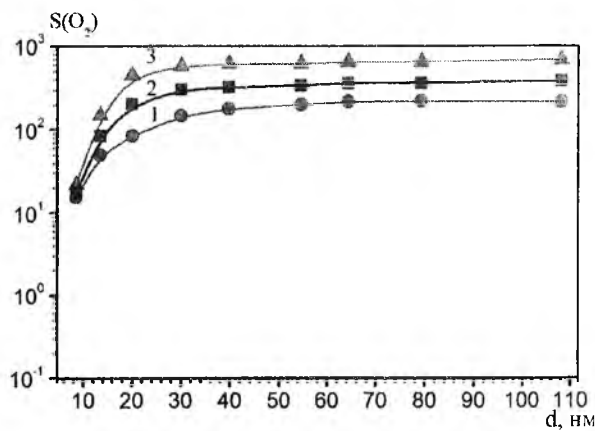


Рис. 29. Залежність величини сенсорного сигналу  $S(O_2)$  нанопорошкового  $ZnO$  (вихідного (1), легованого  $Al$  (3 ат%) (2) та лазерно відпаленого (3) ( $E_l=0,22$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau=10$  нс)) від розміру наногранул ( $d$ )

Побудована принципіальна схема напівпровідникового хімічного сенсора, що ґрунтується на ефекті трансформації ступеня адсорбції в люмінесцентний сигнал, характер якого відповідає кількості та роду газових частинок адсорбованих з навколишнього середовища. Головною особливістю запропонованої нами сенсорної системи є реєстрація фотолюмінесцентного спектру свічення матеріалу з адсорбованими на ньому газовими частинками, де створені комплекси електронних енергетичних рівнів адсорбента з адсорбованими частинками дають змогу виявляти і ідентифікувати адсорбовані атоми. Пропонується використання мультисенсорної системи, що має набір адсорбентів  $ZnO$  і  $TiO_2$  різної модифікації, які характеризуються відмінною чутливістю по відношенню до роду частинок газу. Одночасне вимірювання сигналів всіх датчиків і цифрова обробка інформації може дати змогу визначити концентрації і рід одночасно багатьох газових частинок.

## Висновки

1. Методом Монте-Карло проведено математичне моделювання процесів конденсації і росту тонких шарів  $GaN$  осаджених лазерною абляцією та встановлені залежності швидкості росту шарів зі

зміною температури конденсації та густин потоків конденсованих атомів. Розрахована оптимальна температура конденсації шарів, що становить 650-750°C для співвідношень густин потоків падаючих атомів  $I_{Ga}/I_N \sim 1,1$ .

2. У межах теорії функціонала густини проведено теоретичні дослідження параметрів енергетичного спектра малих кластерів  $(ZnO)_n$  ( $n=2-12$ ) та встановлені умови їх енергетичної стабільності. Із зростанням розміру кластера довжина зв'язку  $Zn-O$  зменшується, а енергія зв'язку в кластері і величина енергетичної щільності зростають. Серед кластерів  $(ZnO)_{12}$  легованих атомами перехідних металів найбільш стабільними є кластери зі заміщенням атома  $Zn$  атомами  $Mn$ ,  $Cu$  і  $Co$ , а ширина забороненої зони у електронному спектрі домішкових кластерів зменшується.

3. Розроблені і реалізовані нові методи керування компонентним і енергетичним станами в лазерному факелі, що визначають властивості конденсованих шарів. Встановлено, що велика енергія іонів і збуджених атомів, що сягає 100 еВ може стимулювати утворення точкових дефектів в конденсованому шарі. Однак, накладання магнітного поля ( $B \sim 0,1$  Тл) в околі мішені паралельно її поверхні сприяє суттєвому зменшенню кінетичної енергії конденсованих атомів при збереженні і навіть підвищенні їх хімічної активності.

4. Створені нові підходи до синтезу епітаксійних тонких окисних і нітридних шарів методами лазерної імпульсної реактивної технології в умовах КЗО з електромагнітною системою та можливістю керування компонентним та енергетичним спектром іонів паро-плазмового факелу, що забезпечує контрольований ріст, високу чистоту, кристалічну досконалість і заданий хімічний склад. Створені монокристалічні епітаксійні тонкі шари окисних та нітридних матеріалів, що володіють яскравою люмінесценцією в голубій, зеленій та червоній областях спектру.

5. Встановлено, що конденсовані шари  $AlN$ ,  $AlN:Mn$  на підкладці  $Al_2O_3$  перебували у напружено – деформованому стані стиску. З ростом температури конденсації й зменшенням товщини плівки механічні напруження в системі  $AlN-Al_2O_3$  зростають. Додаткова лазерна обробка конденсованих плівок лазерними імпульсами допорогової густини енергії з боку підкладки  $Al_2O_3$  сприяє частковому зменшенню (майже на порядок) рівня механічних напружень у системі плівка – підкладка.

6. Проведені теоретичні розрахунки і експериментальні дослідження лазерного імпульсного ( $\tau=10-50$  нс) нагріву, кристалізації і відпалу як аморфних, так і кристалічних металоокисних та нітридних шарів. Одержані просторово-часові конфігурації температурних полів, що формуються при цьому для  $ZnO$  і  $GaN$  в залежності від густини енергії лазерного випромінювання при заданому тиску кисню в реакційній камері. Встановлена залежність порогової енергії лазерного відпалу від товщини плівки, значення енергій яких добре узгоджуються з теоретично розрахованими для  $h \geq 0,3$  мкм. В залежності від густини енергії лазерного імпульсу, для заданого тиску азоту в КЗО ( $P_{N_2} = 6,5 \cdot 10^5$  Па), можна змінювати в певних межах спектр випромінювання шарів  $GaN:Cr$  та величину яскравості їх катодолюмінісценції, яка досягає максимуму при  $E=0,6-0,8$  Дж/см<sup>2</sup> ( $h=0,5-1,0$  мкм).

7. Запропоновано спосіб одержання складних окисних нанопорошкових матеріалів  $TiO_2$  і  $ZnO$  та бар'єрних структур на їх основі типу «ядро-оболонка» методом імпульсного лазерного реактивного випаровування металічних мішеней ( $Ti$ ,  $Zn$ ). Метод дає змогу ефективно продукувати нанопорошки із середньгеометричним діаметром до 5-10 нм і питомою поверхнею більше 80-190 м<sup>2</sup>/г при продуктивності до 30-50 г/год.

8. Розкрито механізм формування нанопорошкового  $ZnO$ , одержаного з допомогою імпульсної лазерної реактивної технології ( $\lambda_l=1,06$  мкм,  $\tau_l=(0,12-500) \cdot 10^{-6}$  с), що ґрунтується на нерівноважних термодифузійних процесах коагуляції та окиснення як на мішені, так і в проміжку мішень-циклон. Одержані якісні і кількісні характеристики дисперсного і хімічного складів та структурні параметри сформованих нанопорошкових  $ZnO$  і  $TiO_2$  в залежності від енергії випаровуючого лазерного імпульсу, його тривалості, тиску хімічно-активного газу в реакційній камері та геометрії лазерної абляції.

9. Запропоновано люмінесцентний спосіб детектування, розпізнавання та оцінки концентрації газу в аналізованому середовищі, де з метою підвищення швидкодії, селективності та чутливості пропонується аналізувати люмінесцентне свічення, спектральні характеристики якого визначаються заданим поверхневим електронним станом наногранул та хімічним складом аналізованого газу.

10. Вивчено вплив адсорбції молекулярних газів  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  і  $CO_2$  на зміну інтенсивності фотолюмінесценції нанопорошкового  $ZnO$  і  $TiO_2$  та встановлені особливості свічення нанопорошкового  $ZnO$  ( $d \sim 40 \div 60$  нм) в т.ч. легованого домішками  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $Mn$ ,  $Al$ ,  $Ti$ ,  $Cr$ ,  $V$  ( $\sim 1-2$  ат.%). Для вихідного  $ZnO$  при кімнатній температурі спостерігалася інтенсивна ультрафіолетова ( $\lambda_{max}=385$

нм) та жовто-оранжева люмінесценції ( $\lambda_{\text{max}}=605$  нм) або випромінювання в зеленій області спектру ( $\lambda_{\text{max}}=515$  нм), що визначається власнодефектною структурою одержаних матеріалів.

11. Встановлено фізико-хімічні закономірностей адсорбційних процесів на поверхні нанопорошкових  $TiO_2$  і  $ZnO$  та структур на їх основі. Виявлено високу чутливість і швидкодію сформованих абсорбційних поверхневих станів для створених структур «ядро-оболонка» в нанопорошковому  $ZnO$  в газовому середовищі та вивчені особливості спектрів їх люмінесцентного свічення. Виявлені закономірності зміни поверхневих електронних станів при конденсації газів ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) на нанопорошках  $ZnO$  і  $TiO_2$ . Вивчені каталітичні процеси на поверхні наногранул  $ZnO$  при поверхневому легуванні домішками благородних металів ( $Ag$ ,  $Au$ ,  $Pt$ ) та встановлено, при цьому, ріст сенсорної чутливості до газів.

12. Досліджені спектри дифузного відбивання нанопорошків  $TiO_2$  (рутил),  $V_2O_5$  та нанокомпозитів  $TiO_2/Cr_2O_3$ ,  $TiO_2/MnO_2$ ,  $TiO_2/V_2O_5$  у спектральному діапазоні 400-750 нм при кімнатній температурі, де спостерігається додаткове поглинання в червоній області лазерно-оброблених нанопорошків  $TiO_2$ , що пов'язується з формуванням додаткових власнодефектних електронних рівнів в матеріалі. У легованих  $TiO_2$  спостерігався «синій» зсув краю інтенсивного оптичного поглинання, поява смуг додаткового поглинання у домішковій області та просвітлення у нанокомпозиті  $TiO_2/MnO_2$  в ділянці спектра 400-460 нм. На основі одержаних даних оцінені ширини заборонених зон, концентрації носіїв заряду та тип провідності нанопорошків  $TiO_2$  та композитів на їх основі.

13. Встановлено часові і енергетичні параметри лазерної модифікації нанодисперсного  $TiO_2$  при яких зміна параметрів ґратки призводить до збільшення ступеня «гостьового» навантаження у порівнянні з неопроміненими зразками. Синхронне зростання сталих ґратки тетрагональної комірки пов'язується з релаксацією залишкових напруг, які утворені внаслідок швидкого остигання частинок при лазерному синтезі.

14. Шляхом лазерно-стимульованої інтеркаляції домішок, одержано шаруваті монокристали  $GaSe$ ,  $InSe$  з втіленими  $Mn$ ,  $Ni$  та  $Cr$  і встановлено, що в таких структурах реалізується гігантський магнеторезистивний ефект, величина і знак якого залежать від концентрації втіленого «гостьового» компоненту. Механізм виявленого ефекту пов'язується зі змінами топології станів інтеркаляту в околі рівня Фермі під дією магнітного поля.

15. Досліджено перерозподіл домішок в нанопоруватому вуглеці, зумовлений лазерним опроміненням та встановлено формування при цьому періодично легованих структур. Лазерна обробка активованого вуглецю, легованого  $Er$ ,  $Mn$  і  $Cr$ , істотно впливає на просторовий перерозподіл втілених атомів металів, їх енергетичні і зарядові стани та питому провідність, а, відповідно, і на параметри суперконденсаторів, сформованих на їх основі.

1. Kotlyarchuk V.K. Pulsed Laser Deposition of Phosphor Nitride Thin Films / Kotlyarchuk V.K., Popovych D.I. // Proceedings SPIE. -2000. -4148. -P.247-251.
2. Бобицький Я.В. Дослідження процесів конденсації тонких шарів оксидних люмінофорних матеріалів з лазерної плазми / Бобицький Я.В., Котлярчук Б.К., Попович Д.І., Савчук В.К. // Вісник НУ "Львівська політехніка", сер.Електроніка. -2000 -№401. -С.3-8.
3. Kotlyarchuk V.K. Fabrication of nitride thin films from laser plasma / Kotlyarchuk V.K., Popovych D.I., Serednytski A.S. // Proceedings SPIE. – 2003. – V. 5116. -P. 829-835.
4. Kotlyarchuk V.K. Study of formation processes of thin nitride materials layers from laser plasma / Kotlyarchuk V.K., Popovich D.I., Savchuk V.K., Serednytski A.S. // Functional materials. – 2003. – V.10, №2, – P.339-344.
5. Бовгира О.В. Вивчення структурних та електронних властивостей кластерів  $ZnO$  методом теорії функціонала густини / Бовгира О.В., Бовгира Р.В., Коваленко М.В., Попович Д.І., Середницький А.С. // Журнал нано-та електронної фізики. –2013. – Т.5, №1. – С.01027(6сс).
6. Покладок Н.Т. Структура и физические свойства селенида галлия, лазерно интеркалированного никелем. / Покладок Н.Т., Григорчак И.И., Лукиянец Б.А., Попович Д.И. // Физика твердого тела. -2007. -49, В4. - С.681-684.
7. Беркешук М.В. Перераспределение примесей в активированном углероде, обусловленное лазерным воздействием / Беркешук М.В., Будзуляк И.М., Соловко Я.Т., Попович Д.И. // Электрохимическая энергетика. -2006, -6, №2. -С.92-96.
8. Жировецький В.М. Модифікація структури та фотолюмінесценції нанопорошків  $ZnO$  з допомогою лазерної ударно-хвильової обробки / Жировецький В.М., Ковалюк Б.П., Мочарський В.С., Нікіфоров Ю.М., Онісімчук В.В., Попович Д.І., Середницький А.С. // Фізика і хімія твердого тіла. –2012. – Т.13, №4. – С. 947-952.

9. Kovalyuk B. Modification of structure and luminescence of ZnO nanopowder by the laser shock-wave treatment / Kovalyuk B., Mocharskyi V., Nikiforov Yu., Onisimchuk V., Popovych D., Serednytski A., Zhyrovetsky V. // Physica Status Solidi (c). -2013. -10. – P.1288-1291.
10. Shevchuk V.N. Structure features and paramagnetic centres in oxide nanopowders / Shevchuk V.N., Popovych D.I., Usatenko Yu.N. et al. // Functional Materials. -2009. -16, №4. P.448-455.
11. Шевчук В.Н. Спектри дифузного відбивання нанопорошків  $TiO_2$  та  $V_2O_5$ . / Шевчук В.Н., Попович Д.І., Белюх В.М., Усатенко Ю.М. // Фізичний збірник НТШ. -2011. -8. С.403-415.
12. Шевчук В.Н. Особливості спектрів дифузного відбивання нанопорошків  $TiO_2$  легованих 3-d металами / Шевчук В.Н., Попович Д.І., Белюх В.М., Усатенко Ю.М. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. - 2013. -Т11, №1. -С. 99-108.

**Остафійчук Богдан Костянтинович** – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Попович Дмитро Іванович** – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Інституту прикладних проблем механіки і математики імені Я. Підстригача НАН України.

#### **Рецензент**

**Будзуляк І.М.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

**Коцюбинський В.О., Миронюк І.Ф., Челядин В.Л., Остафійчук Б.К.,  
Мокляк В.В., Груб'як А.Б.**

## **СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІДРАТОВАНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Досліджено структуру та електрохімічні властивості гідратованого діоксиду титану, синтезованого контрольованим гідролізом тетрахлориду титану водним розчином хлористоводневої кислоти. При використанні отриманого ультрадисперсного анатазу в якості основи катодної композиції для модельних літєвих джерел струму (електроліт – 1М розчин  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні) досягнуто значення питомої електричної ємності  $640 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ . Виявлено, що при розряді модельних джерел струму в приповерхневій області катодного матеріалу окрім інтеркаляційного впровадження іонів літію протікає ряд електрохімічних реакцій, результатом яких є утворення літійвмісних фаз. Зафіксовано стабільний характер зміни величини коефіцієнта дифузії іонів літію в катодному матеріалі в процесі розряду. Зменшення значень коефіцієнту дифузії з ростом величини питомої поверхні матеріалу при однаковій ступені гідратованості передбачає домінування при струмоутворенні процесів іонного обміну та фазоутворення.

**Ключові слова:** гідратований діоксид титану, анатаз, електрохімічна інтеркаляція, коефіцієнт дифузії.

**V.O. Kotsyubynsky, I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, B.K. Ostafiychuk,  
V.V. Moklyak, A.B. Grub'yak**

## **SYNTHESIS, STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF HYDRATED TITANIUM DIOXIDE**

The structure and electrochemical properties of hydrated titanium dioxide synthesized by the controlled hydrolysis of titanium tetrachloride by hydrochloric acid were investigated by complex of physical methods. Using obtained ultradispersed anatase as the base of cathode composition of model lithium power source (electrolyte – 1M of  $\text{LiBF}_4$  in  $\gamma$ -butyrolactone) the value of the specific capacity about  $640 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  was reached. Experimental results are caused by the complex character of electrochemical reactions that took place in the superficial layers of hydrated titania nanoparticles and contain as intercalation processes of lithium ions as lithium-containing phases formation. The decreasing of diffusion coefficient values (from  $10^{-9} - 10^{-11}$  to  $10^{-14} - 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) with the increasing of material specific surface values at the conditions of the same hydration degree is the evidence of ion exchanging and lithium-containing phases formation in the processes of current generation.

**Keywords:** hydrated titania, anatase, electrochemical intercalation, diffusion coefficient.

### **Вступ**

Пошук шляхів підвищення енергоємності літєвих джерел струму (ЛДС), робота яких ґрунтується на інтеркаляційному механізмі, сьогодні здійснюється в напрямку розробки функціональних електродних наноматеріалів, що дозволяє ефективно використовувати як поверхневі, так і об'ємні позиції локалізації іонів  $\text{Li}^+$ . Водночас важливою умовою є застосування дешевих та безпечних електродних матеріалів. При цьому на перший план виходять комплексні дослідження перебігу струмотворчих реакцій в електрохімічній системі та вивчення взаємного впливу всіх її чинників.

Для ефективного застосування нанодисперсного діоксиду титану в якості основи електродного матеріалу ЛДС необхідним є вивчення впливу умов синтезу, морфологічних особливостей та стану поверхні матеріалу на його електрохімічні властивості.

### **I. СИНТЕЗ ГІДРАТОВАНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ ТА МЕТОДИ ЙОГО ДОСЛІДЖЕННЯ**

Дослідні зразки гідратованого діоксиду титану синтезували рідкофазним золь-гель методом. В охолодженій до температури  $(0 \div -5)^\circ\text{C}$  водний розчин хлористоводневої кислоти густиною  $1,18 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  малими порціями при неперервному перемішуванні вводили  $\text{TiCl}_4$ . Температура

реакційного середовища при цьому не перевищувала (15÷30) °С. Масове співвідношення між реагентами  $\text{TiCl}_4 / \text{H}_2\text{O}$  становило 1,4 : 1,0. Після завершення реакційного процесу густина середовища при температурі 20 °С була рівною 1,515 г·см<sup>-3</sup>. В результаті реакції гідролізу отримувалася розчин безхлорного  $[\text{Ti}(\text{OH})_2 (\text{OH})_4]^{2+}$ . Конденсаційний процес стимулювався введенням водних розчинів  $\text{NaHCO}_3$  або  $\text{NaOH}$  до досягнення заданого значення рН реакційного середовища, після чого золь витримувався протягом 3 год при 60-70 °С. Умови синтезу серій дослідних зразків наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Умови синтезу гідратованих форм $\text{TiO}_2$			
№ серії зразків	Коагулянт	рН середовища	Температура середовища, °С
1	$\text{NaHCO}_3$	2,8	40
2	$\text{NaHCO}_3$	6,8	60
3	$\text{NaOH}$	7,2	60

Після коагуляції та осадження твердої фази суспензію наночастинок Після коагуляції та осадження твердої фази суспензію наночастинок промивали дистильованою водою до відсутності іонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$ . Тип коагулянта, температура та значення водневого показника реакційного середовища визначатимуть фазовий склад та ступінь гідратованості отриманого матеріалу. Його питому поверхню і морфологію частинок [1].

Дослідження структурних, морфологічних та електрохімічних властивостей отриманих наноматеріалів здійснювали методами дериватографічного аналізу (термічний аналізатор Netzsch Jupiter STA-449-F3), оптичної спектроскопії інфрачервоного діапазону (фур'є-спектрометр Thermo Nicolet), рентгеноструктурного аналізу (дифрактометр ДРОН-4-0.7,  $\text{CuK}\alpha$ -анод, схема фокусування Брега-Брентано), хронопотенціометрії, імпедансної спектроскопії (амплітудно-частотний аналізатор Autolab PGSTAT 30-FRA 4.9.005) та трансмісійної електронної мікроскопії (JSM 2100F з приставкою для енергодисперсійної спектроскопії JED-2300F).

## II. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для зразків отриманих при різних умовах синтезу досліджувався вплив умов температурних режимів висушування та прожарювання на фазовий стан та морфологічні характеристики діоксиду титану.

У випадку серії №1 отриманий при осадженні ксерогель висушувався на повітрі при температурах 30, 80 та 150 °С. Виявлено, що матеріал після висушування при температурі 30 °С є рентгеноаморфним, тоді як в зразках, прожарених при температурах 80 та 150 °С наявні мотиви анатазної фази діоксиду титану (рис. 1).

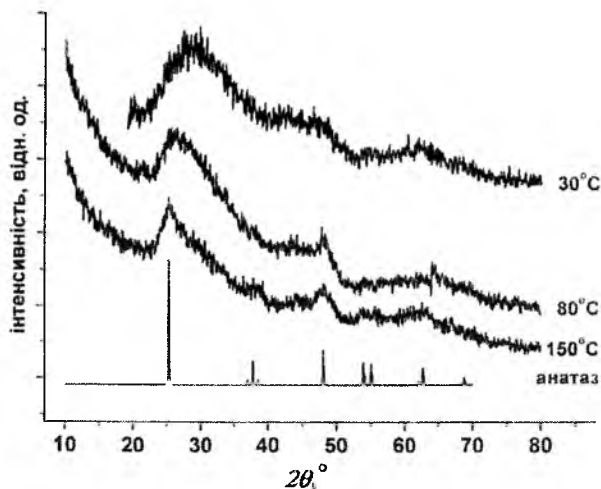


Рис. 1. Дифрактограми зразків серії №1 після сушіння протягом 2 год при температурах 30, 80 та 150 °С (для порівняння подано еталонну дифрактограму анатазу ICSD #92363)

При дериватографічних дослідженнях виявлено, що всі матеріали цієї серії характеризуються втратою маси при нагріві до температури 300-400 °С, що свідчить про наявність зв'язаних молекул H<sub>2</sub>O та хемосорбованих гідроксилів (рис. 2). Цьому сприяє розвинена питома поверхня зразків, яка для матеріалу, висушеного при температурі 80 °С, становить 184 м<sup>2</sup> · г<sup>-1</sup>.

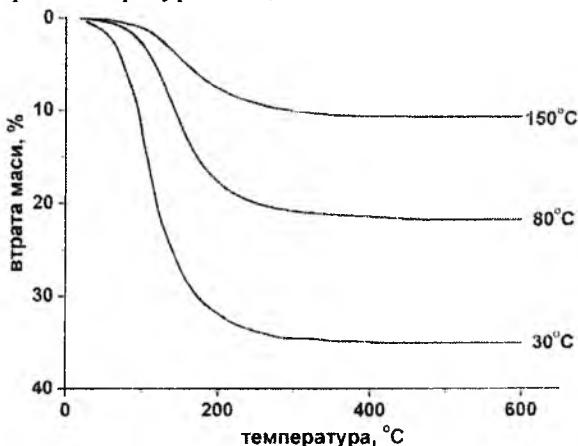


Рис. 2. Результати термогравіметричного аналізу зразків системи №1 після сушіння при температурах 30, 80 та 150 °С

Результати узагальнення даних дериватографічного аналізу зразків серії №1 представлено у таблиці 2. Виявлено, що для матеріалу, просушеного при температурі 80 °С, вміст води становить 1,25 моль на формульну одиницю діоксиду титану.

Таблиця 2

Фізичні характеристики зразків серії №1

Температура висушування матеріалу, °С	Втрата води, мас.%	Число <i>n</i> молекул води на формульну одиницю TiO <sub>2</sub>
30	35,3	2,42
80	21,9	1,25
150	10,7	0,53

Рентгеноструктурні дослідження зразків серії №1 висушених при 80 °С після відпалу при температурі 200, 400, 600 °С впродовж 2 год дозволяють більш детально з'ясувати особливості фазових трансформацій матеріалу (рис. 3). Кристалізація рентгеноаморфного анатазу завершується за температури 400 °С, що відповідає даним дериватографічного аналізу (рис. 2). Ріст температури відпалу викликає збільшення усереднених розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) анатазної фази від 3-5 нм до 10 нм. Після відпалу наноматеріалу при температурі 600 °С з'являються зародки фази брукіту.

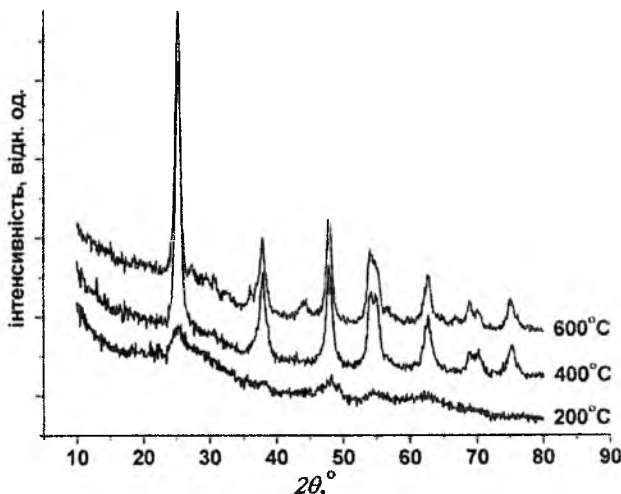


Рис. 3. Дифрактограми зразків серії №1 висушених на повітрі при температурі 80 °С та прожарених при температурах 200, 400, 600 °С впродовж 2 годин



Дегідратація та кристалізація матеріалів серії №1 знаходить відображення і на спектрах поглинання інфрачервоного діапазону (рис. 4).

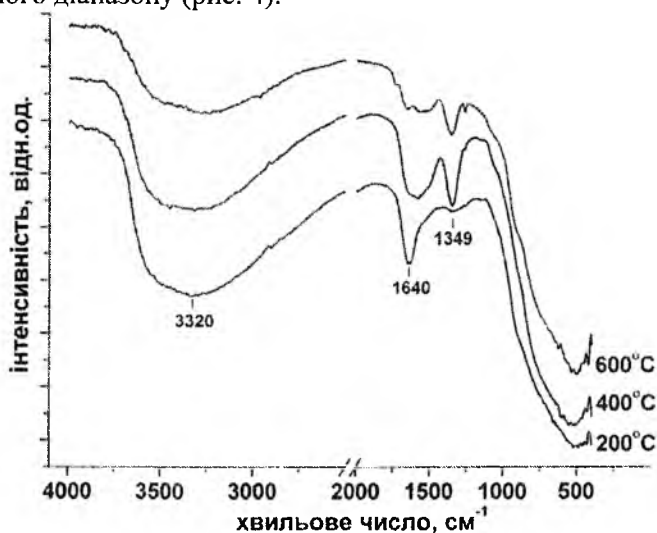


Рис. 4. ІЧ спектри зразків серії №1 висушених на повітрі при температурі 80°C та відпалених при температурі 200, 400, 600°C протягом 2 годин

Збільшення температури відпалу викликає зсув, зниження інтенсивності та зникнення адсорбційної смуги з максимумом при 1640  $\text{cm}^{-1}$ , що свідчить про повне усунення після термообробки при температурі 600°C сорбованих недисоційованих молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Водночас зменшується інтенсивність широких смуг з максимумом в околі 3320-3220  $\text{cm}^{-1}$ , які характерні для ІЧ спектрів оксидів з розвиненою поверхнею і є свідченням хемосорбованих на поверхні частинок гідроксильних груп [2]. Адсорбційні смуги з максимумами при 1349, 1354 та 1563  $\text{cm}^{-1}$  на спектрах зразків, відпалених при температурах 400 та 600°C згідно [3] можна поставити у відповідність коливним модам зв'язку С-О для карбоксильних груп бідентатно або монодентатно хемосорбованих на поверхні  $\text{TiO}_2$ . Широкий пік з максимумом при 528  $\text{cm}^{-1}$  об'єднує характеристичні для анатазу моди при 144, 398, 518 і 639  $\text{cm}^{-1}$  [4].

При синтезі зразків серії №2, як і серії №1, в якості коагулянта також був застосований розчин  $\text{NaHCO}_3$ , проте сам процес відбувався при порівняно вищій температурі (до 60 °C) з досягненням значення реакційного середовища  $\text{pH}=6,8$ . Виявлено, що отриманий гель, висушений при температурі 80°C володіє структурними мотивами анатазу (рис. 5).

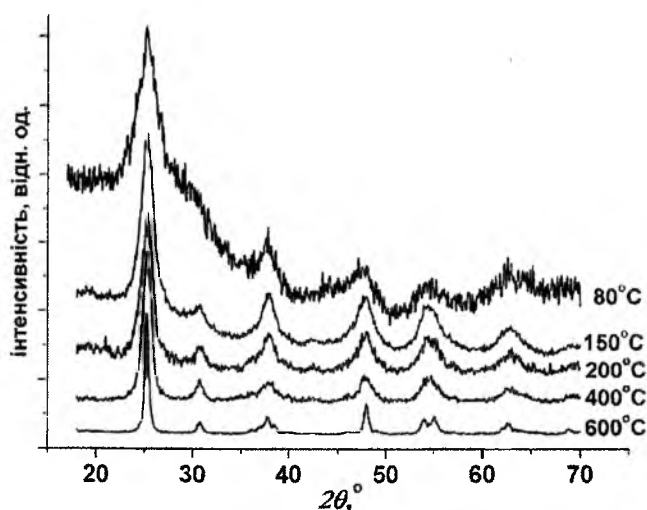


Рис. 5. Дифрактограми зразків серії №2, отриманих прожарюванням гелю при температурах 80, 150, 200, 400, 600°C протягом 2 годин

Після прожарювання порошкового наноматеріалу при температурі 150°C було отримано ультрадисперсний діоксид титану – суміш фаз анатазу та брукіту з відносним вмістом відповідно

77,2±3,8 та 22,8±1,5 об.%. Для фази анатаз даного матеріалу ОКР має еліпсоїдоподібну форму з усередненими розмірами 5x3 нм. Розмір ОКР для фази брукіту становить 3 нм, причому їх форма близька до сферичної. Виявлено, що двофазний стан системи анатаз / брукіт зберігається до температури відпалу 600 °С, при незначній зміні співвідношення вмісту фаз. З ростом температури відпалу наноматеріалу спостерігається близький до лінійного ріст розмірів ОКР для фази анатазу, який після термообробки при температурі 600 °С становить близько 20 нм вздовж осі еліпсоїда.

Дериватографічні дослідження матеріалу, отриманого просушуванням гелю при температурі 150 °С, виявили стабільний характер дегідратації (рис. 6). Перший етап, при якому швидкість дегідратації максимальна, а втрата маси становить близько 5%, закінчується при температурі близько 130 °С і відповідає усуненню фізично адсорбованої води. Другий етап триває до температури 400 °С і супроводжується усуненням хемосорбованих гідроксильних груп [5]; втрата маси при цьому становить близько 4%. Останній етап (400-600 °С) відповідає усуненню з матеріалу карбонатів, сформованих в процесі синтезу при розкладі  $\text{NaHCO}_3$ . Склад наноматеріалу зразків серії №2 після відпалу при температурі 150 °С –  $\text{TiO}_2(0,5\text{H}_2\text{O})$ .

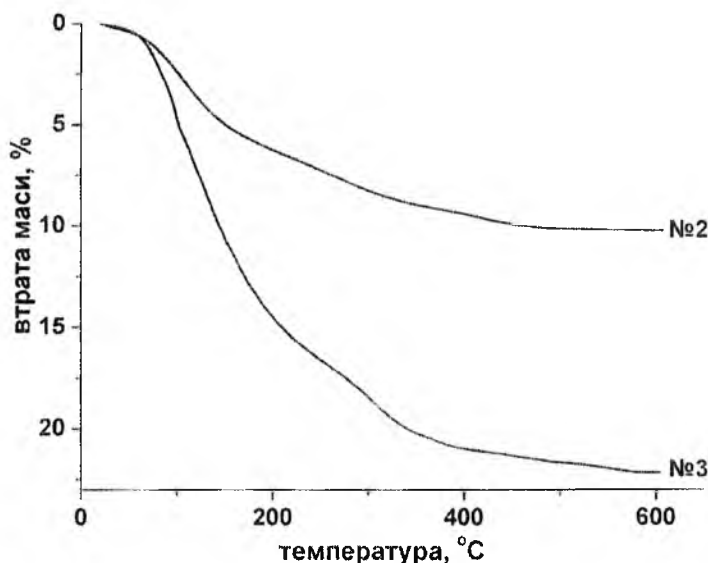


Рис.6. Результати термогравіметричного аналізу зразків серії №2 та №3

В ІЧ спектрах зразків цієї серії також присутній інтенсивний пік при  $1360\text{ см}^{-1}$ , який відповідає коливним модам  $\nu(\text{C-O})$  [6]. Для даної серії зразків характерною є наявність молекулярної води, про що свідчить широка область поглинання в околі  $3200\text{-}3400\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає модам коливань  $\nu(\text{H-O})$  [7]. Окрім того наявні структурно зв'язані  $\text{OH}^-$  - групи, що проявляється появою піку з максимумом при  $1628\text{ см}^{-1}$  [8].

Принциповою відмінністю серії №3 є застосування в якості коагулянта водного розчину  $\text{NaOH}$  при досягненні значень рН реакційного середовища близьких до випадку синтезу зразків серії №2. Втрата маси для попередньо просушених при температурі 80 °С зразків даної серії становить близько 22 % (рис.6), що відповідає складу матеріалу  $\text{TiO}_2(1,25\text{H}_2\text{O})$ . Вихідний наноматеріал після сушіння при температурі 80 °С є рентгеноаморфним з структурними мотивами анатазу. Результати структурних досліджень вихідного та прожарених протягом 2 год при температурах 200, 300 та 600 °С зразків серії №3 показано на рис. 7. Для всіх температур відпалу інших кристалічних фаз, окрім анатазу, не виявлено. Питома поверхня зразка серії №3, висушеного при температурі 80 °С, становить  $240\text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Для ІЧ спектрів матеріалу  $\text{TiO}_2(1,25\text{H}_2\text{O})$ , отриманого прожарюванням гелю при температурі 80 °С, також характерними є широкі смуги поглинання в околі  $1630$  та  $3200\text{ см}^{-1}$ , які відповідають поглинанню коливними модами  $\text{OH}$  зв'язків для адсорбованих недисоційованих молекул  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\delta\text{-H}_2\text{O}$ ) та хемосорбованих структурних гідроксильних груп ( $\nu\text{-OH}$ ) відповідно (рис. 8).

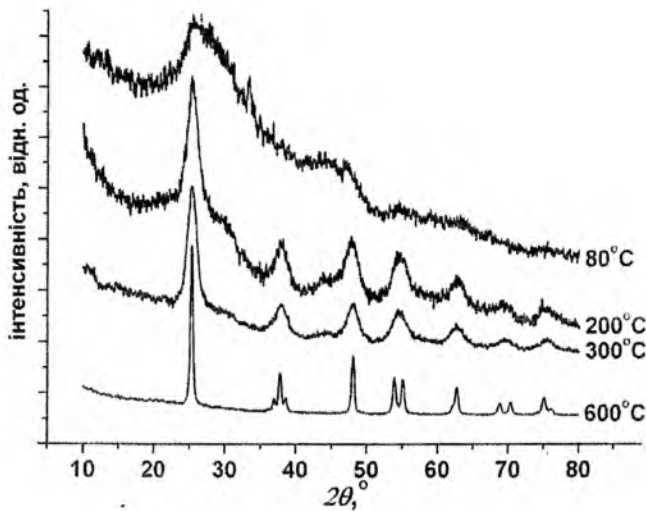


Рис. 7. Дифрактограми зразків серії № 3, отриманих термообробкою гелю при температурах 80, 200, 300 та 600°C протягом 2 годин

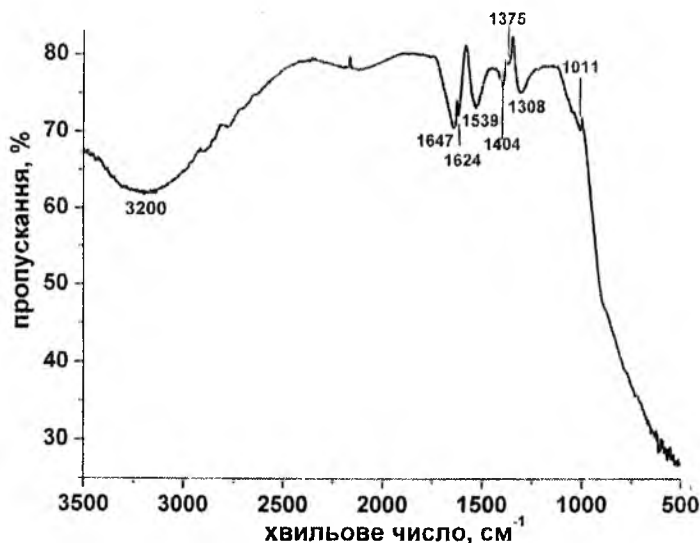


Рис. 8. ІЧ спектри зразка серії №3 загального хімічного складу  $\text{TiO}_2(1,25\text{H}_2\text{O})$

Чіткий пік з максимумом  $1624\text{ cm}^{-1}$  відповідає асиметричним коливним модам карбоксилатних груп, хемосорбованих на поверхні  $\text{TiO}_2$  [9]. Смугу з максимумом при  $1539\text{ cm}^{-1}$  можна співставити з резонансним поглинанням молекулами хемосорбованих монодентатних карбонатів [10].

Асиметричні та симетричні коливні моди зв'язку  $\text{COO}^-$  на ІЧ-спектрі фіксуються у вигляді смуг поглинання з максимумами при  $1520\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  та  $1404\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  [11]. Смуга з максимумом на  $1404\text{ cm}^{-1}$  спостерігається за наявності в матеріалів площинних зв'язків  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  [12]. Про наявність в досліджуваному матеріалі зв'язків  $\text{C-O}$  свідчить поява в спектрі смуги поглинання з максимумом при  $1308\text{ cm}^{-1}$  [13]. Смуга при  $1011\text{ cm}^{-1}$  може також бути пов'язана з присутністю в матеріалі карбонатних груп  $\text{C-O}$  [12]. Дегідратація проявляється на ІЧ-спектрах матеріалів цієї серії зменшенням інтенсивності широкої смуги поглинання в околі  $3800\text{--}2650\text{ cm}^{-1}$  і зміщенням її максимуму з  $3390$  (вихідний зразок) до  $3220\text{ cm}^{-1}$  (відпал при  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) та  $3160\text{ cm}^{-1}$  (відпал при температурі  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ). Водночас знижується інтенсивність смуги в околі  $1635\text{ cm}^{-1}$ , причому спостерігається її зміщення в довгохвильову область спектру.

Метою наступного етапу роботи була перевірка ефективності застосування гідратованих форм діоксиду титану  $\text{TiO}_2(n\text{-H}_2\text{O})$  в якості основи катодного матеріалу літєвих джерел струму (ЛДС).

Катоди ЛДС готувалися шляхом запресовування суміші синтезований наноматеріал (90 мас.%) / ацетиленова сажа (8 мас.%) / тефлон (2 мас.%) у струмозмінач (нікелеву сітку). У якості електроліту застосовувався 1М розчин  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні. Анодом служив металічний літій. Для детального дослідження перебігу процесів струмоутворюючих реакцій в електрохімічній системі

розряд комірки здійснювали у гальваностатичному режимі при густині струму  $C/250$ . Характеристиками процесу розряду є ступінь впровадження  $x$  (кількість молів іонів літію, перенесених через електроліт в перерахунку на формульну одиницю гідратованого діоксиду титану) та питома електрична ємність  $C$  ( $\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ ).

На розрядній кривій отриманій для ЛДС з катодом на основі зразків наноматеріалу серії №1, отриманого шляхом термообробки ксерогелю при температурі  $80^\circ\text{C}$ , якісно простежуються три етапи процесу розрядки джерела –  $0 < x < 0,6$ ;  $0,65 < x < 2,0$  та  $x > 2,0$  (рис. 9).

Для вивчення кінетичних характеристик процесу розряду макети літійових джерел струму досліджувалися методом спектроскопії електродного імпедансу. Годографи імпедансу в координатах Найквіста  $Z' - Z''$  ( $Z' = \text{Re}Z$  і  $Z'' = \text{Im}Z$ ) отримувались для різних значень ступеня впровадження  $x$ . Зафіксована на розрядній кривій етапність простежується і на отриманих діаграмах Найквіста (рис. 10).

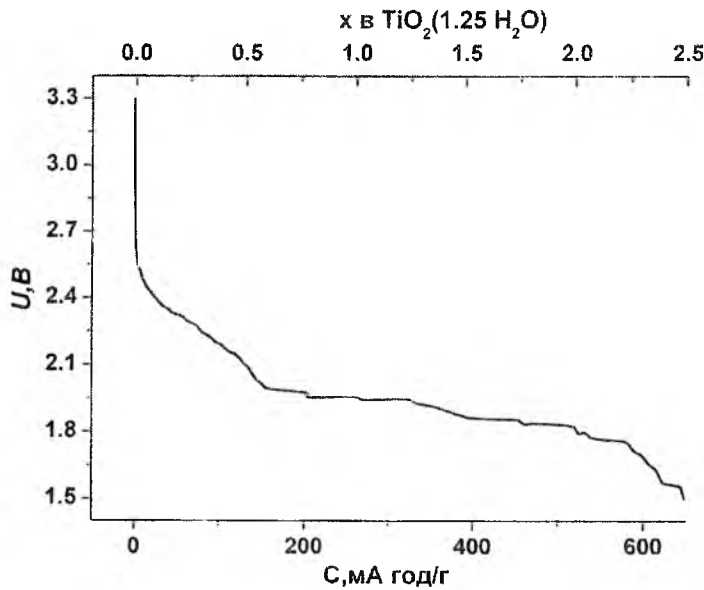


Рис. 9. Розрядна крива модельного ЛДС з катодом на основі  $\text{TiO}_2(1,25\text{-H}_2\text{O})$

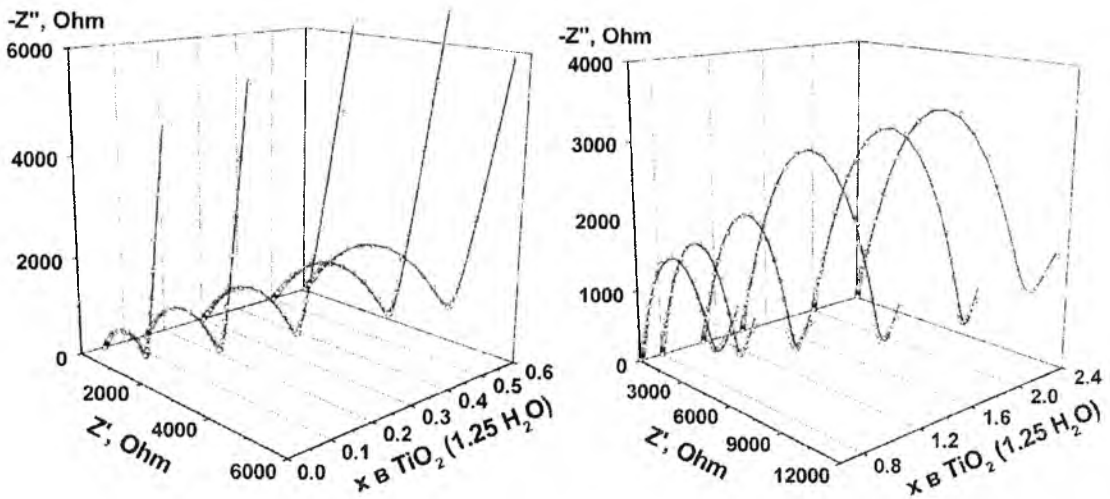


Рис. 10. Діаграми Найквіста для модельних ЛДС з катодами на основі  $\text{TiO}_2(1,25\text{-H}_2\text{O})$  для різних значень, ступеня впровадження  $x$ ; точки – експеримент, лінія – результат моделювання

Оптимальні результати при фітингу експериментальних кривих Найквіста були отримані при застосуванні еквівалентної схеми (ЕЕС), базованої на моделі Войта [14], яка описує іонну провідність твердотільних систем за умови негомогенності їх електричних властивостей (рис. 11). Вибір типу ЕЕС відповідає даним [15], де схеми такого типу пропонуються для моделювання процесу утворення на електродах ЛДС додаткового шару з продуктів електрохімічних реакції між складовими електродів та

електроліту. Загальний вигляд ЕЕС не модифікується для всього процесу, проте змінюється фізичний зміст її складових компонент.

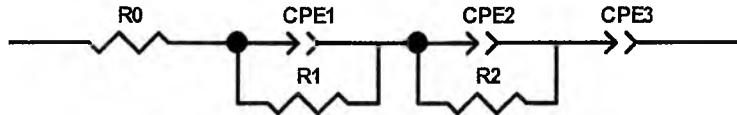


Рис. 11. ЕЕС використана для апроксимації діаграм Найквіста, отриманих для макетів ЛДС з катодами на основі  $\text{TiO}_2(1,25 \cdot \text{H}_2\text{O})$  та  $\text{TiO}_2(0,5 \cdot \text{H}_2\text{O})$

На першому етапі ( $0 < x \leq 0,6$ ) процесу ЕЕС включає в себе послідовно з'єднані опір  $R_0$  (опір електроліту), ланку  $R_1$ - $CPE_1$  (моделює імпеданс дифузійного проникнення іонів літію через границю розділу частинка / електроліт та їх подальшої дифузії в частинці), ланку  $R_2$ - $CPE_2$  (моделює процес переходу іонів  $\text{Li}^+$  через подвійний електричний шар на границі розділу частинка / електроліт) та елемент постійної фази  $CPE_3$  (має зміст адсорбційної ємності) [16]. Стадійність процесу пов'язана з блокуванням поверхні катодного матеріалу шаром продуктів взаємодії іонів літію з компонентами електроліту. При  $x \geq 0,65$  іони літію перед проникненням в катодний матеріал сорбуються на поверхні шару, що складається з частинок фториду, карбонату та гідроксиду літію. Елемент  $CPE_1$  описуватиме в цьому випадку дифузійний рух  $\text{Li}^+$  в каналах і порах матеріалу, про що свідчить величина параметра  $CPE_1P$  (0,55-0,60). Відхилення значень  $CPE_1P$  від 0,5 пояснюється складністю морфології поверхні катодного матеріалу, а також розкидом первинних і вторинних (агломерати) частинок за розмірами. За цих умов  $CPE_1T$  має зміст коефіцієнта Варбурга для дифузійного імпедансу. Тип з'єднання «паралельно підключені опір і елемент Варбурга» відповідає напівнескінченній дифузії в сферичні частинки [17]. Елемент  $CPE_3$  на цьому етапі описує дифузію іонів  $\text{Li}^+$  у твердотільному шарі з іонним типом провідності.

Коефіцієнт дифузії  $\text{Li}^+$  в матеріалі для першого етапу процесу, розрахований за методикою [16], спадає з ростом ступеня впровадження, що пояснюється наростанням сил електростатичного відштовхування між інтеркальованими частинками літію (рис. 12). На початку другого етапу коефіцієнт дифузії  $D$  знову зростає, що відповідає початку формування частинок  $\text{LiF}$  та їх об'єднанню в суцільний шар. Спад величини  $D$  впродовж перебігу другого етапу процесу ( $0,65 < x < 2,0$ ) можна пов'язати з ростом товщини поверхневого шару. Зафіксоване збільшення коефіцієнту дифузії на фінальній стадії розряду ( $x > 2,0$ ) пояснюється активізацією процесів переносу заряду по границях зерен пасивуючої плівки.

Із зразків серії №2 для тестування в якості основи катоду ЛДС був вибраний нанорозмірний діоксид титану анатазної модифікації відпалений при температурі  $150^\circ\text{C}$ , склад якого згідно дериватографічних даних можна записати  $\text{TiO}_2(0,5 \cdot \text{H}_2\text{O})$ . Розрядна крива ЛДС з катодом на його основі представлена на рис. 13.

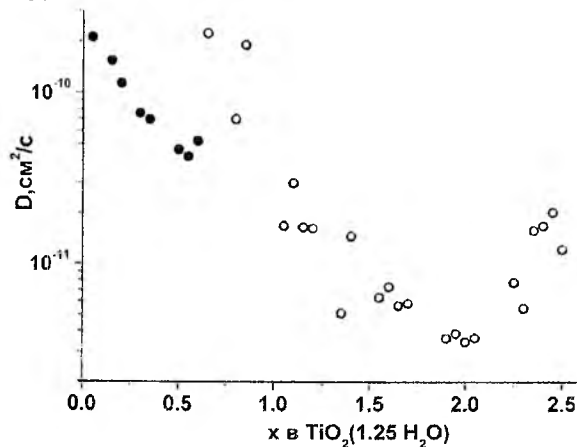


Рис. 12. Залежність коефіцієнту дифузії іонів літію в катодному матеріалі на основі  $\text{TiO}_2(1,25 \cdot \text{H}_2\text{O})$  від різних значень ступеня впровадження  $x$

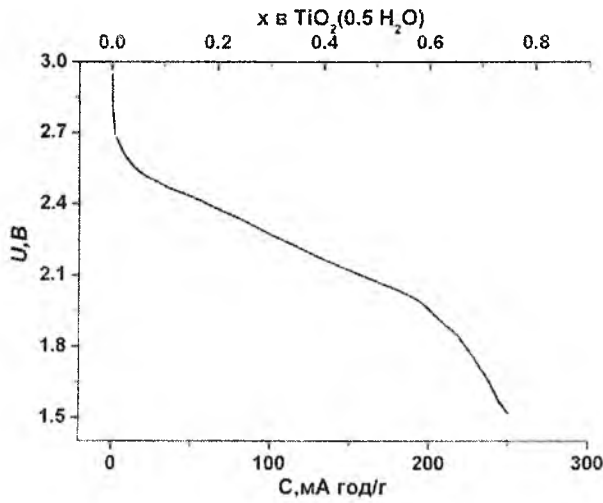


Рис. 13. Розрядна крива модельного ЛДС з катодом на основі нанорозмірних частинок  $\text{TiO}_2(0,5\text{-H}_2\text{O})$  анатазної модифікації

Для даного зразка хід годографів імпедансу змінюється при  $x = 0,45$ , набуваючи вигляду, характерного для другого етапу розряду ЛДС з катодом на основі зразка серії №1 (рис. 12). Проте, вже при  $x = 0,65$  діаграми Найквіста знову змінюються, залежність  $Z''(Z')$  монотонно спадає зі зменшенням частоти.

Отримані діаграми Найквіста до значень ступеня впровадження  $x=0,55$  описуються ЕЕС, наведеною на рис. 14, причому фізичний зміст компонент схеми зберігається. При значеннях ступеня впровадження  $0 < x \leq 0,35$  іони літію перед проникненням в матеріал сорбуються на поверхні частинок катодного матеріалу. За цих умов елемент  $CPE_3$  має зміст сорбційної ємності, в той час як  $CPE_1$  продовжує описувати дифузію літію в діоксиді титану, що логічно узгоджується з ростом опору стадії переносу заряду  $R_1$ . Вплив на хід діаграм Найквіста чинитиме процес формування на поверхні катодного матеріалу плівки продуктів реакцій взаємодією  $\text{Li}^+$  з продуктами розкладу електроліту. При значеннях  $0,35 < x \leq 0,5$  поверхня катодного матеріалу повністю блокується ними і  $CPE_3$  набуває змісту імпедансу Варбурга процесу дифузії іонів літію по границях зерен твердотілого шару з іонним типом провідності, який покриває катод. Для значень ступеня впровадження  $x \geq 0,65$  елемент  $CPE_3$  зникає, дифузійні процеси припиняються, струмоутворення відбувається тільки за рахунок перебігу на катоді електрохімічних реакцій формування літійвмісних фаз. Цей етап супроводжується появою нових границь розділу, що пояснює включення в склад ЕЕС додаткових R-C ланок.

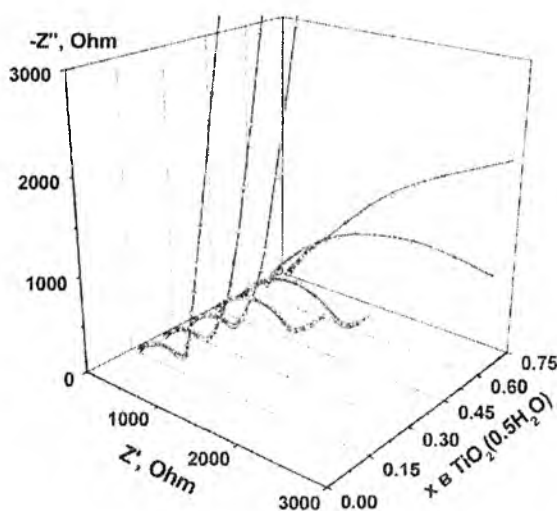


Рис. 14. Діаграми Найквіста для модельних ЛДС з катодами на основі  $\text{TiO}_2(0,5\text{-H}_2\text{O})$  для різних значень ступеня впровадження  $x$ : позначення крапка відображає експериментальні дані, лінія – дані моделювання

Виявлено, що для значень ступенів впровадження  $0 < x \leq 0,35$  спостерігається перебіг двох кінетичних процесів, що відповідають дифузійному перенесенню  $\text{Li}^+$  в об'ємі та по границях частинок  $\text{TiO}_2$  та, ймовірно, в частинках брукіту. Абсолютні значення коефіцієнту дифузії лежать в діапазоні  $10^{-9}$ - $10^{-11}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (рис. 15). Після блокування поверхні матеріалу пасивуючою плівкою інтеркаляція в діоксиді титану припиняється, а дифузія іонів літію продовжується в зернах  $\text{LiF}$ .

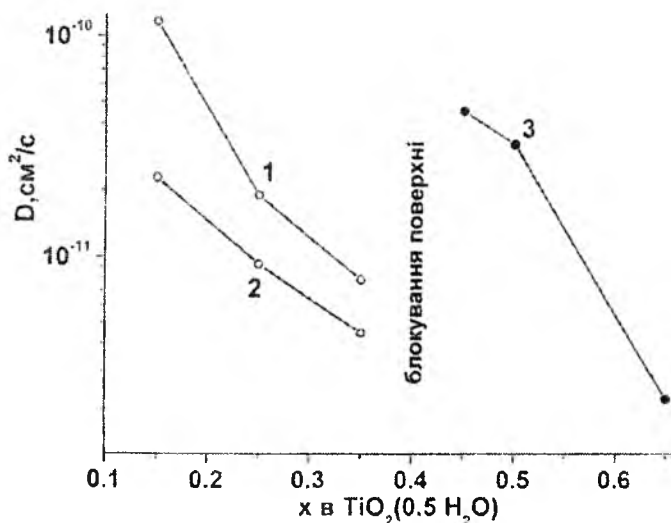


Рис. 15. Коефіцієнт дифузії іонів  $\text{Li}^+$  в катодному матеріалі на основі  $\text{TiO}_2(0,5\text{-H}_2\text{O})$  для різних значень ступеня впровадження  $x$

Розрядні криві, отримані для ЛДС на основі зразків серій №1 (рис. 9) та №3 (рис. 16) близькі по характеру зміни напруги відкритого кола з ростом ступеня впровадження. Для обох випадків при розряді макета ЛДС досягнуто близьких значень питомих ємностей. Зафіксована деяка відмінність у величинах напруги відкритого кола, при яких на розрядних кривих фіксується плато – 1,9 В та 2,2 В для ЛДС на основі зразків серій №1 та №3 відповідно.

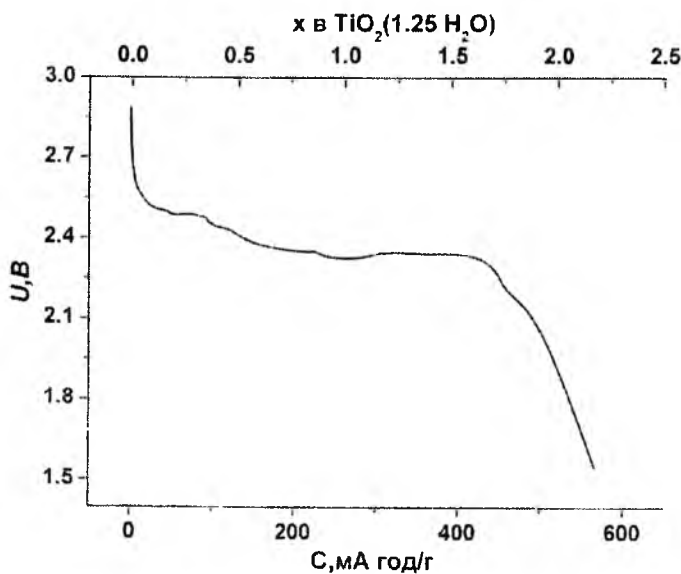


Рис. 16. Розрядна крива модельного ЛДС з катодом на основі  $\text{TiO}_2(1,25\text{-H}_2\text{O})$

Для ЛДС на основі зразка серії №3 також виявлено етапність зміни ходу годографів імпедансу, проте, порівняно з серією №1 зафіксовано ряд характерних відмінностей. В даному випадку ріст півкола в високочастотній області, що відповідає кінетичній складовій переносу заряду, припиняється вже при  $x = 0,4$ , після чого радіус півкола, пропорційний опорі стадії переносу заряду, зменшується (рис. 17).

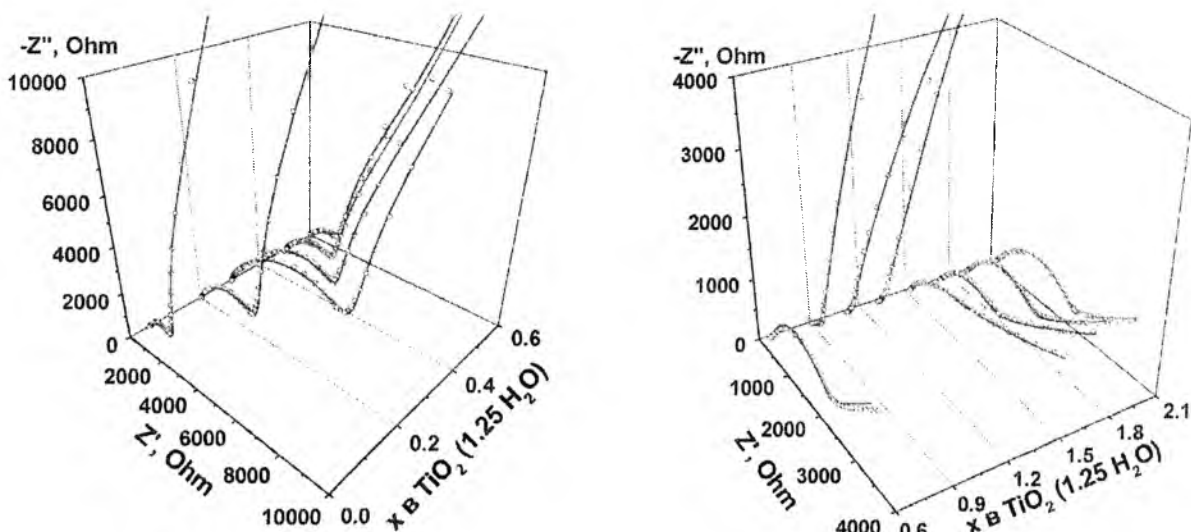


Рис. 17. Діаграми Найквіста для модельних ЛДС з катодами на основі  $\text{TiO}_2(1,25\cdot\text{H}_2\text{O})$  для різних значень ступеня впровадження  $x$ : позначення «точка» – експеримент, «лінія» – результат моделювання

Кутовий коефіцієнт нахилу прямолінійної ділянки в низькочастотній області зменшується до  $x = 0,4$  після чого змінюється мало, приймаючи в усіх випадках значення більші 1. Діапазон  $x=0,65-0,85$  можна вважати перехідною зоною, на розрядній кривій йому відповідає ділянка з сталою напругою відкритого кола. Для опису було застосовано ту ж ЕЕС, що і для попередніх випадків (рис. 11). До значень  $x \leq 1,3$  ланка  $CPE_2 - R_2$  включає ємність подвійного електричного шару на границі розділу катодний матеріал / електроліт та опір стадії переносу заряду, а елемент  $CPE_3$  має зміст сорбційної ємності. Для цього діапазону ступеней впровадження  $CPE_1$  має зміст імпедансу Варбурга, який описує як дифузію  $\text{Li}^+$  в  $\text{TiO}_2$  (до  $x = 0,6-0,7$ ) так і, частково, процес формування твердотільного іонопровідного шару на поверхні катоду. При  $x = 1,5-1,6$  складова адсорбційної ємності зникає, а  $CPE_3$  набуває змісту імпедансу Варбурга. Для  $x = 1,5-2,1$  поверхня повністю блокується, в системі фіксується існування тільки однієї границі розділу.

Одночасний перебіг декількох процесів в системі зумовлює труднощі у розділенні їх вкладів та визначенні кінетичних характеристик. Виявлено, що для всього досліджуваного діапазону низькочастотну частину ( $\omega \geq 0,25$  Гц) залежності  $ReZ(\omega^{-1/2})$  можна представити як суперпозицію двох лінійних ділянок, кутовий коефіцієнт нахилу яких чисельно рівний коефіцієнту Варбурга  $\sigma$  [18]. На залежності  $\sigma(x)$  чітко фіксується зазначена вище стадійність (рис. 18, а). Початкові значення коефіцієнту дифузії для цього випадку аналогічні серії №1, але спадають до значень приблизно  $10^{14} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  при значенні  $x \approx 1$  (рис. 18, б).

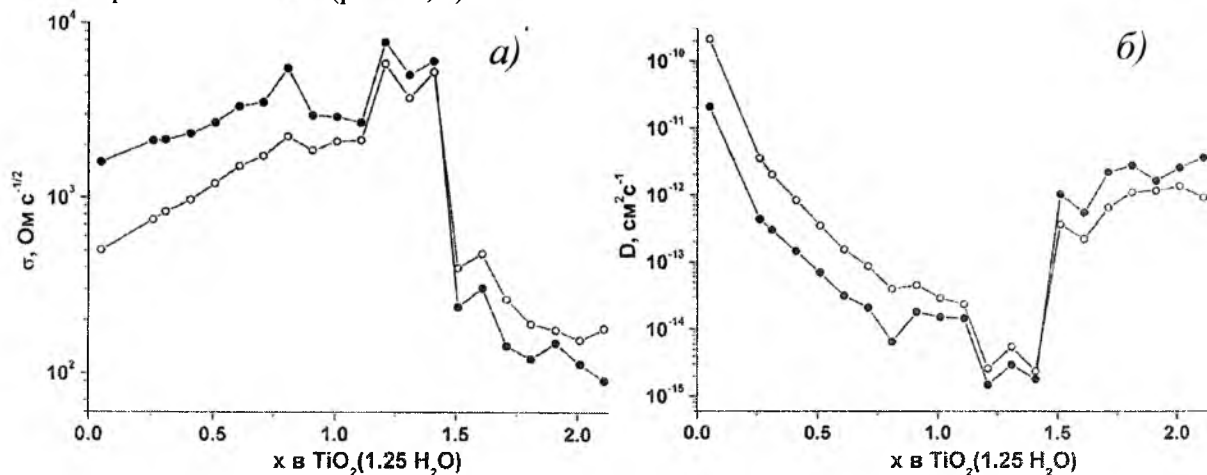
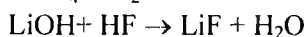


Рис. 18. Залежність коефіцієнтів Варбурга (а) та дифузії (б) для процесів переносу заряду при розряді модельних ЛДС з катодами на основі  $\text{TiO}_2(1,25\cdot\text{H}_2\text{O})$



Після покриття катоду пасивуючою плівкою значення  $D$  зростають і стабілізуються на рівні  $10^{12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Цей результат є наслідком найвищого серед досліджуваних серій зразків ступеня дисперсності матеріалу при умові його слабкої агрегатованості. При розряді до значень  $x \approx 0,6-0,7$  відбувається заповнення всіх доступних для локалізації  $\text{Li}^+$  позицій в кристалічній структурі частинки, що супроводжується ростом їх електростатичної взаємодії.

Комплекс отриманих експериментальних даних можна пояснити, побудувавши наступну модель. Виходячи з даних ІЧ-спектроскопії можна зробити висновок, що домінуючими для усіх матеріалів є хемосорбовані на поверхні  $\text{OH}^-$  групи. При значеннях питомої поверхні матеріалу в околі  $200-250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  оціночні значення поверхневої густини хемосорбованих  $\text{OH}$  груп становлять  $0,1-0,15 \text{ нм}^{-2}$ . Реальність результатів підтверджується даними роботи [19], в якій для повністю гідроксильованої поверхні анатазу встановлено значення поверхневої густини  $12-14 \text{ OH}^- \cdot \text{нм}^{-2}$ . Таким чином, поверхня матеріалу залишається відкритою для доступу  $\text{Li}^+$ . Окрім цього, в матеріалі присутня фізично зв'язана вода. Після компонування ЛДС адсорбовані в порах та каналах структури катодного матеріалу молекули  $\text{H}_2\text{O}$  потрапляють в електроліт, де дисоціюватимуть. Відомо, що сіль  $\text{LiBF}_4$  сольватує у розчині  $\gamma$ -бутирилактону (ГБЛ) з утворенням комплексів  $[\text{Li}(\text{ГБЛ})_2]^+$  чи  $[\text{Li}(\text{ГБЛ})_3]^+$  [20]. Густина ГБЛ становить  $1300 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ , тобто в 1М розчині  $\text{LiBF}_4$  15-25 % молекул  $\gamma$ -бутирилактону зв'язані в складі сольватаційних комплексів. Додатково відбувається збагачення електроліту літієм в результаті розчинення анода при розряді. Позитивно заряджені комплекси  $[\text{Li} - \text{ГБЛ}]$  поблизу катоду взаємодіють з протонами, що спричиняє розкриття лактонових кілець з приєднанням протонів та іонів літію до обірваних зв'язків кисню чи вуглецю та утворенням ефірних чи складноєфірних груп [21]. Водночас при взаємодії протонів з  $\text{OH}$  групами утворюватимуть молекули  $\text{H}_2\text{O}$ . Високо-ймовірним є взаємодія вільних іонів літію з групами  $\text{BF}_4^-$  в електроліті з утворенням солі  $\text{LiBF}_4$  та, в присутності води, її гідратованої форми  $\text{LiBF}_4(\text{H}_2\text{O})$ . Таким чином, поблизу катоду протікає ряд хімічних реакцій, кінцевим продуктом яких є  $\text{LiF}$  [22]:



Ця модель підтверджується експериментально зафіксованими змінами фазового складу катодного матеріалу в процесі розряду ЛДС. Зокрема, для у випадку струмоутворення електрохімічного джерела струму, виготовленого на основі  $\text{TiO}_2(1,25\text{-H}_2\text{O})$  із серії №1 при  $x = 1$  фіксується наявність фази  $\text{LiF}$ , яка при  $x = 2,5$  стає домінуючою і повністю покриває катод (рис. 19).

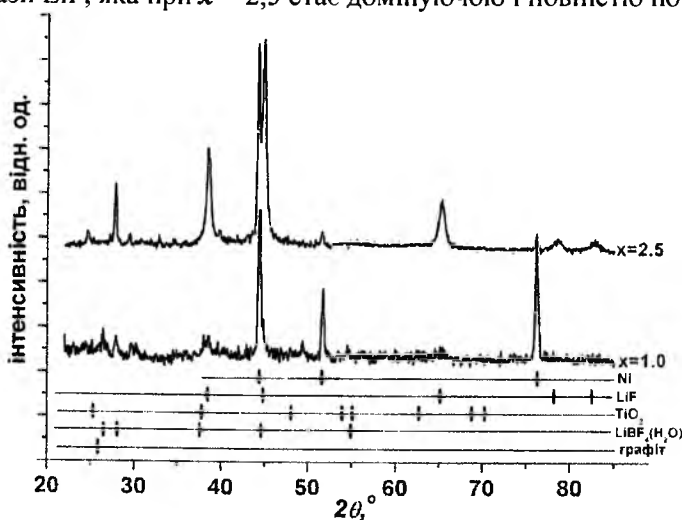


Рис. 19. Дифрактограми катодів ЛДС, виготовлених на основі  $\text{TiO}_2(1,25\text{-H}_2\text{O})$  для ступеней впровадження  $x = 1,0$  та  $x = 2,5$ .

Аналогічні результати було отримано при вивченні фазового складу катодів на основі зразків серій №2 (рис. 20) та №3 (рис. 21). Характерною особливістю катодного матеріалу на основі  $\text{TiO}_2(0,5\text{-H}_2\text{O})$  при величині ступеня впровадження  $x = 0,75$  є наявність фази  $\text{LiBF}_4(\text{H}_2\text{O})$ . Для обох систем фіксується наявність фаз  $\text{LiF}$  та графітеної сажі.

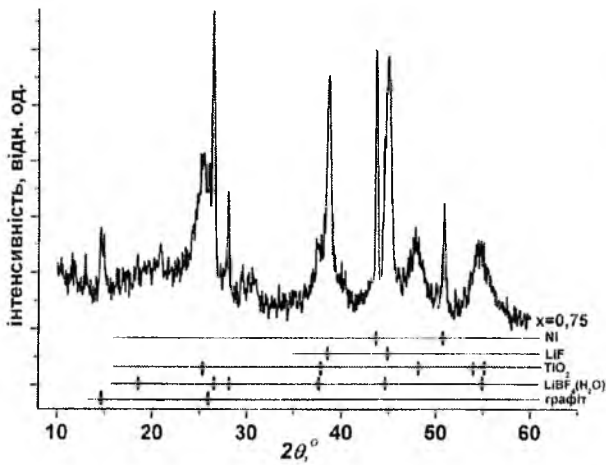


Рис. 20. Дифрактограма катоду ЛДС, виготовленого на основі  $\text{TiO}_2(0,5 \cdot \text{H}_2\text{O})$  для ступеня впровадження  $x = 0,75$

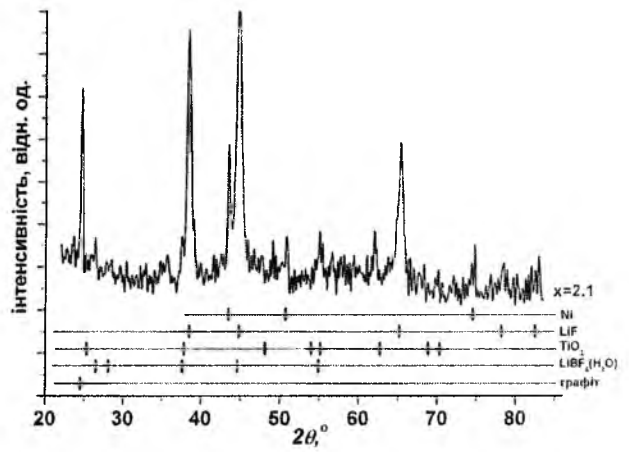


Рис. 21. Дифрактограма катоду ЛДС, виготовленого на основі  $\text{TiO}_2(1,25 \cdot \text{H}_2\text{O})$  для ступеня впровадження  $x = 2,1$

Додатковим підтвердженням формування суцільної плівки фази LiF на поверхні частинок катодного матеріалу ЛДС на основі  $\text{TiO}_2(1,25 \cdot \text{H}_2\text{O})$  (зразок серії №3, сушіння при  $80^\circ\text{C}$ ) є дані мікрорентгенівських флуоресцентних спектроскопічних досліджень катоду при значенні ступеня впровадження іонів літію  $x = 2,1$  (рис. 22).

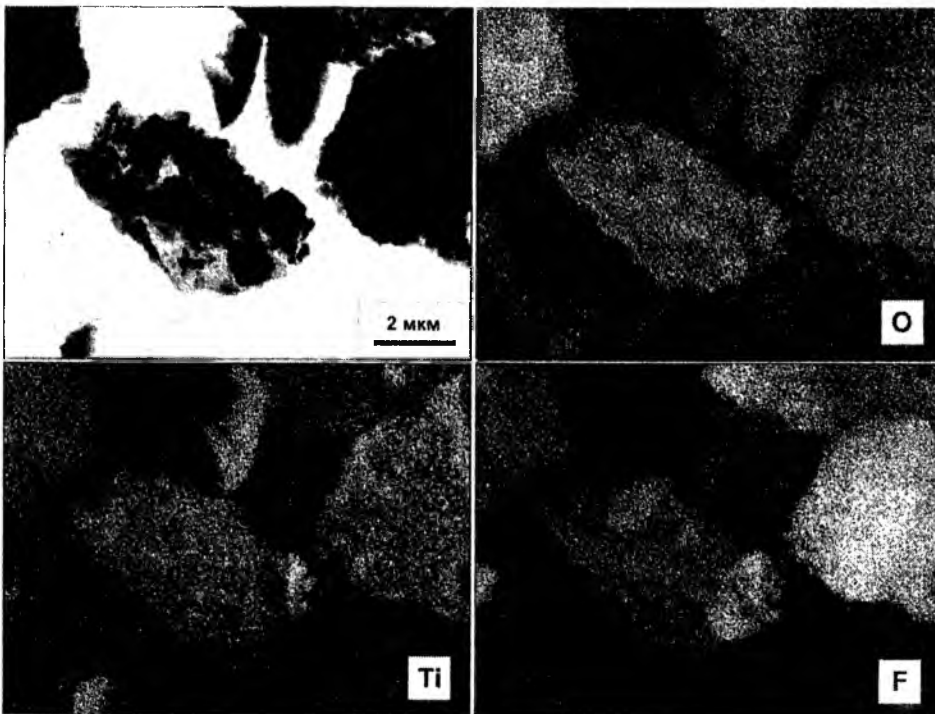


Рис. 22. Результати рентгенофлуоресцентного мікроаналізу катоду ЛДС на основі  $\text{TiO}_2(1,25 \cdot \text{H}_2\text{O})$  для ступеня впровадження  $x = 2,1$

Відомо, що впровадження іонів літію в матеріали на основі кристалічного  $\text{TiO}_2$  супроводжується формуванням інтеркаляційних фаз впровадження та зміною симетрії і перебудовою кристалічної ґратки катодного матеріалу. Зокрема, за даними роботи [23] при інтеркаляції анатазу (просторова група  $I41/amd$ ,  $a = b \neq c$ ) спочатку відбувається ортогональне спотворення ґратки зі збереженням співвідношення, але одночасним збільшенням значень  $a$ ,  $b$  та  $c$ , а потім відбувається її трансформація в орторомбічну ( $Imma$ ,  $a \neq b \neq c$ ). Характер структурних змін критично залежить від розміру частинок активного матеріалу. Збереження тетрагональної симетрії при складі  $\text{LiTiO}_2$  зафіксовано для частинок з лінійними розмірами меншими 7 нм. Існує ряд незалежних повідомлень, зокрема [24], про формування кубічних фаз впровадження ( $Fm\text{-}3m$ ), причому стала ґратки даної фази однакова для всіх

досліджень і становить 4,14 Å. В нашому випадку для жодної з досліджуваних систем рентгенокристалічних фаз впровадження не виявлено. Цей факт можна пояснити близьким до аморфного станом матеріалу і малістю його структурних одиниць, що визначатиме вирішальний вплив поверхонь розділу на процес розряду джерела ЛДС. Рядом авторів, зокрема [25], відзначалася здатність саме сполук титану до іонного обміну  $\text{Li}^+$  на  $\text{H}^+$  для поверхневих гідроксильних груп. Ймовірно, що іонообмінна сорбція літію стає одним з ключових процесів, що визначатиме питому ємність катодного матеріалу.

## Висновки

Методом контрольованого гідролізу тетрафториду титану у водному розчині хлористоводневої кислоти синтезовано гідратований ультрадисперсний  $\text{TiO}_2$  з структурою анатазу. Застосовуючи отриманий наноматеріал в якості основи катодної композиції модельних літєвих джерел струму при їх розряді у гальваностатичних умовах до напруги 1,5 В струмом густиною C/250 досягнуто значення питомої електричної ємності  $640 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$  (електроліт – 1М розчин  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні), що майже вдвічі перевищує теоретично передбачене максимально можливе значення для анатазу. Цей експериментальний факт пояснюється тим, що при розряді на поверхні катодного матеріалу відбувається ряд електрохімічних реакцій. Молекули  $\text{H}_2\text{O}$ , які потрапляють в електроліт при компоновці та роботі літєвого джерела, дисоціюють. Позитивно заряджені комплекси  $[\text{Li}-\gamma\text{-бутиролактон}]$  поблизу катоду взаємодіють з протонами, що спричиняє деструкцію молекул електроліту і розчинника та забезпечує появу молекул HF. На поверхні катоду з'являються острівці фаз  $\text{LiOH}$  та  $\text{Li}_2\text{O}$ , в результаті взаємодії яких з HF формуються зародки  $\text{LiF}$ . Відбувається взаємодія вільних іонів літію з групами  $\text{BF}_4^-$  в електроліті з утворенням солі  $\text{LiBF}_4$ , продуктом взаємодії якої з  $\text{H}_2\text{O}$  також є  $\text{LiF}$ . Таким чином, частина іонів літію, що переносяться через електроліт, беруть участь у формуванні на поверхні катоду пасивуючого шару. Водночас відбувається заміщення іонами  $\text{Li}^+$  протонів в гідроксилах, хемосорбованих на поверхні частинок діоксиду титану, що вноситиме вклад у величину питомої ємності джерела. Процеси інтеркаляційного впровадження відбуваються до значень ступеня впровадження близько 0,6-0,8 моль  $\text{Li}^+$  на моль  $\text{TiO}_2(n\cdot\text{H}_2\text{O})$ . Існує пряма залежність між вмістом води в катодному матеріалі та питомою ємністю джерела струму. Зафіксовано стадійний характер зміни величини коефіцієнта дифузії іонів літію  $D_{Li}$  в катодному матеріалі при зміні ступеня впровадження  $x$ . Спостерігається зменшення значень коефіцієнта дифузії (від  $10^{-9} - 10^{-11}$  до  $10^{-14} - 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) з ростом величини питомої поверхні матеріалу при однаковій ступені гідратованості, що передбачає домінування при струмоутворенні процесів іонного обміну та фазоутворення.

1. Yanqing Zheng. The formation of titania polymorphs under hydrothermal conditions / Zheng Yanqing, Shi Erwei, Li Wenjun [et al.] // Science in China, Series E. – V.45, №2. – P. 120–129.
2. Farmer V. C. Infrared spectroscopy in mineral chemistry / V. C. Farmer // Physicochemical methods of mineral analysis. Plenum Press, New York. – 1975. – P. 357–388.
3. Yang Ch.-Ch. Artificial Photosynthesis over Crystalline  $\text{TiO}_2$ -Based Catalysts: Fact or Fiction? / Ch.-Ch. Yang, Y.-H. Yu, B. van der Linden [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – 132 (24). – P. 8398–8406.
4. Baddour-Hadjean R. A new picture of the structural changes in the electrochemically lithiated anatase  $\text{TiO}_2$  provided by Raman spectroscopy / R. Baddour-Hadjean, S. Bach, M. Smirnov, J.P. Pereira-Ramos // Proceedings of the International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing". – Sofia, Bulgaria, 2004. – P. L6-1–L6-5.
5. Soria J. FTIR and NMR Study of the Adsorbed Water on Nanocrystalline Anatase / J. Soria, J. Sanz, I. Sobrados [et al.] // J. Phys. Chem. C. – V.111, №28. – 2007. – P. 10590–10596.
6. Duncan M. Cluster Materials / M. Duncan // J A I Press Limited. – 1998. – P. 402.
7. Crisan M. Sol-gel monocomponent nano-sized oxide powders / M. Crisan, A. Jitianu, D. Crisan [et al.] // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2000. – V. 2, № 4. – P. 339–344.
8. Balachandran K. Rajeshwari Sivraj Synthesis of nano  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  composite using sol-gel method: effect on size, surface morphology and thermal stability / K. Balachandran, R. Venkatesh // International Journal of Engineering Science and Technology. – 2010. – V. 2, № 8. – P. 3695.
9. Kuang Daibin. High Molar Extinction Coefficient Heteroleptic Ruthenium Complexes for Thin Film Dye-Sensitized Solar Cells / Daibin Kuang, Seigo Ito, Bernard Wenger [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128. – P. 4146–4154.
10. Hoa K.Y. Properties of  $\text{TiO}_2$  Support and the Performance of  $\text{Au/TiO}_2$  Catalyst for CO Oxidation Reaction / K.Y. Hoa, K.L. Yeung // Gold Bulletin. – 2007. – V. 40, № 1. – P. 345–356.

11. Zhaia Yongai. Synthesis of nanostructure rutile TiO<sub>2</sub> in a carboxyl-containing ionic liquid / Yongai Zhaia, Qing Zhanga, Fengqi Liua [et al.] // Materials Letters. – 2008. – V. 62. – №.30. – P. 4563–4565.
12. Fullston D. Small Footprint Aluminosilicate Matrix – Refractory Hybrid Materials / D. Fullston, K. Sagoe-Crentsil // Journal of the Australian Ceramic Society Volume. – 2009. – V. 45, № 2. – P. 69–74.
13. Young-Keun Kim. Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of Soluble TiOPc Derivatives / Young-Keun Kim, Hyo-Jin Kang, Young-Wook Jang [et al.] // Int. J. Mol. Sci. – 2008. – V. 9. – P. 2745–2756.
14. Электрохимический импеданс. / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В.Елкин. – М.: Наука, 1991. – 331 с.
15. P. B. Balbuena, Y. Wang Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase .- Imperial College Press,2004.-407 p.
16. Liu Su-Qin. Improvement of Electrochemical Performance of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Composite Cathode by ox-MWCNT addition for Li-ion Battery / Su-Qin Liu, Jian-feng Zhang, Ke-long Huang, Jin-gang Yu // J. Braz. Chem. Soc. – 2008. – V. 19, №. 6. – P. 1078–1083.
17. Sluyters-Rehbach M. Impedances of electrochemical systems: terminology, nomenclature and representation. Part I: cells with metal electrodes and liquid solutions / M. Sluyters-Rehbach // Pure &Appl. Chem. – 1994. – V. 66, №. 9. – P. 1831–1891.
18. Naraayanan S.R. Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-titanium disulfide rechargeable cells / S.R. Naraayanan, D.H. Shen, S. Surampudi [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1993. – V.140, № 7. – P.1813–1842.
19. Mueller R. OH Surface Density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by Thermogravimetric Analysis / R. Mueller, H. K. Kammler, K. Wegner, S. E. Pratsinis // Langmuir. – 2003, V. 19, № 1. – P. 160–165.
20. Fukushima T. Solvation of lithium ions in organic electrolytes of primary lithium batteries by electrospray ionization-mass spectroscopy / T. Fukushima, Y. Matsuda, H. Hashimoto, R. Arakawa // Journal of Power Sources. – 2002. – V. 110, №. 1/ – P. 34–37.
21. Фатеев С.А. Электрохимическая и химическая стабильность электролитов на основе гамма-бутиролактона / С.А. Фатеев, В.М. Рудаков // Электрохимическая Энергетика. – 2005. – Т. 5, № 4. – С. 256–259.
22. Groult H. Fluorinated materials for energy conversion / H. Groult and T. Nakajima // Science. – 2005. – P. 578.
23. Wagemaker Marnix. Large Impact of Particle Size on Insertion Reactions A Case for Anatase Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> / Marnix Wagemaker, Wouter J. H. Borghols, and Fokko M. Mulder // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129. – P. 4323–4327.
24. Baudrin E. Structural evolution during the reaction of Li with nano-sized rutile type TiO<sub>2</sub> at room temperature / E. Baudrin, S. Cassaignon, M. Koelsch [et al.] // Electrochemistry Communications. – 2007. – V. 9. – P. 337–342.
25. Бакланова Я.В. Синтез и физико-химические свойства высокодисперсных порошков состава H<sub>2</sub>MO<sub>3</sub> (M=Ti, Zr) / Я.В. Бакланова, Л.Г. Максимова, Т.А. Денисова // Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии. IX Международная научная конференция. – Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ, 2009. – С. 427.

**Коцюбинський Володимир Олегович** – доктор фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Миронюк Іван Федорович** – доктор хімічних наук, завідувач кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Челядин Володимир Любомирович** – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Остафійчук Богдан Костянтинович** – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Мокляк Володимир Володимирович** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Спільної лабораторії Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України та ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Груб'як Андрій Богданович** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

**Рецензент**

**Сіренко Г.О.** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

# Історія і методика викладання фізики

Л.С. Яблонь, В.М. Бойчук, І.М. Ліщинський

## ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ З КУРСУ ФІЗИКИ (РОЗДІЛИ «МЕХАНІКА» ТА «ЕЛЕКТРИКА») ДЛЯ ДИСТАНЦІЙНОГО КОНТРОЛЮ ЗНАТЬ СТУДЕНТІВ НАПРЯМУ ПІДГОТОВКИ «КОМП'ЮТЕРНА ІНЖЕНЕРІЯ»

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
буль. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Тестові завдання розроблені на підставі навчальної і робочої програм та призначені для дистанційного визначення рівня знань студентів вищих навчальних закладів III - IV рівнів акредитації напрямку підготовки «Комп'ютерна інженерія» з нормативної дисципліни «Фізика» (розділи «Механіка» та «Електрика»). Загальна кількість завдань - 200. Завдання мають по чотири варіанти відповідей, одне з яких правильне. Тести представлені у вигляді завдань з таких розділів програми:

- кінематика матеріальної точки;
- динаміка матеріальної точки;
- робота та енергія, сили в механіці;
- механіка твердого тіла;
- механіка рідин і газів;
- колювання і хвилі;
- електростатика;
- провідники і діелектрики;
- закони постійного струму;
- струм у різних середовищах.

Тестові завдання розділені на два блоки. Тривалість роботи студентів у кожному блоці питань розрахована на 50 хвилин і визначається в середньому так: 0,5 хвилини на кожне тестове завдання.

L.S.Yablon, V.M. Boychuk, I.M. Lishchynsky

## TESTS OF COURSE IN PHYSICS (SECTIONS «MECHANICS» AND «ELECTRICITY») FOR REMOTE MONITORING OF STUDENT SPECIALTY «COMPUTER ENGINEERING»

*Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

Tests developed on the basis of educational and work programs and are designed for remote determination of the level of knowledge of students higher educational establishments III - IV accreditation levels specialty «Computer Engineering» of regulatory discipline «Physics» (sections «Mechanics» and «Electricity»). Total number of tasks - 200. Task with four answer choices, one of which is correct. The tests are presented as objectives of the program sections:

- Kinematics of a point;
- The dynamics of a point;
- Work and energy forces in mechanics;
- Mechanics of Solids;
- Fluid mechanics;
- Waves;
- Electrostatics;
- Conductors and insulators;
- Laws DC;
- Current in different environments.

Tests are divided into two blocks. Duration of students in each block is designed for 50 minutes and the average determined as follows: 0.5 minutes for each test problem.

## Блок I. Механіка

{DBQTKC:}  
{course:} 1 {course}  
{lecture:} 6 {lecture}  
{content:}  
{paragraph:} 1 {paragraph}  
{question:}

::100:: При рівномірному русі пішохід проходить шлях 12 м за 6 с. Який шлях він пройде за 3 с, рухаючись з тією самою швидкістю? [MC] {

- =6 м
- ~36 м
- ~4 м
- ~2 м

::100:: Три години автомобіль рухався з швидкістю 60 км/год., а наступні три – з швидкістю 40 км/год. Яка середня швидкість руху за весь час подорожі? [MC] {

- =50 км/год.
- ~ 60 км/год.
- ~48 км/год.
- ~40 км/год.

::100:: Двома паралельними залізничними коліями в одному напрямі рухаються товарний поїзд довжиною 600 м з швидкістю 36 км/год. і електропоїзд з швидкістю 72 км/год., довжина якого 100м. З якою швидкістю електропоїзд рухається відносно товарного поїзда? [MC] {

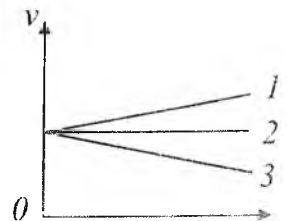
- =36 м/с
- ~ 20 м/с
- ~10 м/с
- ~0 м/с

100:: Плавець пливе проти течії річки. Визначити швидкість плавця відносно берега річки, якщо швидкість плавця відносно води 1,5 м/с, а швидкість течії 0,5 м/с. [MC] {

- =1 м/с
- ~0,5 м/с
- ~1,5 м/с
- ~2 м/с

100:: На рисунку зображено графіки залежності модулів швидкості від часу для трьох тіл, що рухаються прямолінійно. Який з графіків відповідає рівноприскореному руху, при якому напрям вектора прискорення збігається з напрямом вектора швидкості?

- &&10.1.jpg&& [MC] {
- =1
  - ~2
  - ~3
  - ~жодний з трьох графіків



100:: Рівняння швидкості руху точки  $v = 5 - t^2$ . З яким прискоренням рухається тіло? [MC]

- {
- ~0 м/с<sup>2</sup>
- ~+1 м/с<sup>2</sup>
- ~-1 м/с<sup>2</sup>

~+2 м/с<sup>2</sup>

}

100.: Прямолінійний рух тіла описується рівнянням  $x = 10 - 8t + t^2$ . Яка початкова швидкість руху тіла? [МС] {

= 8 м/с

~10 м/с

~+ 8 м/с

~1 м/с

}

100.: Який з графіків, зображених на рисунку, відповідає руху з найменшим за модулем, але відмінним від нуля прискоренням? &&10.2.jpg&& [МС] {

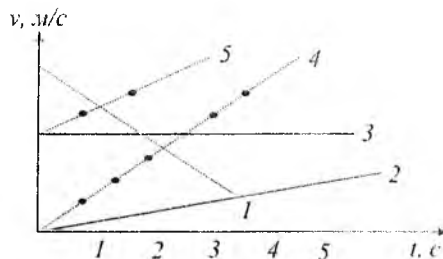
=2

~1

~3

~4 і 5

}



100.: З якою швидкістю рухатиметься тіло через 4 с після початку вільного падіння? Початкова швидкість дорівнює нулю, вважати, що прискорення вільного падіння дорівнює  $10 \text{ м/с}^2$ . [МС] {

=40 м/с

~2,5 м/с

~160 м/с

~80 м/с

}

100.: Який шлях пройде тіло при вільному падінні за 4 с? Початкова швидкість дорівнює нулю; вважати, що прискорення вільного падіння становить  $10 \text{ м/с}^2$ . [МС] {

=80 м

~160 м

~2,5 м

~40 м.

}

100.: Тіло рухається по колу зі сталою за модулем швидкістю  $u$  напрямі за стрілкою годинника (рисунок). Який напрям має вектор швидкості у точці М? &&10.3.jpg&& [МС] {

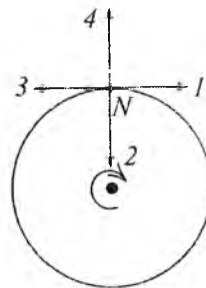
=1

~2

~3

~4

}



100.: Тіло рухається по колу зі сталою за модулем швидкістю. Як зміниться доцентрове прискорення тіл зі збільшенням швидкості в 2 рази, якщо радіус кола залишиться незмінним? [МС] {

=збільшиться в 4 рази

~збільшиться вдвічі

~зменшиться в 2 рази

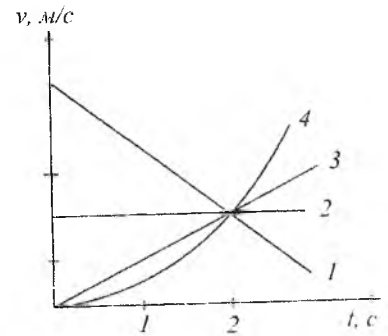
~зменшиться в 4 рази

}

100.: На рисунку подано графіки залежності модулів швидкості чотирьох тіл від часу. Яке з цих тіл пройшло найменший шлях за інтервал часу від  $t_{\text{sub}1} = 0$  до  $t_{\text{sub}2} = 3$  с?

10.4.jpg [MC] {

- =1
- ~2
- ~3
- ~4
- }



100:: Чому дорівнює співвідношення шляхів, пройдених тілом за 4 с і за 5 с після початку вільного падіння? [MC] {

- =16 : 25
- ~4 : 5
- ~7 : 9
- ~ $\sqrt{4} : \sqrt{5}$
- }

100:: При якому русі матеріальної точки  $\{a_n = 0\}$  і  $\{a_{\tau} = 0\}$ ? [MC] {

- =рівномірному по прямій
- ~рівнозмінному по колу
- ~рівномірному по колу
- ~рівнозмінному по прямій
- }

100:: Який з виразів відображає принцип суперпозиції гравітаційного поля? [MC] {

- = $\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \dots + \vec{E}_n$
- ~ $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 + \dots + \varphi_n$
- ~ $\varphi = |\varphi_1| + |\varphi_2| + \dots + |\varphi_n|$
- ~ $|\vec{E}| = |\vec{E}_1| + |\vec{E}_2| + \dots + |\vec{E}_n|$
- }

100:: Вказати правильний вираз кінетичної енергії обертального руху твердого тіла навколо осі. [MC] {

- = $\frac{J\omega^2}{2}$
- ~ $\frac{m\upsilon R}{2}$
- ~ $\frac{L^2}{J}$
- ~ $J\omega$
- }

100:: Який із виразів є основним рівнянням обертального руху тіла навколо нерухомої осі? [MC] {

- = $\vec{J} \dot{\omega} = \vec{M}$
- ~ $\vec{L} = J_0 \omega$
- ~ $\frac{d\vec{L}}{dt} = 0$
- ~ $\frac{m\upsilon R}{2} = 0$
- }

100:: Які із приведених формул виражають кінетичну енергію супутника, який обертається навколо Землі по коловій орбіті радіуса r. [MC] {

- = $\frac{m r^2 \omega^2}{2}$
- ~ $\frac{2\pi m r^2}{t^2}$
- ~ $\frac{p^2}{m}$
- ~ $\frac{L^2}{I}$
- }

100:: Амплітуда коливань зросла в k разів. Як при цьому змінилася енергія коливань? [MC] {

- =зросла в  $k^2$  разів
- ~зросла в k разів
- ~зросла в  $\sqrt{k}$  разів



~зменшилася в  $\sqrt{k}$  разів

}

100:: Які із названих сил не відносяться до консервативних? [MC] {

=сила тертя

~сила пружної деформації

~сила гравітаційної взаємодії

~сила електростатичної взаємодії

}

100:: Рівняння нерозривності потоку виражається формулою [MC] {

= $\rho \cdot v = \text{const}$

~ $p + \rho gh = \text{const}$

~ $\frac{\rho v^2}{2} + p = \text{const}$

~ $p + \frac{\rho v^2}{2} + \rho gh = \text{const}$

}

100:: Вираз теореми Штейнера для знаходження моменту інерції тіл записується у вигляді [MC] {

= $J = J_0 + mR^2$

~ $J = \frac{1}{3}mR^2$

~ $J = \frac{3}{5}mR^2$

~ $J = 2J_0 + 3mR^2$

}

100:: Момент імпульсу тіла відносно нерухомої осі змінюється за законом  $L = A \cdot t^3$ . Як змінюється момент сил, який діє на тіло? [MC] {

= $M = 3A \cdot t^2$

~ $M = \frac{3}{2}A \cdot t^3$

~ $M = \frac{1}{2}A \cdot t$

~ $M = \frac{A \cdot t^4}{3}$

}

100:: Автомобіль рухається рівномірно і прямолінійно із швидкістю  $\vec{v}$  (рисунок). Який напрям має рівнодійна всіх сил, що діють на автомобіль?

&&10.5.jpg&& [MC] {

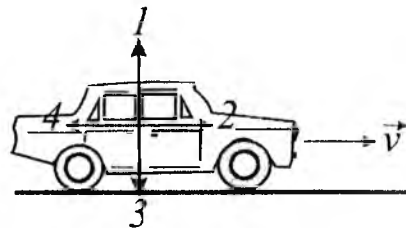
= $F = 0$

~1

~2

~3.

}



100:: Як рухатиметься тіло масою 4 кг під дією сили 2 Н? [MC] {

=рівноприскорено, з прискоренням  $0,5 \text{ м/с}^2$

~рівномірно, з швидкістю  $2 \text{ м/с}^2$

~рівноприскорено, з прискоренням  $2 \text{ м/с}^2$

~рівноприскорено, з прискоренням  $8 \text{ м/с}^2$

}

100:: Дві сили  $F_1 = 3 \text{ Н}$  і  $F_2 = 4 \text{ Н}$  прикладені до однієї точки тіла. Кут між векторами  $F_1$  і  $F_2$  дорівнює  $90^\circ$ . Чому дорівнює модуль рівнодійної цих сил? [MC] {

=5 Н

~7 Н

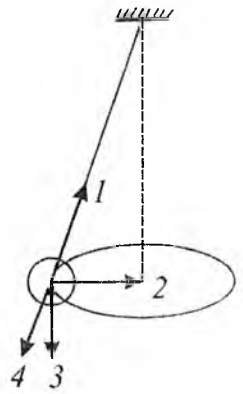
~1 Н

~2 Н

}

100:: Кулька, підвішена на нитці, рухається рівномірно по колу в горизонтальній площині (рисунок). Який напрям має вектор рівнодійної всіх сил, прикладених до неї? &&10.6.jpg&& [MC] {

- =2
- ~1
- ~3
- ~4
- }



100:: На поверхні Землі (тобто на відстані  $R$  від її центра) на тіло діє сила всесвітнього тяжіння, що дорівнює  $36\text{ Н}$ . Чому дорівнює сила тяжіння, яка діє на це тіло на відстані  $2R$  від центра Землі? [MC] {

- =9 Н
- ~18 Н
- ~12 Н
- ~4 Н
- }

100:: Сила гравітаційної взаємодії між двома кульками масами  $m_1 = m_2 = 1\text{ кг}$  на відстані  $R$  дорівнює  $F$ . Чому дорівнює сила гравітаційної взаємодії між кульками масами  $3\text{ і }1\text{ кг}$  на такій самій відстані  $R$  одна від одної? [MC] {

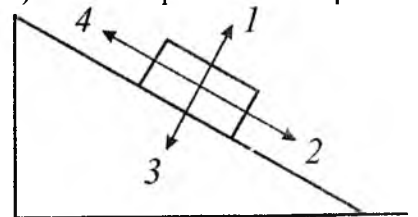
- =3F
- ~F
- ~4F.
- ~9F
- }

100:: Під дією сили  $2\text{ Н}$  пружина видовжилась на  $4\text{ см}$ . Яку жорсткість має пружина? [MC] {

- =50 Н/м
- ~2 Н/м
- ~0,5 Н/м
- ~0,02 Н/м
- }

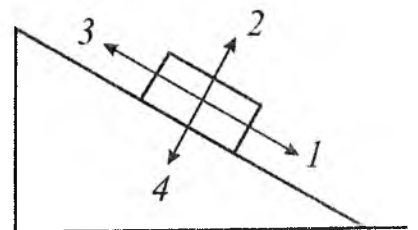
100:: Брусок рухається рівномірно вгору по похилій площині (рисунок). Який напрям має вектор сили тертя? &&10.7.jpg&& [MC] {

- =2
- ~1
- ~3
- ~4
- }



100:: Брусок лежить нерухомо на похилій площині (рисунок). Який напрям має вектор сили тертя? &&10.8.jpg&& [MC] {

- =3
- ~1.
- ~2
- ~4
- }



100:: Як зміниться сила тертя ковзання під час руху бруска по горизонтальній поверхні, якщо площа поверхонь, що дотикаються, зменшиться втричі, а сила нормального тиску залишиться незмінною? [MC] {

- =не зміниться
- ~збільшиться в 3 рази

- ~зменшитися в 3 рази
- ~збільшитися в 9 разів

100:: Одну цеглину поклали на іншу і підкинули вертикально вгору. Коли сила тиску верхньої цеглини на нижню дорівнюватиме нулю? Опір повітря не враховувати. [MC] {

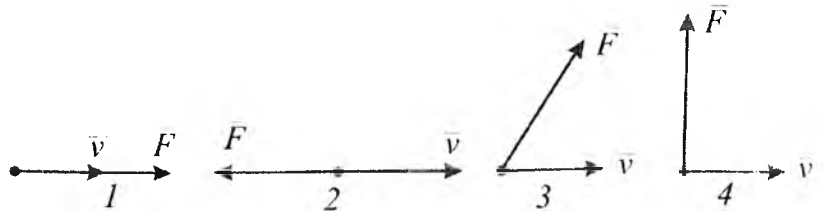
- =Під час всього польоту рівна нулю
- ~Тільки під час руху вгору
- ~Тільки під час руху вниз
- ~Тільки в момент досягнення верхньої точки

100:: Ліфт піднімається з прискоренням  $1 \text{ м/с}^2$ , вектор прискорення напрямлений вертикально вгору. У ліфті міститься тіло, маса якого 1 кг. Чому дорівнює вага тіла? Вважати, що прискорення вільного падіння дорівнює  $10 \text{ м/с}^2$ . [MC] {

- =11 Н
- ~10 Н
- ~1 Н
- ~9 Н

100:: На рисунку подано чотири варіанти взаємного розміщення вектора сили, яка діє на тіло, і швидкості тіла. У якому випадку робота сили більша від нуля, але менша за добуток  $Fs$ ? [MC] {

- =3
- ~1
- ~2
- ~4



100:: Швидкість легкового автомобіля в 2 рази більша від швидкості вантажного автомобіля, а маса вантажного вдвічі більша за масу легкового. Порівняти значення кінетичної енергії легкового автомобіля  $E_{\text{л}}$  і вантажного  $E_{\text{в}}$ . [MC] {

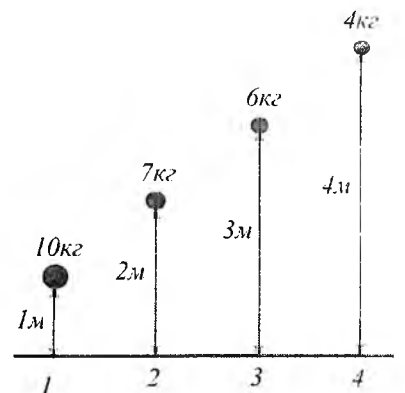
- = $E_{\text{л}} = 2E_{\text{в}}$
- ~ $E_{\text{л}} = E_{\text{в}}$
- ~ $E_{\text{л}} = 4E_{\text{в}}$
- ~ $E_{\text{в}} = 4E_{\text{л}}$

100:: Швидкість легкового автомобіля в 4 рази більша за швидкість вантажного, а маса легкового автомобіля в 2 рази менша від вантажного. Порівняйте значення імпульсів легкового автомобіля  $p_{\text{л}}$  і вантажного  $p_{\text{в}}$ . [MC] {

- = $p_{\text{л}} = 2p_{\text{в}}$
- ~ $p_{\text{л}} = p_{\text{в}}$
- ~ $p_{\text{в}} = 2p_{\text{л}}$
- ~ $p_{\text{л}} = 4p_{\text{в}}$

100:: На рисунку зображено положення чотирьох тіл з різними масами на різних відстанях від поверхні Землі. Яке з цих тіл має найбільший запас потенціальної енергії? [MC] {

- =3
- ~1
- ~2
- ~4



}

100:: Вибрати з наведених нижче назв назву одиниці вимірювання потенціальної енергії:

1 – Ньютон. 2 – Джоуль. 3 – Ват. 4 – кілограм. [МС] {

=2

~1

~3

~4

}

100:: Як зміниться запас потенціальної енергії пружно деформованого тіла із збільшенням деформації в 2 рази? [МС] {

=збільшиться в 4 рази

~збільшиться в 2 рази

~зменшиться в 2 рази

~не зміниться

}

100:: Від спалювання бензину в автомобільному двигуні за 2 с виділилось 600 кДж енергії, при цьому двигун виконав корисну роботу 150 кДж. Яка корисна потужність двигуна? [МС] {

=75 кВт

~1500 кВт

~375 кВт

~300 кВт

}

100:: Від спалювання бензину в автомобільному двигуні за 2 с виділилось 400 кДж енергії при цьому двигун виконав корисну роботу 100 кДж. Визначити ККД двигуна. [МС] {

=25%

~12,5%

~50%

~100%

}

100:: В якій точці на поверхні Землі (рисунок) нерухомий м'яч перебуватиме в стані стійкої рівноваги? &&10.11.jpg&& [МС] {

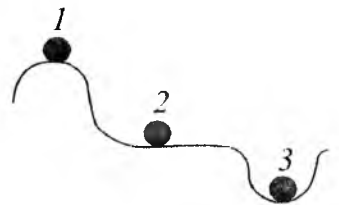
=3

~1

~2

~в усіх трьох точках

}



100:: Через трубу неоднакового перерізу без тертя протікає рідина (рисунок). В якому перерізі труби швидкість течії рідини найменша? &&10.12.jpg&& [МС] {

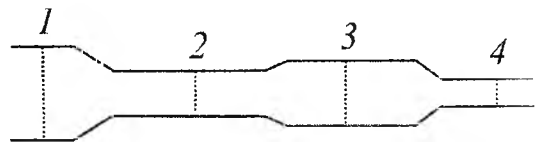
=1

~2

~3

~4

}



100:: Залізничний вагон масою  $m$ , що рухається з швидкістю  $v$ , зустрічається з нерухомим вагоном масою  $2m$  і зчіплюється з ним. Який сумарний імпульс мають вагони після зіткнення? [МС] {

= $mv$

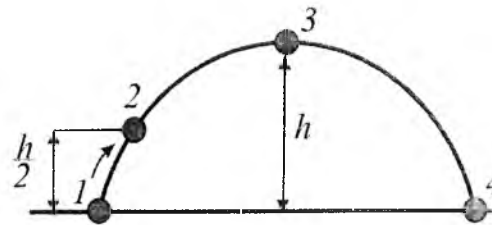
~0

~ $1/3 mv$

~ $3 mv$

}

100:: На рисунку зображено траєкторію руху тіла, кинутого під кутом до горизонту. В якій точці траєкторії кінетична енергія тіла мінімальна? Опором повітря знехтувати.



=3

~1

~2

~4

}

100:: Пряма, яка з'єднує початкову точку руху з кінцевою – це: [MC] {

=переміщення

~промінь

~шлях

~траєкторія

}

100:: Окрім своєї величини, переміщення характеризується: [MC] {

=напрямком

~точкою прикладання

~швидкістю

~прискоренням

}

100:: Які існують форми задання руху? [MC] {

=радіус-векторна, координатна та траєкторна

~радіус-векторна та координатна

~траєкторна

~траєкторна, радіус-векторна

}

100:: Вектор швидкості спрямований: [MC] {

=вздовж дотичної до траєкторії руху

~перпендикулярно до траєкторії руху

~паралельно до траєкторії руху

~швидкість не векторна величина

}

100:: Якщо проміжок часу спрямувати до нуля, то границя відношення  $\frac{\Delta r}{\Delta t}$

$\left\{ \frac{\Delta r}{\Delta t} \right\}$

$\in$  [MC] {

=миттєвою швидкістю

~середньою швидкістю

~векторною сумою миттєвих швидкостей

~алгебраїчною сумою миттєвих швидкостей

}

100:: Швидкість зміни вектору швидкості – це: [MC] {

=прискорення

~миттєва швидкість

~середня швидкість

~різниця швидкостей у початковий та кінцевий моменти часу

}

100:: Складова прискорення, яка спрямована вздовж дотичної до траєкторії, називається: [МС] {  
=тангенціальне прискорення  
~нормальне прискорення  
~миттєве прискорення  
~загальне прискорення  
}

100:: Перший закон Ньютона формулюється так: [МС] {  
=будь-яке тіло зберігає стан спокою або рівномірного прямолінійного руху (без прискорення) до тих пір, поки діючі на нього сили не виведуть його із цього стану  
~швидкість зміни кількості руху тіла дорівнює рівнодійній усіх сил, що діють на тіло  
~сили, з якими діють одна на одну матеріальні точки завжди рівні за модулем, протилежно напрямлені і діють вздовж прямої, що з'єднує ці точки  
~імпульс замкненої системи з часом не змінюється  
}

100:: Імпульс тіла: [МС] {  
~дорівнює половині добутку маси на квадрат швидкості;  
=дорівнює добутку маси на швидкість;  
~є скалярною величиною;  
~завжди зберігається.  
}

100:: Закон збереження моменту імпульсу: [МС] {  
=момент імпульсу замкненої механічної системи є величиною сталою, які б механічні зміни не відбувалися в ній  
~момент зовнішніх сил дорівнює швидкості зміни моменту імпульсу або це перша похідна від моменту імпульсу за часом  
~імпульс замкненої системи з часом не змінюється (зберігається)  
~момент зовнішніх сил дорівнює добутку моменту інерції тіла на кутове прискорення  
}

100:: Як зміниться потужність, якщо час, за який тіло виконує роботу, збільшити в 2 рази: [МС] {  
=зменшиться в 2 рази  
~збільшиться в 2 рази  
~збільшиться в 4 рази  
~не зміниться  
}

100:: Як зміниться прискорення, якого тіло набуває під дією рівнодійної всіх прикладених до нього сил, якщо масу тіла зменшити в 2 рази: [МС] {  
=збільшиться в 2 рази  
~зменшиться в 2 рази  
~зменшиться в 3 рази  
~не зміниться  
}

100:: На нитці, що перекинута через блок, підвішені 2 тягарці по 96 г. На один з них підвісили ще один тягарець масою 4 г. Визначити прискорення, з яким будуть рухатися тягарці. Тертям у блоці знехтувати. [МС] {  
=0,1 м/с<sup>2</sup>  
~0,2 м/с<sup>2</sup>  
~2 м/с<sup>2</sup>  
~0,4 м/с<sup>2</sup>  
}

100:: Як зміниться робота, якщо силу, співнапрявлену з переміщенням, збільшити в 2 рази, а переміщення зменшити в 2 рази? [МС] {

=не зміниться.

~збільшиться в 2 рази

~зменшиться в 2 рази

~зменшиться в 4 рази

}

100:: Тіло, відстань між двома точками якого при взаємодії завжди стала, називається [МС] {

=абсолютно твердим тілом

~матеріальною точкою

~ідеальним газом

~тілом

}

100:: Періодом обертання називають: [МС] {

=час, за який тіло робить один повний оберт

~кількість обертів за одиницю часу

~вектор, що дорівнює першій похідній від вектора кугової швидкості за часом

~положення точки, що рухається, у деякий момент часу

}

100:: Зв'язок кугової та лінійної швидкостей виражається формулою: [МС] {

= $\upsilon = R\omega$

~ $s = R\phi$

~ $a_{\tau} = R\epsilon$

~ $a_n = R\omega^2$

}

100:: Зв'язок кутового та тангенціального прискорень виражається формулою: [МС] {

= $a_{\tau} = R\epsilon$

~ $s = R\phi$

~ $\upsilon = R\omega$

~ $a_n = R\omega^2$

}

100:: Будь-який рух абсолютно твердого тіла можна звести до руху: [МС] {

=матеріальної точки

~математичної точки

~поступального

~обертального

}

100:: Основний закон динаміки обертального руху записується [МС] {

= $M_z = J_z \epsilon$

~ $\frac{d}{dt}(M_{\vec{\upsilon}_C}) = \sum \{\{\vec{F}_i\}\}$

~ $J = J_0 + m\{a^2\}$

~ $\vec{a} = \frac{\{\vec{F}\}}{m}$

}

100:: В яких одиницях вимірюється кутове прискорення? [МС] {

=рад/с<sup>2</sup>

~м/с<sup>2</sup>

~рад/с

~м/с

}

100:: З якою швидкістю повинен рухатися автомобіль по середині опуклого мосту з радіусом кривизни 90 м, щоб предмети у його салоні тимчасово втратили вагу? ( $g = 10 \text{ м/с}^2$ ). [МС]

{

=30 м/с

~10 м/с

~15 м/с

~20 м/с

}

100:: Нерухоме тіло під дією прикладеної до нього сили 20 Н набуло швидкості 20 м/с. Визначте час рівноприскореного руху, якщо маса тіла 5 кг. [МС] {

=5с

~7с

~8с

~10с

}

100:: До кінців невагомої та нерозтяжної нитки, перекинutoї через невагомий блок, підвішені два тягарці масами 12 кг і 8 кг. Визначте прискорення руху тягарців. ( $g = 10 \text{ м/с}^2$ ). [МС] {

=2 м/с<sup>2</sup>

~1 м/с<sup>2</sup>

~3 м/с<sup>2</sup>

~4 м/с<sup>2</sup>

}

100:: Двигун насоса, розвиваючи потужність 10 кВт, піднімає за 1 хв. 1500 л води на висоту 10 м. Визначити к. к. д. насоса ( $\eta$  %) ( $g = 10 \text{ м/с}^2$ ). [МС] {

=25 %

~35 %

~45 %

~65 %.

}

100:: Тіло кинути вертикально вгору зі швидкістю 60 м/с. Обчисліть висоту, на якій потенціальна енергія тіла вдвічі перевищує його кінетичну енергію ( $g = 10 \text{ м/с}^2$ ). [МС] {

=120 м

~50 м

~92 м

~125 м

}

100:: Визначити силу, під дією якої тіло масою 500 кг рухається вздовж прямолінійної ділянки шляху, якщо рівняння руху має вигляд  $s = 3t + 0,4t^2$ . [МС] {

=400 Н

~100 Н

~800 Н

~50 Н

}

100:: Колесо велосипеда має діаметр 80 см. З якою швидкістю їде велосипедист, якщо колесо велосипеда робить 150 об./хв.? [МС] {

=6,28 м/с

~8,8 м/с

~4,31 м/с



~5,2 м/с

}

100:: Звук, що утворився від падіння каменя у воду колодязя, чути через 4 с після початку падіння каменя в колодязь. Визначити глибину колодязя, якщо швидкість звуку в повітрі 330 м/с. [МС] {

=70 м

~140 м

~90 м

~30 м

}

100:: Період коливань математичного маятника дорівнює 0,5 с. Чому дорівнює циклічна частота коливань маятника? [МС] {

=4π Гц

~0,5 Гц

~2 Гц

~π Гц

}

100:: Під час гармонічних коливань координата тіла вздовж осі Ох змінюється за законом  $x = 0,4 \sin 2t$  (м). Чому дорівнює амплітуда коливань? [МС] {

=0,4 м

~0,2 м

~0,1 м

~0,8 м

}

100:: Як зміниться період коливань математичного маятника, якщо його довжину збільшити в 4 рази? [МС] {

=Збільшиться в 2 рази

~не зміниться

~Збільшиться в 4 рази

~Зменшиться в 2 рази

}

100:: Під час гармонічних коливань вздовж осі Ох координата тіла змінюється за законом  $x = 0,9 \sin 3t$  (м). Чому дорівнює амплітуда коливань прискорення? [МС] {

=8,1 м/с<sup>2</sup>

~0,3 м/с<sup>2</sup>

~0,9 м/с<sup>2</sup>

~2,7 м/с<sup>2</sup>

}

100:: Довжина хвилі дорівнює 0,1 м, швидкість її поширення 0,5 м/с. Чому дорівнює період коливань? [МС] {

=0,2 с

~5 с

~0,05 с

~0,001 с

}

100:: Частота коливань джерела хвилі дорівнює 0,2 Гц, швидкість поширення хвилі 10 м/с. Чому дорівнює довжина хвилі? [МС] {

= 50 м

~0,02 м

~2 м

~100 м  
}

100:: Після удару ключкою шайба ковзає по льоду. При цьому її швидкість змінюється відповідно до рівняння  $\epsilon_x = 20 - 3t$  (м/с). Визначте коефіцієнт тертя шайби об лід ( $g = 10$  м/с<sup>2</sup>). [МС] {

=0,3  
~3  
~0,2  
~0,15  
}

100:: Дві труби, що мають радіуси поперечного перерізу відповідно 4 см і 6 см, з'єднуються в трубу, радіус поперечного перерізу якої дорівнює 10 см. У першій трубі (радіус перерізу 4 см) вода подається зі швидкістю 10 см/с, у другій (радіус перерізу 6 см) – зі швидкістю 15 см/с. Визначте швидкість води в трубі, радіус якої 10 см. [МС] {

=13 см/с  
~1 см/с  
~3 см/с  
~7 см/с  
}

100:: На якій глибині в озері тиск втричі більший за атмосферний? ( $g = 10$  м/с<sup>2</sup>,  $p_a = 10^5$  Па). [МС] {

=30 м  
~10 м  
~20 м  
~40 м  
}

100:: Тіло масою 2 кг рухається назустріч другому тілу масою 1,5 кг і непружно вдаряється в нього. Швидкість тіл перед ударом 1 м/с і 2 м/с, відповідно. Який час будуть рухатися тіла після удару, якщо коефіцієнт тертя 0,05? [МС] {

=0,57 с  
~0,27 с  
~0,37 с  
~0,47 с  
}

100:: З яким законом збереження пов'язане явище реактивного руху? [МС] {

=із законом збереження імпульсу  
~із законом збереження енергії  
~із законом збереження моменту імпульсу  
~із законом збереження заряду  
}

100:: Тіло, що плаває в деякій рідині, занурене в неї на третину об'єму. При плаванні в іншій рідині тіло занурюється в неї на дві третини об'єму. Чому дорівнює відношення густини першої рідини до густини другої рідини? [МС] {

=2  
~1/2  
~3  
~1/3  
}

100:: У першому випадку під дією сили  $F$  тіло перемістили на відстань  $S$ . У другому випадку під дією сили  $2F$  – на відстань  $2S$ . Чому дорівнює відношення роботи, виконаної у першому випадку, до роботи, виконаної у другому випадку? [МС] {  
=1/4  
~1  
~2  
~1/2  
}

100:: Амплітуда незатухаючих коливань точки струни 1 мм, а частота 1 кГц. Який шлях пройде точка за 0,2 с? [МС] {  
=80см  
~60см  
~75см  
~69см  
}

100:: Звук пострілу і куля одночасно досягають висоти 680 м. Яка початкова швидкість кулі? Постріл зроблено вертикально вгору, опір рухові кулі не враховувати. Вважати, що швидкість звуку 340 м/с. [МС] {  
=349,8 м/с  
~440,2 м/с  
~218 м/с  
~470,3 м/с  
}

100:: На відстані 1068 м від спостерігача вдарили молотом об рейку залізничної колії. Спостерігач, приклавши вухо до рейки, почув звук на 3с раніше, ніж він дійшов до нього у повітрі. Яка швидкість звуку в сталі, якщо швидкість у повітрі 333м/с? [МС] {  
=5340 м/с  
~5400 м/с  
~6180 м/с  
~4700 м/с  
}

100:: За яку частину періоду тіло, яке робить гармонічні коливання, проходить весь шлях від середнього положення до крайнього? [МС] {  
=T/4  
~T/18  
~T/12  
~T/18  
}

100:: Визначити найменшу площу плоскої крижини товщиною 40 см, яка може втримати на воді людину масою 75 кг ( $g = 10 \text{ м/с}^2$ ). [МС] {  
=2,3 м<sup>2</sup>  
~2,6 м<sup>2</sup>  
~1,7 м<sup>2</sup>  
~3,5 м<sup>2</sup>  
}

100:: Знайти кінетичну енергію тіла масою 1 кг, кинутого горизонтально з швидкістю 20 м/с, в кінці четвертої секунди його руху. [МС] {  
=970Дж  
~70Дж  
~900Дж

~100Дж

}

100:: Фізичний зміст маси. [МС] {  
=всі вище перелічені характеристики

~міра інертності

~міра гравітаційної взаємодії

~енергетична міра тіла

}

100:: Фізичний зміст моменту інерції. [МС] {

=міра інертності тіла при обертальному русі

~міра інертності тіла при поступальному русі

~кількісна міра руху

~жодне пояснення не є фізичним змістом моменту інерції

}

100:: Скількома ступенями вільності володіє тверде тіло при довільному русі? [МС] {

=6

~2

~5

~4

}

100:: Який вираз використовується для знаходження швидкості витікання води із отвору: [МС] {

=\$\$\upsilon = \sqrt{\rho gh}\$\$

~\$\$\upsilon = \rho gh\$\$

~\$\$\upsilon = S/t\$\$

~\$\$\upsilon = \{\upsilon\_0\} + gt\$\$

}

{:question}

{:content}

{:DBQTKC}

## Блок II. Електрика

{DBQTKC:}

{course:}1{:course}

{lecture:}4{:lecture}

{content:}

{paragraph:}5{:paragraph}

{question:}

::100:: Крапля води з електричним зарядом +q з'єдналася з іншою краплею, яка має заряд -q. Яким став електричний заряд нової краплі? [МС] {

=0

~ 2q

~ q

~+ q

}

::100:: Експерименти Міллікена з конденсатором і краплинами олії дали змогу [МС] {

=визначити величину елементарного заряду

~відкрити електрон

~підтвердити закон квантування елементарного заряду

~відкрити позитрон

}  
::100:: Як зміниться сила кулонівської взаємодії двох невеликих заряджених кульок при зменшенні заряду кожної кульки в 2 рази, якщо відстань між ними залишиться незмінною? [МС] {  
=зменшиться в 4 рази  
~зменшиться в 2 рази  
~не зміниться  
~збільшиться в 2 рази  
}

::100:: Як зміниться за модулем напруженість електричного поля точкового заряду при збільшенні відстані від заряду в 2 рази? [МС] {  
=зменшиться в 4 рази  
~збільшиться в 4 рази  
~збільшиться в 2 рази  
~не зміниться  
}

::100:: При переміщенні електричного заряду  $q$  між точками з різницею потенціалів 8 В сили, що діють на заряд з боку електричного поля, виконали роботу 4 Дж. Чому дорівнює заряд  $q$ ? [МС] {  
=0,5 Кл  
~за умовою задачі визначити заряд неможливо  
~32 Кл  
~2 Кл  
}

::100:: Як зміниться енергія електричного поля в конденсаторів, якщо напругу між його обкладками збільшити в 2 рази? [МС] {  
=збільшиться в 4 рази  
~зменшиться в 4 рази  
~збільшиться в 2 рази  
~зменшиться в 2 рази  
}

::100:: Плоский повітряний конденсатор зарядили і відімкнули від джерела струму. Як зміниться напруга між пластинами конденсатора, якщо відстань між ними збільшити в 2 рази? [МС] {  
=збільшиться в 2 рази  
~зменшиться в 2 рази  
~не зміниться  
~зменшиться в 4 рази  
}

::100:: Які носії електричного заряду створюють електричний струм у металах? [МС] {  
=тільки електрони  
~електрони і позитивні іони  
~позитивні і негативні іони  
~позитивні, негативні іони та електрони  
}

::100:: Чому дорівнює електричний опір ділянки кола постійного струму, якщо сила струму в колі 4 А, а напруга на ділянці кола 2 В? [МС] {  
=0,5 Ом  
~2 Ом  
~8 Ом  
~1 Ом  
}

::100:: Які дії електричного струму спостерігаються під час пропускання струму крізь металевий провідник? [МС] {  
=нагрівання і магнітна дія, хімічної дії немає  
~нагрівання, хімічна і магнітна дії  
~хімічна і магнітна дії, нагрівання не відбувається  
~нагрівання і хімічна дія, магнітної дії немає  
}

::100:: Електричне коло складається з джерела струму з ЕРС 6В, з внутрішнім опором 2Ом і провідника з електричним опором 1 Ом. Чому дорівнює сила струму в колі? [МС] {  
=2 А  
~18 А  
~6 А  
~3 А  
}

::100:: Чому дорівнює робота струму на ділянці кола за 2 с, якщо сила струму дорівнює 3 А, а напруга на ділянці кола 6 В? [МС] {  
=36 Дж  
~1 Дж  
~4 Дж  
~9 Дж  
}

::100:: Як зміниться кількість теплоти, яка виділяється за одиницю часу у провіднику з сталим електричним опором, при збільшенні сили струму в колі в 4 рази? [МС] {  
=збільшиться в 16 разів  
~зменшиться в 4 рази  
~збільшиться в 2 рази  
~збільшиться в 4 рази  
}

::100:: Який тип провідності мають напівпровідникові матеріали без домішок? [МС] {  
=як електронну, так і діркову  
~переважно електронну  
~переважно діркову  
~не проводять струму  
}

::100:: Закон Кулона у формі застосовують для опису взаємодії [МС] {  
=двох точкових зарядів  
~протона і нейтрона  
~електрона і частинки  
~двох довільних заряджених тіл  
}

::100:: Якщо напруженість в якійсь точці поля дорівнює нулю, то чи можна твердити, що і потенціал в цій точці дорівнюватиме нулю? [МС] {  
=ні  
~так  
~не завжди  
~правильної відповіді немає  
}

::100:: Як будуть переміщатись електрони в електростатичному полі: в область високого чи область низького потенціалу? [МС] {  
=високого  
~низького  
~будуть в спокої  
~невідомо  
}

::100:: Дві металеві кульки однакового радіусу розміщені одна від другої на відстані, співмірній з їх радіусом. Чи однаковою буде величина сили електростатичної взаємодії куль, якщо обидві заряджені однойменно чи якщо вони заряджені різнойменно? [МС] {  
=величина сили більша, якщо вони заряджені різнойменно  
~величина сили більша, якщо вони заряджені однойменно  
~величина сили однакова  
~величина сили не залежить від знаку заряду  
}

::100:: Який вид поляризації діелектриків з полярними і неполярними молекулами? [МС] {  
=з полярними – орієнтаційна, з неполярними – електронна  
~з неполярними – орієнтаційна, з полярними – електронна  
~з полярними і неполярними – орієнтаційна  
~з полярними і неполярними – електронна  
}

::100:: Куля з однорідного діелектрика заряджена з постійною об'ємною густиною. Як залежить напруженість електричного поля від відстані до центру кулі? [МС] {  
=прямо пропорційна  
~обернено пропорційна  
~квадратична  
~правильної відповіді немає  
}

::100:: Як знайти ємність конденсатора, якщо між його обкладками розміщено декілька різних діелектричних шарів? [МС] {  
=як декількох послідовно з'єднаних конденсаторів  
~як декількох паралельно з'єднаних конденсаторів  
~ємність не залежить від кількості шарів  
~як середнє арифметичне  
}

::100:: Чи буде впливати на зміну ємності конденсатора зменшення товщини введеної між його обкладками металеві пластинки? [МС] {  
=ємність збільшуватиметься  
~зменшуватиметься  
~не змінюватиметься  
~не впливатиме  
}

::100:: В заряджений конденсатор вставляють край пластини з діелектрика. Що буде, якщо пластину залишити саму на себе (тертя не враховувати)? [МС] {  
=втягуватиметься в конденсатор  
~виштовхуватиметься  
~буде нерухомою  
~коливатиметься  
}

::100:: Чому опір амперметра повинен бути малим порівняно з опором кола? [МС] {  
=щоб на ньому був найменший спад напруги  
~тому, щоб менше нагрівався  
~щоб був технологічно економічним  
~щоб не спотворювати електричного кола  
}

::100:: В якому випадку гальванічні елементи вигідно з'єднувати в батарею паралельно? [МС] {  
=для одержання великого струму  
~для малого струму  
~щоб зменшити внутрішній опір джерела  
~правильної відповіді немає  
}

::100:: Чи вигідно добиватись такого використання гальванічного елемента, при якому його к.к.д. буде близьким до 1? [МС] {  
=не вигідно  
~вигідно  
~інколи вигідно  
~в залежності від мети використання  
}

::100:: Нейтральна крапля води розділилася на дві краплі. Перша з них має електричний заряд  $+q$ . Який заряд має друга крапля? [МС] {  
=-  $q$   
~+  $2q$   
~+  $q$   
~0  
}

::100:: Як зміниться сила кулонівської взаємодії двох невеликих заряджених кульок при збільшенні заряду кожної з них в 3 рази, якщо відстань між ними залишиться незмінною? [МС] {  
=збільшиться в 9 разів  
~збільшиться в 3 рази  
~не зміниться  
~зменшиться в 3 рази  
}

::100:: Як зміниться за модулем напруженість електричного поля точкового заряду, якщо відстань від заряду зменшилась в 3 рази? [МС] {  
=збільшиться в 9 разів  
~не зміниться  
~збільшиться в 3 рази  
~зменшиться в 3 рази  
}

::100:: При переміщенні заряду 2 Кл в електричному полі сили, які діють з боку цього поля, виконали роботу 8 Дж. Чому дорівнює різниця потенціалів між початковою і кінцевою точками шляху? [МС] {  
=4  
~16 В  
~0,25 В  
~за умовою задачі різницю потенціалів визначити неможливо  
}

::100:: Як зміниться електроємність повітряного конденсатора, якщо відстань між пластинами зменшити в 2 рази? [МС] {



=збільшиться в 2 рази  
~зменшиться в 2 рази  
~зменшиться в 4 рази  
~не зміниться  
}

::100:: Як зміниться енергія електричного поля в конденсаторі, якщо напругу між його обкладками зменшити в 2 рази? [МС] {  
=зменшиться в 4 рази  
~зменшиться в 2 рази  
~не зміниться  
~збільшиться в 2 рази  
}

::100:: Плоский повітряний конденсатор увімкнули до джерела постійної напруги. Як зміниться електричний заряд на одній з обкладок конденсатора, якщо зменшити відстань між його пластинами в 2 рази? [МС] {  
=збільшиться в 2 рази  
~зменшиться в 2 рази  
~зменшиться в 4 рази  
~збільшиться в 4 рази  
}

::100:: Які носії електричного заряду створюють електричний струм в електролітах? [МС] {  
=позитивні і негативні іони  
~електрони і позитивні іони  
~позитивні, негативні іони та електрони  
~тільки електрони  
}

::100:: Чому дорівнює напруга на ділянці кола з електричним опором 2 Ом при силі струму 4 А? [МС] {  
=8 В  
~2 В  
~0,5 В  
~1 В  
}

::100:: Які дії електричного струму спостерігаються під час пропускання струму через розчин електроліту? [МС] {  
=нагрівання, хімічна і магнітна дії  
~хімічна і магнітна дії, нагрівання не відбувається  
~нагрівання і магнітна дія, хімічної дії немає  
~нагрівання і хімічна дія, магнітної дії немає  
}

::100:: Електричне коло складається з джерела струму з внутрішнім опором 2 Ом і провідника з електричним опором 1 Ом. Сила струму в колі дорівнює 6 А. Чому дорівнює ЕРС джерела струму? [МС] {  
=18 В  
~12 В  
~6 В  
~3 В  
}

::100:: Робота струму на ділянці кола за 3 с дорівнює 6 Дж. Чому дорівнює сила струму в колі, якщо напруга на ділянці кола дорівнює 2В? [МС] {  
=1 А  
~4 А  
~9 А  
~36 А  
}

::100:: Як зміниться потужність постійного струму, якщо при сталому опорі в 2 рази збільшити напругу на ділянці кола? [МС] {  
=збільшиться в 4 рази  
~зменшиться в 2 рази  
~залишиться незмінною  
~збільшиться в 2 рази  
}

::100:: Який тип провідності мають напівпровідникові матеріали з акцепторними домішками? [МС] {  
=переважно діркову  
~переважно електронну  
~як електронну так і діркову  
~не проводять струму  
}

::100:: Коли відомо, що робота сил електричного поля під час переміщення в ньому електричного заряду вздовж будь-якої траєкторії дорівнює нулю, то яке це поле, індукційне чи електростатичне? [МС] {  
=електростатичне  
~індукційне  
~може бути як індукційним, так і електростатичним  
~такої властивості не має ні індукційне, ні електростатичне поле  
}

::100:: Дві металеві кульки однакового радіусу розміщені одна від другої на відстані, співмірній з їх радіусом. Чи однаковою буде величина сили електростатичної взаємодії куль, якщо обидві заряджені однойменно чи якщо вони заряджені різнойменно? [МС] {  
=величина сили більша, якщо вони заряджені різнойменно  
~величина сили більша, якщо вони заряджені однойменно  
~величина сили однакова  
~величина сили не залежить від знаку заряду  
}

::100:: Який вид поляризації діелектриків з полярними і неполярними молекулами? [МС] {  
=з полярними -- орієнтаційна, з неполярними – електронна  
~з неполярними – орієнтаційна, з полярними – електронна  
~з полярними і неполярними – орієнтаційна  
~з полярними і неполярними –електронна  
}

::100:: Куля з однорідного діелектрика заряджена з постійною об'ємною густиною. Як залежить напруженості електричного поля від відстані до центра кулі? [МС] {  
=прямо пропорційна  
~обернено пропорційна  
~квадратична  
~правильної відповіді немає  
}

::100:: Чому для виходу електрона з металу йому потрібно надати додаткову енергію? [МС] {  
=для подолання затримуючої різниці потенціалів  
~щоб мав велику швидкість  
~щоб збільшити температуру металу  
~правильної відповіді немає  
}

::100:: Як взаємодіють два провідники при проходженні струму по них в одному напрямі? [МС] {  
=притягаються  
~відштовхуються  
~не взаємодіють  
~повертаються один відносно одного  
}

::100:: Нейтральна крапля води з'єдналася з краплею, що має електричний заряд  $+2q$ . Який електричний заряд має нова крапля? [МС] {  
= $+2q$   
~ $+q$   
~ $0$   
~ $-2q$   
}

::100:: Як зміниться сила кулонівської взаємодії двох невеликих заряджених кульок при зменшенні заряду кожної з них в 3 рази, якщо відстань між ними залишається незмінною? [МС] {  
=зменшиться в 9 разів  
~збільшиться в 3 рази  
~збільшиться в 9 разів  
~не зміниться  
}

::100:: Як зміниться за модулем напруженість електричного поля точкового заряду при збільшенні відстані від заряду в 4 рази? [МС] {  
=зменшиться в 16 разів  
~зменшиться в 4 рази  
~не зміниться  
~збільшиться в 4 рази  
}

::100:: Заряд  $6 \text{ Кл}$  переміщається між точками з різницею потенціалів  $2 \text{ В}$ . Чому дорівнює робота, яку виконали кулонівські сили? [МС] {  
= $12 \text{ Дж}$   
~ $3 \text{ Дж}$   
~ $1/3 \text{ Дж}$   
~за умовою задачі роботу визначити неможливо  
}

::100:: Як зміниться електроємність повітряного конденсатора, якщо відстань між пластинами не зміниться, а площа пластин збільшиться вдвічі? [МС] {  
=збільшиться в 2 рази  
~зменшиться в 2 рази  
~зменшиться в 4 рази  
~не зміниться  
}

::100:: Як зміниться енергія електричного поля в конденсаторі, якщо його заряд збільшити в 2 рази? [МС] {

=збільшиться в 4 рази  
~збільшиться в 2 рази  
~не зміниться  
~зменшиться в 2 рази

}

::100:: Плоский повітряний конденсатор зарядили і відімкнули від джерела струму. Як зміниться енергія конденсатора, якщо відстань між його пластинами зменшити в 2 рази? [МС] {

=зменшиться в 2 рази  
~збільшиться в 4 рази  
~не зміниться  
~збільшиться в 4 рази

}

::100:: Які носії електричного заряду створюють електричний струм у газах? [МС] {

=позитивні, негативні іони та електрони  
~електрони і позитивні іони  
~позитивні і негативні іони  
~тільки електрони

}

::100:: Чому дорівнює сила струму, якщо на ділянці кола з електричним опором 4 Ом напруга дорівнює 2 В? [МС] {

=0,5 А  
~2 А  
~8 А  
~1 А

}

::100:: Які дії електричного струму спостерігаються під час пропускання струму через надпровідник? [МС] {

=тільки магнітна дія  
~нагрівання, хімічна і магнітна дії  
~хімічна і магнітна дії, нагрівання не відбувається  
~нагрівання і магнітна дія, хімічної дії немає

}

::100:: В електричному колі, що складається з джерела струму з ЕРС 6 В і провідника з електричним опором 1 Ом, протікає струм. Сила струму в цьому колі дорівнює 2 А. Чому дорівнює повний опір електричного кола? [МС] {

=3 Ом  
~2 Ом  
~4 Ом  
~12 Ом

}

::100:: За який час електричний струм на ділянці кола виконає роботу 6 Дж, якщо напруга на ділянці дорівнює 2 В, а сила струму в колі 3 А? [МС] {

=1 с  
~36 с  
~9 с  
~4 с

}

::100:: При збільшенні напруги на ділянці кола в 2 рази потужність струму збільшилась в 4 рази. Як змінилась при цьому сила струму в колі? [МС] {

=збільшилася в 2 рази  
~залишилась незмінною  
~збільшилася в 4 рази  
~збільшилась у 8 разів  
}

::100:: Який тип провідності мають напівпровідникові матеріали з донорними домішками? [МС] {  
=переважно електронну  
~переважно діркову  
~як електронну, так і діркову  
~не проводять струму  
}

::100:: Чому дорівнює сила, що діє на заряд  $q$ , розміщений в центрі рівномірно зарядженої сфери? [МС] {  
=0  
~ $F$   
~ $2F$   
~ $3F$   
}

::100:: Що буде з диполем, якщо його помістити в однорідне електростатичне поле? [МС] {  
=повертатиметься так, що його вектор електричного моменту співпадатиме з вектором  $E$  зовнішнього поля  
~повертатиметься так, що його вектор електричного моменту не співпадатиме з вектором  $E$  зовнішнього поля  
~буде нерухомим  
~обертатиметься  
}

::100:: Як буде змінюватись потік електричного зміщення створеного точковим зарядом, через сферичну поверхню, якщо заряд переміщувати в середині сфери? [МС] {  
=не зміниться  
~збільшиться  
~зменшиться  
~правильної відповіді немає  
}

::100:: Чому дорівнює потік вектора індукції електричного поля через замкнену поверхню, якщо алгебраїчна сума зарядів всередині поверхні дорівнює нулю, але є поле створене зовнішніми зарядами? [МС] {  
=0  
~ $q$   
~ $2q$   
~правильної відповіді немає  
}

::100:: Алгебраїчна сума зарядів у середині замкненої поверхні дорівнює нулю. Чи буде дорівнювати нулю напруженість поля в усіх точках всередині цієї поверхні? [МС] {  
=ні  
~так  
~невідомо  
~не у всіх точках  
}

::100:: В яких випадках для розрахунку напруженості електростатичних полів потрібно застосовувати теорему Остроградського-Гаусса? [МС] {

=для неточкових зарядів

~для точкових зарядів

~лише для заряджених тіл по об'єму

~для всіх заряджених тіл

}

::100:: Чому заряди «стікають» із загострених ділянок провідника? [МС] {

=на вістрях найбільша густина заряду

~бо їх зіштовхують сусідні заряди

~бо їх притягає навколишнє середовище

~правильної відповіді немає

}

::100:: Продовжіть твердження: «силова лінія електростатичного поля – .....» [МС] {

=траєкторія руху позитивного заряду

~траєкторія руху негативного заряду

~переміщення позитивного заряду

~переміщення негативного заряду

}

::100:: Як зміниться поверхнева густина зарядів, якщо заряджену плоску металеву пластинку згорнути в циліндр так, щоб краї пластинки з'єдналися? [МС] {

=не зміниться

~найбільша густина на краях

~найбільша густина на внутрішній поверхні

~правильної відповіді немає

}

::100:: Електрон відкрив [МС] {

=Гомсон

~Стоней

~Міллікен

~Фарадей

}

::100:: Від краплі води, що мала електричний заряд  $+q$ , відділилася крапля з електричним зарядом  $-q$ . Яким став заряд краплі, що залишилася? [МС] {

= $+2q$

~ $+q$

~ $0$

~ $-q$

}

::100:: Як зміниться сила кулонівської взаємодії двох точкових електричних зарядів внаслідок збільшення відстані між ними в 2 рази? [МС] {

=зменшиться в 4 рази

~збільшиться в 2 рази

~збільшиться в 4 рази

~не зміниться

}

::100:: Як зміниться за модулем напруженість електричного поля точкового заряду при зменшенні відстані від заряду в 5 разів? [МС] {

=збільшиться в 25 разів

~зменшиться в 25 разів  
~зменшиться в 5 разів  
~не зміниться  
}

::100:: При переміщенні електричного заряду  $q$  між точками з різницею потенціалів 4 В сили, які діють на заряд з боку електричного поля, виконали роботу 8 Дж. Чому дорівнює заряд  $q$ ? [МС] {  
=2 Кл  
~за умовою задачі заряд визначити неможливо  
~32 Кл  
~0,5 Кл  
}

::100:: Як взаємодіють між собою різнойменно заряджені тіла? [МС] {  
=притягаються  
~спочатку притягаються, потім відштовхуються  
~відштовхуються  
~спочатку відштовхуються, потім притягаються  
}

::100:: Як зміниться енергія електричного поля в конденсаторі, якщо його заряд зменшити в 2 рази? [МС] {  
=зменшиться в 4 рази  
~не зміниться  
~зменшиться в 2 рази  
~збільшиться в 2 рази  
}

::100:: Плоский повітряний конденсатор увімкнули до джерела струму. Як зміниться енергія конденсатора, коли зменшити відстань між його пластинами в 2 рази? [МС] {  
=збільшиться в 2 рази  
~збільшиться в 4 рази  
~не зміниться  
~зменшиться в 2 рази  
}

::100:: Які носії електричного заряду створюють електричний струм у вакуумному діоді? [МС] {  
=тільки електрони  
~електрони і позитивні іони  
~позитивні і негативні іони  
~позитивні, негативні іони та електрони  
}

::100:: Як зміниться напруга на ділянці кола з сталим електричним опором при збільшенні сили струму в 4 рази? [МС] {  
=збільшиться в 4 рази  
~збільшиться в 2 рази  
~зменшиться в 2 рази  
~не зміниться  
}

::100:: Які дії електричного струму спостерігаються під час пропускання струму через вакуум? [МС] {  
=тільки магнітна дія  
~нагрівання, магнітна і хімічна дії  
~нагрівання і магнітна дія, хімічної дії немає  
~нагрівання і хімічна дія, магнітної дії немає  
}

}

::100:: Мідна дротина має електричний опір 6 Ом. Який електричний опір має мідна дротина, у якої в 2 рази більша довжина і в 3 рази більша площа поперечного перерізу? [МС] {

=4 Ом

~36 Ом

~9 Ом

~1 Ом

}

::100:: Електричне коло складається з джерела струму з ЕРС 6 В і провідника з електричним опором 1 Ом. Чому дорівнює сила струму в колі, якщо повний опір електричного кола 2 Ом? [МС] {

=3 А

~12 А

~6 А

~2 А

}

::100:: При якій напрузі на ділянці кола за 3с робота струму 2А дорівнюватиме 6 Дж? [МС] {

=1 В

~4 В

~9 В

~36 В

}

::100:: Як зміниться потужність постійного струму, якщо при незмінному значенні напруги електричний опір збільшити в 2 рази. [МС] {

=зменшиться в 2 рази

~збільшиться в 4 рази

~збільшиться в 2 рази

~залишиться незмінною

}

::100:: Напівпровідниковий матеріал має переважно електронну провідність. Які домішки є у кристали? [МС] {

=донорні

~акцепторні

~домішок немає

~утворена однакова концентрація акцепторних і донорних домішок

}

::100:: Чому дорівнює циркуляція вектора напруженості сторонніх сил? [МС] {

=ЕРС

~напрузі на затискачах джерела

~0

~правильної відповіді немає

}

::100:: Чому дорівнює робота сили, що діє на електрон, який рухається по колу в однорідному магнітному полі з індукцією В? [МС] {

=0

~кінетичній енергії електрона

~добутку сили Лоренца і переміщення

~потенціальній енергії електрона

}



::100:: Електричний дипольний момент – це [МС] {  
=вектор, що чисельно дорівнює добутку заряду на плече, і напрямлений від позитивного заряду до негативного  
~вектор, що чисельно дорівнює добутку заряду на плече, і напрямлений від негативного до позитивного заряду  
~вектор, що чисельно дорівнює обертальному моменту, що діє на диполь в довільному електричному полі  
~вектор, що чисельно дорівнює обертальному моменту, що діє на диполь в електричному полі з одиничною напруженістю  
}

::100:: Електричне коло складається з батареї та опору навантаження, що дорівнює внутрішньому опору батареї. Як зміниться струм у колі, якщо опір навантаження збільшити вдвічі, а внутрішній опір батареї одночасно зменшити вдвічі? ЕРС батареї вважати незмінною. [МС] {  
=зросте в 2 рази  
~зросте в 1.5 рази  
~не зміниться  
~зменшиться в 2 рази  
}

::100:: Електричний струм це: [МС] {  
=упорядкований рух заряджених частинок  
~спрямоване переміщення в просторі зарядженого тіла  
~упорядковане переміщення в просторі зарядженого тіла  
~спрямований рух заряджених частинок  
}

::100:: Принцип суперпозиції електричних полів стосується... [МС] {  
=тільки сумарного поля нерухомих зарядів  
~тільки сумарного поля сукупності точкових зарядів  
~тільки сумарного поля неперервно розподілених зарядів  
~сумарного поля довільно розподілених зарядів  
}

::100:: Джерела струму припускають наявність у них сил не електростатичного походження, що називаються: [МС] {  
=сторонніми  
~напрягою  
~неоднорідними  
~однорідними  
}

::100:: Закон Ома можна представити в диференціальній формі, використовуючи такі локальні характеристики: [МС] {  
=сила струму і густина струму  
~сила струму  
~густина струму  
~густина струму і напруженість поля  
}

::100:: Явище, при якому зникає електричний опір провідника, одержало назву: [МС] {  
=надпровідність  
~опір  
~провідник  
~питомий електричний опір  
}

::100:: Виберіть правило, яке належить Кірхгофу: [МС] {  
=у будь-якому замкнутому контурі алгебраїчна сума спадів напруги на окремих ділянках контуру дорівнює алгебраїчній сумі ЕРС у цьому контурі  
~у вакуумі сила взаємодії між двома точковими нерухомими зарядами пропорційна добутку зарядів і обернено пропорційна квадрату відстані між ними, залежить від середовища і спрямована вздовж лінії, що з'єднує їх центри  
~прискорення, якого набуває тіло, прямо пропорційне прикладеній силі і обернено пропорційне масі тіла  
~сумарна напруженість рівна сумі напруженостей  
}

::100:: Розчини і розплави солей, кислот і лугів називають: [МС] {  
=електролітами  
~електролізом  
~термоелектричними діелектриками  
~соленоїдом  
}

::100:: Для чого використовують електронно-променеві трубки: [МС] {  
=вимірів  
~вивчення швидкоплинних процесів  
~випрямлення змінного струму  
~викривлення постійного струму  
}

::100:: Електричний розряд, що існує тільки в присутності постійно діючого зовнішнього іонізатора, називають: [МС] {  
=несамостійним  
~самостійним  
~постійним  
~непостійним  
}

::100:: Плазмою називається: [МС] {  
=частково або цілком іонізований газ  
~високовольтний розряд при високому тиску  
~розряд, що відбувається за відсутності постійно діючого зовнішнього іонізатора  
~вчені ще не дали відповіді  
}

{:question}  
{:content}  
{:DBQTKC}

*Яблонь Любов Степанівна* – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;  
*Бойчук Володимира Михайлівна* – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;  
*Ліщинський Ігор Мирославович* – кандидат фізико-математичних наук, заступник декана фізико-технічного факультету, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

**Рецензент**

*Никуруй Л. І.* – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

## ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ КОЛЕКТИВНО-ГРУПОВОГО НАВЧАННЯ У ПРОЦЕСІ ВИВЧЕННЯ ФІЗИКИ

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

У статті охарактеризовано технологію інтерактивного навчання, показано методику використання колективно-групового навчання на уроках фізики. Подано урок- узагальнення знань з теми «Електричний струм у провідниках. Закон Ома для ділянки кола. Робота та потужність електричного струму».

**Ключові слова:** колективно-групова технологія навчання, електричний струм у провідниках.

V.M. Boychuk, V.V. Stynska

## FEATURES OF USE COLLECTIVE-GROUP LEARNING IN THE STUDY OF PHYSICS

*Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The article describes the technology of interactive learning method, is shown using collective-group learning in physics lessons. Posted lesson generalization of knowledge on the topic of «Electric current in conductors. Ohm's law for the chain. Work and power of an electric current».

**Keywords:** collective group learning technology, an electric current in conductors.

У Державній національній програмі “Освіта” (Україна XXI століття), Законі України “Про загальну середню освіту”, Національній доктрині розвитку освіти обґрунтовано необхідність розробки механізмів пріоритетних напрямів розвитку загальної середньої освіти і, зокрема, акцентується увага на розвитку інноваційних освітніх технологій в навчальному процесі загальноосвітнього навчального закладу з метою забезпечення переходу освіти на нову, особистісно-орієнтовану парадигму.

Серед розмаїття педагогічних технологій найбільш результативним вважається інтерактивне навчання. Термін «інтерактивний» (з англійської *inter* — взаємний, *akt* – діяти) означає здатний до взаємних дій, діалогу. Інтерактивне навчання (за О. Пометун) – це спеціальна форма організації пізнавальної діяльності учнів, яка має на меті створення комфортних умов навчання, за яких кожний учень відчуває свою успішність, інтелектуальну спроможність. За І. Діваковою під технологією інтерактивного навчання розуміють таку організацію навчального процесу, за якої:

- кожен учень має конкретне завдання, за виконання якого він повинен публічно прозвітуватися;

- від діяльності кожного учня залежить якість виконання поставленого перед групою завдання [2].

Отже, інтерактивне навчання – співнавчання, взаємонавчання, де і учень, і вчитель є рівноправними, рівнозначними суб'єктами навчання [3].

Важливим аспектом інтерактивного навчання є почуття групової належності, що вселяє в учнів впевненість у можливості подолання труднощів. Адже, коли діти навчаються разом, вони відчувають суттєву емоційну та інтелектуальну підтримку, яка дає можливість вийти далеко за рамки їхнього нинішнього рівня знань і вмінь.

За О. Пометун та Л. Пироженко, інтерактивні технології залежно від мети уроку та форм організації навчальної діяльності учнів класифікують:

- інтерактивні технології кооперативного навчання.
- інтерактивні технології колективно-групового навчання.
- технології ситуативного моделювання.
- технології опрацювання дискусійних питань [2].

Розглянемо особливості використання технології колективно-групового навчання на уроках фізики.

Технології колективно-групового навчання передбачають одночасну спільну роботу всього класу. На уроках фізики широко використовують такі інтерактивні методи: **термінологічна розминка, мозковий штурм, мікрофон, медіація, «спіймай помилку» тощо.**

Скажімо, вирішенню проблеми запам'ятовування термінології сприяє проведення на уроках **«термінологічної розминки»**. Найдоцільніше розминку організовувати на етапі актуалізації і корекції опорних знань, перевірки домашнього завдання, що допомагає сконцентрувати увагу учнів і одразу набрати високий темп навчання, необхідний для успішного оволодіння значним обсягом навчального матеріалу.

Методика проведення складається з того, що учням пропонується пригадати визначення понять (термінів), з якими вони ознайомилися на попередніх уроках, назвати їхні ознаки.

Так, при вивченні електричного струму пропонується охарактеризувати дії струму, умови його існування, фізичні величини, що його характеризують, їх одиниці вимірювання і ін.

Систематизації знань учнів сприяє використання в роботі на уроках порівняльних таблиць та схем. Так, при вивченні обертального руху тіла учні разом з учителем, користуючись відомими поняттями для прямолінійного рівноприскореного руху, складають порівняльну таблицю:

Прямолінійний рівноприскорений рух	Обертальний рух
Координата $x$	Кут $\phi$
Швидкість $v_x$	Кутова швидкість $\omega$
Прискорення $a_x$	Кутове прискорення $\varepsilon$
Рівняння швидкості $v_x = v_{x0} + a_x t$	Рівняння кутової швидкості $\omega = \omega_0 + \varepsilon t$
Рівняння руху $x = x_0 + v_{x0} t + \frac{a_x t^2}{2}$	Рівняння руху $\phi = \phi_0 + \omega_0 t + \frac{\varepsilon t^2}{2}$

Для розв'язання творчих, евристичних задач у групах доцільно використовувати **мозковий штурм**, позитивними рисами якого є порівняно невеликий час на проведення, залучення до роботи групи учнів у кількості 7 – 9 учнів, активізація пізнавальної діяльності класу в цілому. Перед застосуванням мозкового штурму вперше, слід учнів ознайомити з правилами роботи. До них відносяться: право кожного учня запропонувати будь-який, навіть найнеймовірніший варіант відповіді на поставлене питання; необхідність фіксації всіх пропонованих варіантів (на дошці або в інший спосіб, наприклад з використанням фліп-чартів); неприпустимість критики або оцінки пропонованих учнями варіантів. Для проведення мозкового штурму учням пропонується певна проблема, питання, що не має очевидної для учнів відповіді. Після завершення етапу отримання відповідей організовується їх обговорення, на підставі пропонованих учнями варіантів, спільно з учителем формулюється оптимальний варіант.

Наприклад, на під час вивчення теми «Електромагнетизм» можна запропонувати таке завдання: «Електромагніт використовують як «гачок» при завантаженні металобрухту. Але ось його піднесли до чергового вантажу, і він не піднявся. Перелічіть можливі причини цього» [1]

Цікавим є прийом «Спіймай помилку», сутність якого полягає в тому, що учитель дає серію формул або формулювань, серед яких зустрічаються і правильні, і неправильні. Задача групи – знайти неправильні, довести їх помилковість і замінити вірними. Наприклад, невірне визначення «Прилад, який дозволяє установити поверхню горизонтально, називають рівнем». В результаті роботи учні замінюють його на таке: «Прилад, який дозволяє установити горизонтальність поверхні, називають рівнем» [1].

**Наведемо приклад групової роботи на уроці фізики для 9 класу.**

Тема: Електричний струм у провідниках. Закон Ома для ділянки кола. Робота та потужність електричного струму.

Мета:

- поглибити поняття про електричний струм у провідниках, закріпити знання на закон Ома для ділянки кола;
- розвивати мислення у процесі вивчення електричного струму у провідниках, навички самостійності та самоконтролю; продовжити формування умінь аналізувати результати;
- виховувати уважність, спостережливість, колективізм.

Вид заняття: узагальнення та систематизації знань.

Структура заняття:

1. Вступ (організаційний момент).
2. Актуалізація опорних знань.
3. Основна частина заняття.
4. Підведення підсумків заняття.
5. Домашнє завдання.

### Структура заняття

#### 1. Вступ. (Мотивація заняття)

Викладач повідомляє тему і мету заняття. Викладач наголошує, що сьогоднішній урок буде нетрадиційним, а саме – ми побуваємо у щойно відкритому кафе з назвою «У Ома» із спеціальним меню (представлено нижче). Клас ділиться на три групи, кожна з яких запрошується за окремий столик з назвами (наприклад: А, В, С). на столику розміщено меню та чисті плакати формату А1.

<b>КАФЕ</b> <b>«У ОМА»</b>	<b>Холодні закуски</b> Бутерброд «Реохорд» (суміш інформації)
<b>ФІЗИЧНЕ МЕНЮ</b>	<b>Салати</b> «Вузлик» (суміш послідовних та паралельних знань)
<i>А як Метал ---- всіх надр земних володар Проводить струм і світло відбива? Від атомів --- так повелося зроду – Частину Електронів відрива І зводить всіх у спільному потоці, Який, неначе Хмара, безтілесно Вздовж Поля мчить охоче безшелесно Крізь Йони, щільно вкладені чудесно, Немов пінг-понгу кульки у короби.</i>	<b>Перші страви</b> Борщ «Учнівський» (суміш великої кількості вмінь)
	<b>Другі страви</b> «Пік Ома» (суміш навичок)
	<b>Фірмова страва</b> «ПРЕЛ» (суміш працелюбності та фізики)
	<b>Десерти</b> «Новорічний» (суміш радісних емоцій)
Джон Апдайк «Танці твердих тіл»	<b>Гарячі напої</b> Коктейль (суміш минулих літ)

#### 2. Актуалізація опорних знань.

Актуалізація знань зашифрована у холодних закусках. На плакатах, які розміщені на столику пропонується за 5 хвилин написати всі формули, які учні вивчили у цій темі. (Викладач оцінює виконане завдання за кількістю правильно записаних формул).

#### 3. Основна частина заняття.

Пізніше клас з викладачем рухається по меню до низу, а саме:

#### Салати

«Вузлик» (суміш послідовних та паралельних знань) – учні мають розв’язати тестові завдання:

А

При паралельному з’єднанні провідників зі збільшенням їхньої кількості загальний опір кола	
При цьому сила струму в колі	А збільшується
При послідовному з’єднанні провідників зі зменшенням їхньої кількості загальний опір кола	Б зменшується
При цьому сила струму в колі	В не змінюється

В

При послідовному з’єднанні провідників з однаковим	
--	--

опором напруга на кожному провіднику	
При паралельному з'єднанні провідників з різними опорами напруга на кожному провіднику	А прямопропорційна опору провідника
При послідовному з'єднанні провідників з різними опорами сила струму в кожному провіднику	Б однакова
При паралельному з'єднанні провідників з однаковим опором сила струму в кожному провіднику	В оберненопропорційна опору провідника

С

Побутові електричні прилади приєднуються до кола	
Лампочки в ялинковій гірлянді з'єднані	А послідовно
Вольтметр приєднується до кола	Б паралельно
Амперметр приєднується до кола	

### Перші справи

Борщ «Учнівський» (суміш великої кількості вмінь) – учням для розв'язання пропонуються наступні задачі:

- Сила струму в лампі дорівнює 0,6 А при напрузі 127 В. Знайдіть потужність лампи.
- Яку роботу виконає електричний струм за 10 с світіння лампи потужністю 60 Вт
- Три резистори з опорами 10 Ом, 5 Ом, і 15 Ом увімкнені в коло послідовно. Знайдіть роботу, яку виконає струм у резисторі  $R_2$  за 1 с, якщо сила струму в колі 0,3 А.
- Користуючись умовою задачі 3, знайдіть роботу, яку виконає струм за 1 с у всьому колі.
- Потужність лампи 100 Вт. Визначте вартість електроенергії, спожитої цією лампою за 1 год, при чинному тарифі на електроенергію (26 коп/кВт год.).
- Потужність праски 0,25 кВт. Яку кількість теплоти виділить праска за 30 хв?
- Яку потужність споживає кожний резистор з опором 10 Ом (рис. 1), якщо напруга в колі 30 В?

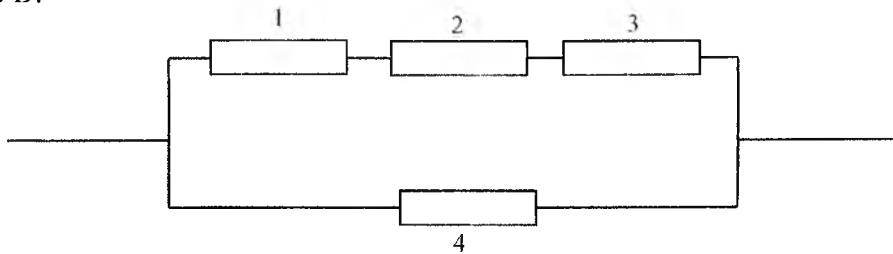


Рис. 1

- Резистори з опорами 10 Ом, 20 Ом і 30 Ом з'єднані паралельно й приєднані до джерела постійної напруги 36 В. Яку потужність споживає кожний резистор?
- Резистор з опором 15 Ом приєднаний до джерела постійної напруги. У скільки разів зміниться кількість теплоти, що виділяється в резисторі за 1 с, якщо послідовно із цим резистором увімкнути другий з опором 60 Ом?
- Приміщення освітлюється чотирма послідовно з'єднаними лампами, на кожній з яких написано «12 В; 25 Вт». Лампи світять із нормальним розжаренням. Одна з ламп перегоріла, і її замінили лампою, на якій написано «12 В; 40 Вт». Чи буде нова лампа світити яскравіше за інші? Збільшиться чи зменшиться загальна потужність, споживана лампами?
- Резистори з опорами 24 Ом і 72 Ом приєднують до джерела постійної напруги в одному випадку послідовно, а в іншому — паралельно. У якому випадку в першому резисторі виділиться більша кількість теплоти за той самий час? У скільки разів?
- Якщо приєднати лампу, на якій написано «220 В; 100 Вт» до джерела постійної напруги 1,5 В, то сила струму в лампі дорівнюватиме 25 мА. У скільки разів опір вольфрамової нитки розжарювання в робочому режимі більший, ніж при кімнатній температурі.

### Другі справи

«Пік Ома» (суміш навичок) – пропонується вийти на вершину якнайшвидше (рис. 2)!

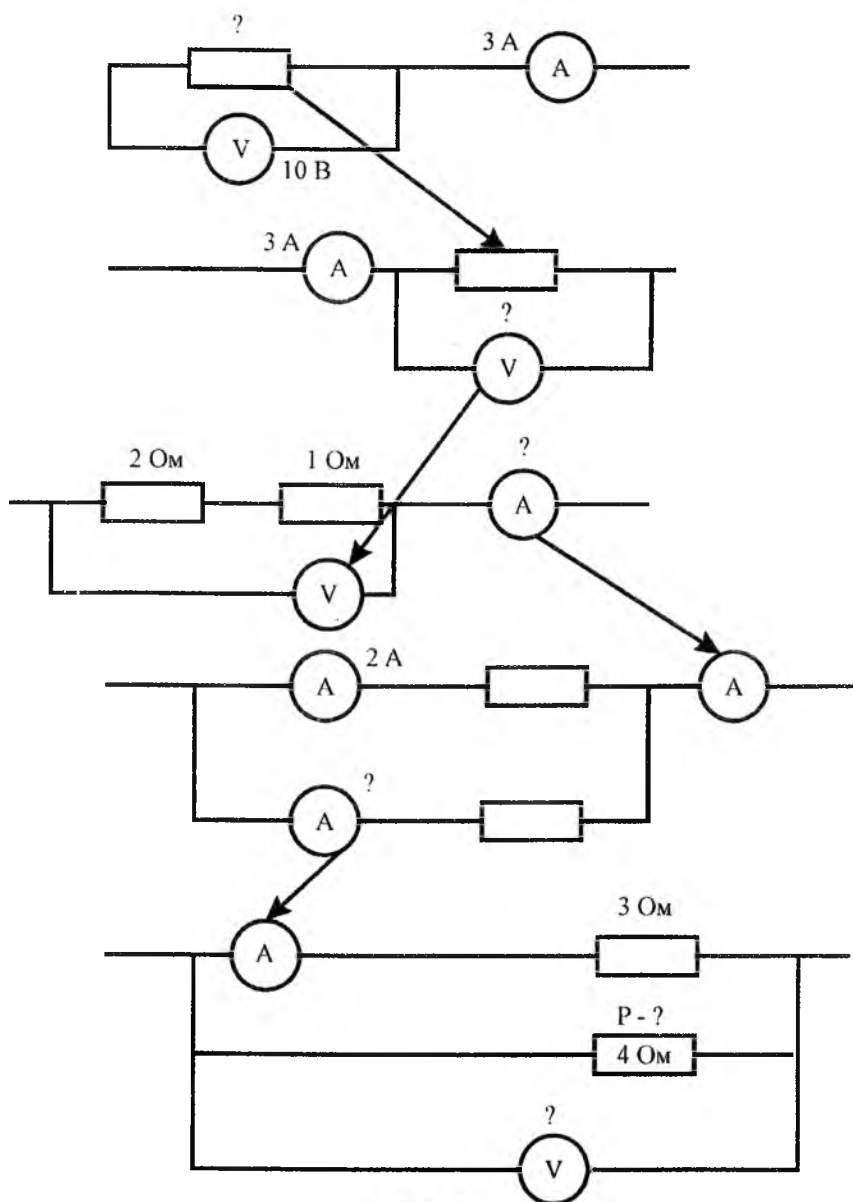


Рис. 2

### **Фірмова страва**

«ПРЕЛ» (суміш працелюбності та фізики) – на цьому етапі учні презентують власні проекти, наприклад, винаходи чи методи у сфері економії електричної енергії.

### **Десерти**

«Новорічний» (суміш радісних емоцій) – учням пропонується експериментальна задача:

Візьміть ялинкову гірлянду і порахуйте кількість ламп у ній. Запишіть паспортні дані (номінальну напругу та силу струму) однієї лампочки. Розрахуйте фактичну напругу на лампочці при вмиканні гірлянди в мережу напругою 220 В та порівняйте її з номінальною.

### **Гарячі напої**

Коктейль (суміш минулих літ) – кожна група представляє історію відкриття або біографію вченого, що їх зацікавила.

#### **4. Підведення підсумків заняття.**

У процесі виконання кожного завдання викладачем виставляється оцінка, у кінці заняття підводиться підсумок і здійснюється коротке повторення вивченого матеріалу.

#### **5. Домашнє завдання:**

Таким чином, інтерактивні технології колективно-групового навчання покликані підтримувати та розвивати природні задатки та індивідуальні здібності дитини, допомагати в становленні її суб'єктності, соціальності, культурної ідентифікації та творчої самореалізації.

1. Гін В. Прийоми педагогічної техніки /В.І.Гін. – Х.: Веста: Видавництво «Ранок», 2007. – 176.
2. Інтерактивні технології навчання у початкових класах / Авт.-упоряд. І.Дівакова. – Тернопіль: Мандрівець. 2007. – 180 с.
3. Сучасний урок. Інтерактивні технології навчання: Наук.-метод. посібн. / За ред. О.Пометун. – К.: Вид. А.С.К. – 2003. – 192с.

**Бойчук Володимира Михайлівна** -- кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та експериментальної фізики ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Стинська Вікторія Володимирівна** – кандидат педагогічних наук, доцент кафедри педагогіки ім. Б. Ступарика ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

#### **Рецензент**

**Гасюк І.М.** – доктор фізико-математичних наук, декан фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».



# Фізика напівпровідників

УДК 021.315.592

І.С. Биліна

## ТОПОЛОГІЯ ТА ПРОЦЕСИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТОНКОПЛІВКОВИХ СПОЛУК PbTe:Sb(Bi) НА СЛЮДЯНИХ ТА СИТАЛОВИХ ПІДКЛАДКАХ

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: freik@p.u.if.ua*

Представлено результати АСМ-дослідження процесів структуроутворення у конденсатах PbTe:Sb(Bi) на підкладках із слюди та ситалу, отриманих відкритим випаровуванням у вакуумі при температурах осадження  $T_{\text{п}}=(470-520)$  К, температурі випаровування  $T_{\text{в}}=970$  К. Час осадження змінювався в межах  $\tau=(15-1200)$  с. Проаналізовано залежність основних топологічних характеристик від тривалості осадження. Показано, що домінуючим є механізм зародження Фольмера-Вебера.

**Ключові слова:** парофазні конденсати, плюмбум телурид, процеси росту.

I.S. Bylina

## TOPOLOGY AND STRUCTURE FORMATION OF THIN FILM COMPOUNDS PROCESSES PbTe:Sb(Bi) ON MICA AND GLASS CERAMICS SUBSTRATES

*Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

Presented by results of AFM-studies of processes of structure formation in condensates PbTe:Sb(Bi) on substrates of mica and glass ceramics, obtained by open evaporation under vacuum at deposition temperature  $T_{\text{S}}=(470-520)$  K, evaporation temperature  $T_{\text{E}}=970$  K. Time of deposition varied within the limits  $\tau=(15-1200)$  s. Analyzed dependence of the main topological characteristics of the duration of deposition. It is shown that the dominant mechanism nucleation is Folmer-Weber.

**Keywords:** vapor-phase condensates, lead telluride, the processes of growth.

### Вступ

Плюмбум халькогеніди і, зокрема PbTe, є перспективним напівпровідниковим матеріалом для створення активних елементів електроніки: детектори і джерела випромінювання в інфрачервоній області оптичного спектру, термоелектричні перетворювачі енергії для температур (500-850) К [1,2]. Тонкоплівкові парофазні конденсати плюмбум телуриду завдяки їх технологічності отримання, у значній мірі розширюють можливості їхнього використання у мікроелектроніці [1,3]. Робочі характеристики таких приладових структур визначаються структурним станом, морфологічними особливостями та топологією поверхонь цих конденсатів [4-7]. Легування PbTe гетеровалентними домішками, до яких відносяться сурма і вісмут, зумовлює модифікацію його електронної і фононної підсистем. Це пов'язано із амфотерними властивостями домішок Sb, Bi, які можуть займати місця як у катіонній підгратці, будучи ефективними донорами, так і підгратці халькогену, виступаючи акцепторами [8].

Метою роботи є вивчення процесів структуроутворення у парофазних конденсатах плюмбум телуриду, легованих сурмою та вісмутом PbTe:Sb(Bi) на підкладках із ситалу та свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт.

### I. Методика експерименту

Тонкі плівки і наноструктури отримували з парової фази випаровуванням у відкритому вакуумі наперед синтезованої сполуки PbTe:Bi із 1 ат.% вісмуту та PbTe:Sb із 0.25 ат.% сурми. В якості підкладок використовували пластини ситалу, які піддавалися попередній хімічній очистці та свіжі

сколи (0001) слюди-мусковіт марки СТА. Температура випарника для всіх досліджуваних в даній роботі зразків становила  $T_B = 970$  К, підкладок –  $T_{II} = (470 - 520)$  К (табл. 1). Час осадження складав: для PbTe:Sb/ситал – (15-240) с; PbTe:Bi/ситал – (15-120) с; PbTe:Sb/слюда – (15-300) с; PbTe:Bi/слюда – (240-1200) с відповідно. Товщину конденсатів визначали за допомогою інтерферометра МІІ-4. Морфологія поверхні наноструктур досліджувалася методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (м. Київ). Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ-досліджень крім морфології поверхні та профілограм у програмі Gwyddion визначено шорсткість та розміри нанокристалів у латеральному і нормальному напрямках.

Таблиця 1

Технологічні фактори осадження на підкладки із слюди та ситалу парофазних конденсатів PbTe:Sb(Bi) у відкритому вакуумі

№ зразка	$T_B$ , К	$T_{II}$ , К	$\tau$ , с	№ зразка	$T_B$ , К	$T_{II}$ , К	$\tau$ , с
PbTe:Sb/ситал				PbTe:Sb/слюда			
8	970	470	15	26	970	470	15
9			30	27			30
10			40	28			40
11			50	29			50
12			60	30			60
13			90	31			90
14			120	33			180
15			150	34			240
16			210	35			300
17			240				PbTe:Bi/слюда
PbTe:Bi/ситал				1			240
19	970	520	15	2	970	470	300
20			60	3			420
21			120	4			900
				5			1200

## II. Результати дослідження та їх обговорення

Технологічні фактори осадження у значній мірі визначають процеси зародження, росту і формування окремих нанокристалітів, які у свою чергу є відповідальні за морфологію конденсатів в цілому. Зокрема, при різному часі осадження (різна товщина конденсату) спостерігаються найбільш суттєві зміни в топологічних характеристиках отриманих плівок. На рисунках 1-4 представлено АСМ-зображення (а), профілографи (б) та гістограми розподілу нанокристалітів за висотою (в) у конденсатах PbTe:Sb(Bi) на підкладках із слюди та ситалу.

Видно, що для конденсатів PbTe:Bi/слюда одержані структури сформовані з нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. Середні розміри кристалітів при аналізі усіх зразків у нормальному до поверхні напрямку складають  $h_c = (12-60)$  нм, а у латеральному  $D_c = (28-68)$  нм. Зауважимо, що при парофазному рості, як правило, мають місце морфологічні зміни поверхні шарів за рахунок механічних напружень, які зумовлені невідповідностями у сталих ґраток, коефіцієнтів лінійного розширення конденсатів та підкладок, на які вони наносяться. При цьому фронт росту залишається плоским лише до досягнення деякої критичної товщини шару (приблизно в декілька моношарів (ML)). Після чого наступають умови, за яких відбувається поява хвилястого фронту а згодом з'являються навіть деякі виступи (у вигляді пірамід, що мають нанорозміри (рис.1 – а)). Вони забезпечують зменшення пружної енергії системи «конденсат-підкладка» і появляється можливість процесів самоорганізації. Зауважимо, що при парофазному осадженні можуть реалізуватися механізми зародження за Франком-ван-дер-Мерве (утворення суцільного шару конденсату), Странскі-Крастанова (передбачає утворення на початкових етапах осадження так званого змочуючого

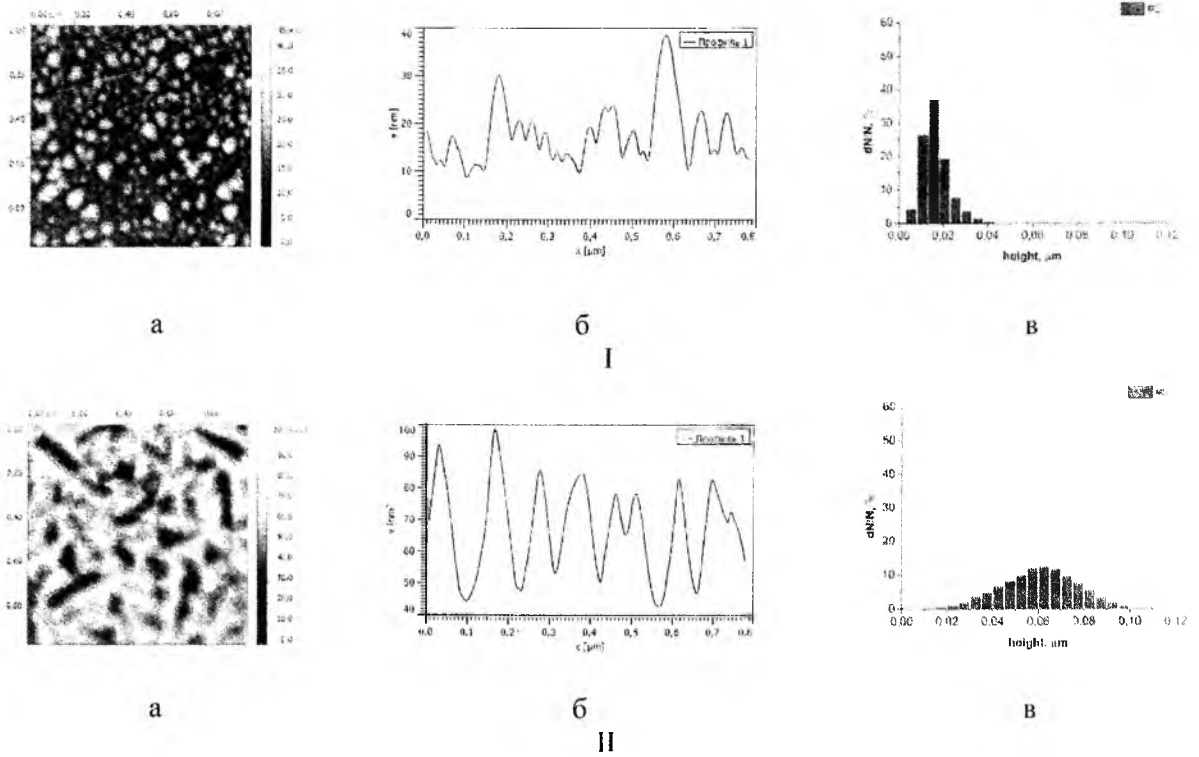


Рис. 1. 2D ACM-зображення (а) і профілограми (б) поверхні та гістограми розподілу нанокристалітів за висотою (в) у конденсатах  $\text{PbTe:Bi}/(0001)$  слюда, одержаних при часі осадження  $\tau$ , с: 300 – I (зразок № 2), 1200 – II (зразок №5); Температура випарування  $T_{\text{В}} = 970$  К, температура підкладки  $T_{\text{П}} = 470$  К (табл. 1)

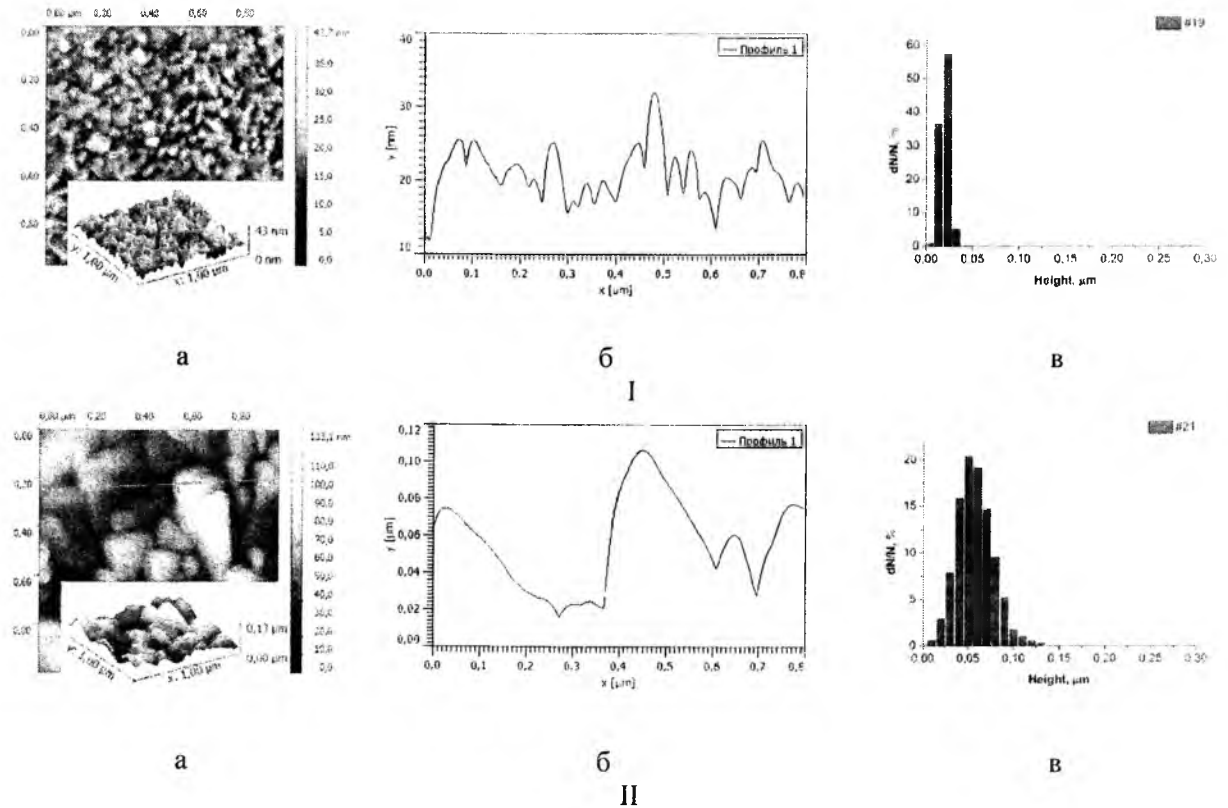


Рис. 2. 2D і 3D ACM-зображення (а), профілограми поверхні (б) та гістограми розподілу нанокристалітів за висотою (в) у конденсатів  $\text{PbTe:Bi}$ , отриманих на підкладках із ситалу при часі осадження  $\tau$ , с: 15(№19)-I, 120(№21)-II;  $T_{\text{В}} = 970$  К,  $T_{\text{П}} = 520$  К

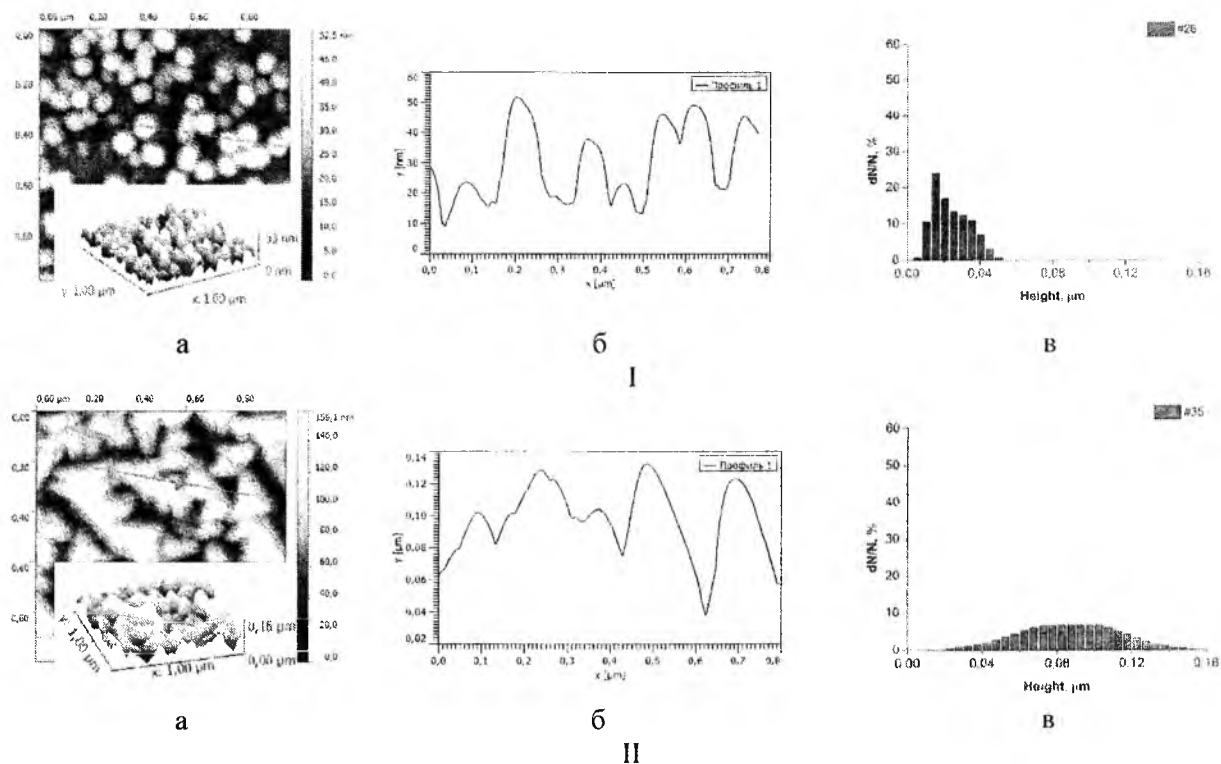


Рис. 3. 2D і 3D АСМ-зображення (а), профілограми поверхні (б) та гістограми розподілу нанокристалітів за висотою (в) у конденсатах структур PbTe:Sb, отриманих на підкладках із сколів (0001) слюди при різному часі осадження  $\tau$ , с: 15 (№26)-I, 300 (№35)-II;  $T_B = 970$  К,  $T_{II} = 470$  К

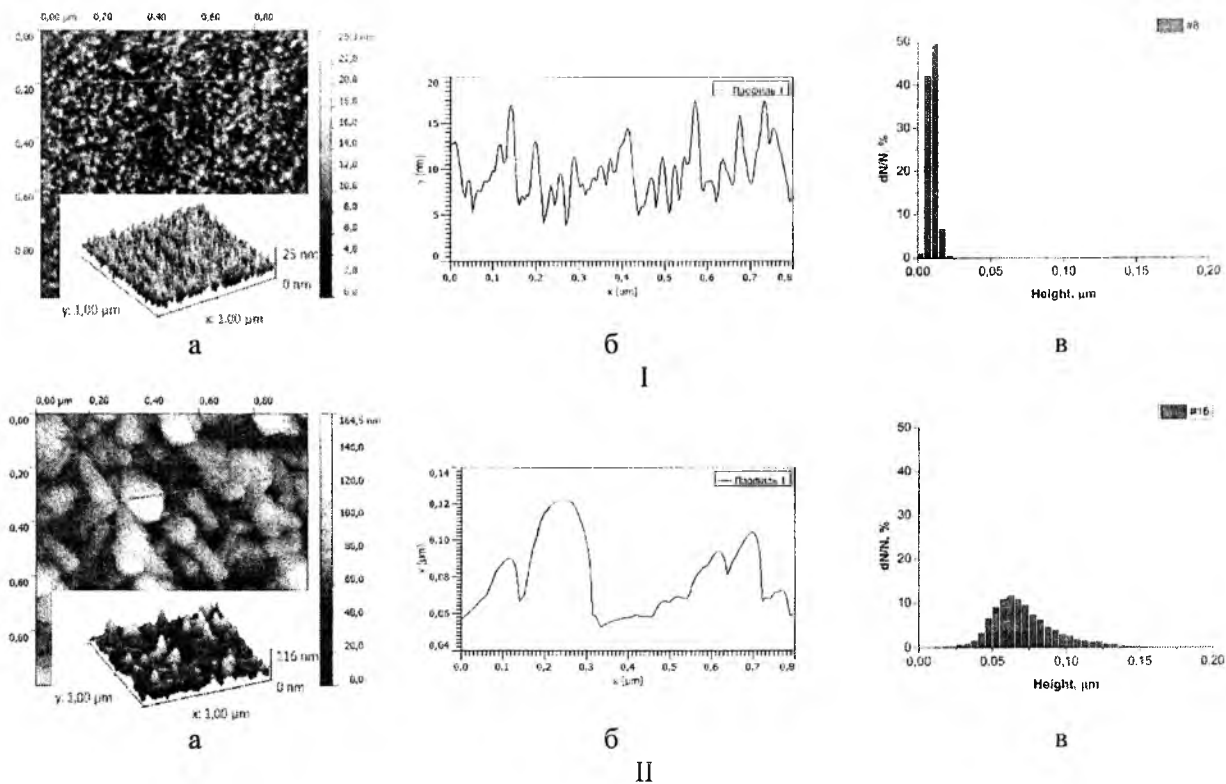


Рис. 4. 2D і 3D АСМ-зображення (а), профілограми поверхні (б) та гістограми розподілу нанокристалітів за висотою (в) у конденсатах PbTe:Sb, отриманих на підкладках із ситалу при різному часі осадження  $\tau$ , с: 15 (№8)-I, 210 (№16)-II;  $T_B = 970$  К,  $T_{II} = 470$  К

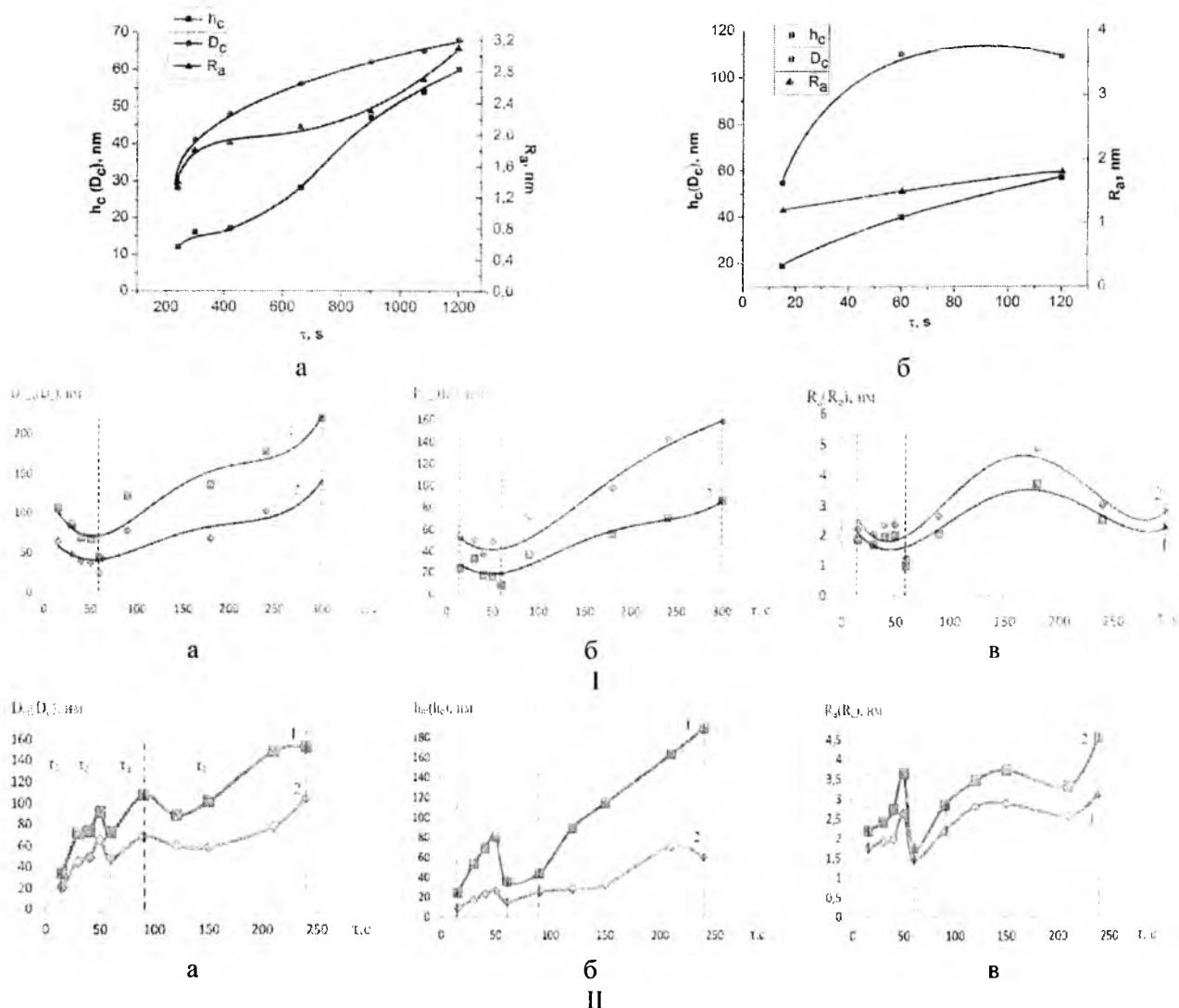


Рис.5. Залежності середніх висот ( $h_c$ ), латеральних розмірів ( $D_c$ ) та шорсткості ( $R_a$ ) парофазних конденсатів PbTe:Bi/слюда (а), PbTe:Bi/ситал (б), PbTe:Sb/слюда (I), PbTe:Sb/ситал (II) від часу осадження  $\tau$ , за температури випаровування  $T_B = 970$  К, температури осадження  $T_{II} = (470-520)$  К

шару із подальшим ростом пірамідальних наноструктур за рахунок зняття пружних деформацій) та Фольмера-Вебера (утворення зразу трьохвимірних окремих зародків наноструктур на поверхні субстрату) [9]. Аналізуючи АСМ-зображення (рис. 1) можна прийти до висновку, що переважаючим є механізм росту Фольмера-Вебера. Загальною характерною рисою формування наноструктур із збільшенням часу осадження  $\tau$  (рис. 1) є зростання як нормальних до поверхні, так і латеральних розмірів окремих нанокристалітів (рис. 1). Середня шорсткість  $R_a$  поверхонь конденсату адекватно змінюється із розмірами наноутворень і знаходиться у межах  $R_a = (1,2-3,2)$  нм (рис. 5, а).

На рис. 2 представлено деякі АСМ-зображення наноструктур PbTe:Bi/ситал. При аналізі всіх зразків, за досліджуваної температури випаровування  $T_B = 970$  К і осадження  $T_{II} = 520$  К, спостерігається процес, який включає нуклеацію (зародження) нової фази у вигляді окремих стовпчастих пірамідальних наноутворень незначних розмірів висотою (10-40) нм і діаметром (20-50) нм (рис. 2 – I). Із збільшенням часу осадження процес нуклеації є головним джерелом росту ступеня покриття субструктур. У наступному режимі агрегування нуклеація нових острівців припиняється, а адсорбовані на поверхні молекули беруть участь у рості вже сформованих структур. У режимі коалесценції на пізніх стадіях зростання, які реалізуються при значних часах осадження  $\tau = 120$  с мають місце злиття окремих наноструктур, що зумовлює зменшення їх щільності і формування окремих структурних «гігантів» і значного збільшення шорсткості поверхні (рис.2). Стосовно механізму росту, то у нашому випадку, за всіх умов осадження конденсатів PbTe:Bi на ситалі ми

спостерігаємо утворення і зростання окремих структур пірамідальної форми, що вказує на домінування механізму Фольмера-Вебера.

Тепер розглянемо залежність структурних характеристик від часу осадження  $\tau$  для парофазних конденсатів PbTe:Sb/слюда. Знову ж таки спостерігаємо, що час осадження динамічно впливає на характер формування як топології окремих наноутворень, так і самого рельєфу поверхні (рис. 3). У досліджуваному часовому проміжку чітко проявляється три інтервали, що відповідають часу до 15 с ( $\tau_1$ );  $\tau_2 = (15-60)$  с і  $\tau_3 = (60-300)$  с. Якщо на початкових етапах осадження ( $\tau_1$ ) формуються окремі наноутворення стовпчастої форми висотою від  $\sim 24$  нм до  $\sim 53$  нм і латеральними розмірами (65-106) нм (рис. 3 - I), то при подальшому осадженні пари ( $\tau_2$ ) густина наночасток зростає, а їх розміри збільшуються. У третьому часовому інтервалі осадження ( $\tau_3$ ) має місце формування окремих огранених пірамідальних структур значних розмірів: висота до  $\sim 159$  нм; латеральні розміри до  $\sim 220$  нм (рис. 3 - II). Що стосується інших характеристик отриманих наноструктур, то середня шорсткість поверхні конденсату адекватно змінюється із розмірами наноутворень і знаходиться в межах (1,0-3,70) нм із тенденцією її збільшення при зростанні величини наноструктур (рис. 5, I)

Що стосується структур PbTe:Sb/ситал (рис.4), то у досліджуваному часовому проміжку чітко проявляється чотири інтервали, що відповідають часу до 15 с ( $\tau_1$ );  $\tau_2 = (15-60)$  с,  $\tau_3 = (60-90)$  с і  $\tau_4 = (90-240)$  с (рис. 5, II). Якщо на початкових етапах осадження ( $\tau_1$ ) формуються однорідні наноутворення стовпчастої форми висотою (5-20) нм і латеральними розмірами (20-30) нм (рис. 5, II), то при подальшому осадженні пари ( $\tau_2$ ), поверхнева густина наночасток зменшується, а їх розміри зростають. У третьому часовому інтервалі осадження ( $\tau_3$ ) має місце формування однорідних окремих огранених тригональних структур значних розмірів: висота до  $\sim 45$  нм; латеральні розміри до  $\sim 108$  нм. Четвертий часовий інтервал  $\tau_4$  осадження пари є відповідальним за зростання знову окремих нанокристалітів до значних як латеральних розмірів  $\sim 140$  нм, так і висот  $\sim 180$  нм.

Таке поетапне часове формування наноструктур пов'язане із пошаровим їх ростом, яке супроводжується процесами нуклеації, агрегування та подальшому росту нанокристалітів. Середня шорсткість поверхні конденсату, адекватно змінюється із розмірами наноутворень і знаходиться в межах (1,4-2,9) нм із тенденцією її збільшення при зростанні величини наноструктур (рис. 5,II).

## Висновки

1. Представлено результати АСМ-дослідження топологічних особливостей наноструктур PbTe:Sb(Bi), отриманих на підкладках із слюди та ситалу за допомогою методу відкритого випарування у вакуумі за різних технологічних факторів.
2. Показано, що кінетика утворення самоорганізованих парофазних структур – складний процес, який включає стадії нуклеації, агрегування та коалесценцію наноструктур.
3. Встановлено, що парофазний ріст конденсатів PbTe:Sb(Bi) здійснюється за механізмом Фольмера-Вебера з утворенням окремих наноструктур на початкових стадіях зародження).

Автор висловлює щирю вдячність проф. Фреїку Д.М за постановку задачі дослідження та обговорення результатів дослідження.

Робота виконана згідно наукових проектів відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536) та НАН України (Державний реєстраційний номер 0116U006281).

1. Фреик Д.М. Физика и технология полупроводниковых пленок/ Д.М. Фреик, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская – Львів: Вища школа, 1988. – 152 с.
2. Зимин. С. П. Наноструктурированные халькогениды свинца: монография / С. П. Зимин, Е.С. Горлачев. – Ярославль: ЯрГУ, 2011. – 232 с.
3. Бубнов Ю.З. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме / Ю.З. Бубнов, М.С. Лур'є, Ф.Г. Старос, Г.А. Филаретов. – Л.: Энергия, 1975. – 161 с.
4. Springholz G. Self-organized growth of three-dimensional quantum-dot crystals with fcc-like stacking and a tunable lattice constant / G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolis, G. Bauer.// Science. – 1998. – Vol. 282. – P. 734–737.
5. AFM characterization of PbTe quantum dots grown by molecular beam epitaxy under Volmer–Weber mode / S. Ferreira, B. Neves, a.o. // J. Cryst. Growth. – 2001. – Vol. 231, № 1–2. – P. 121–128.
6. Self-assembled semiconductor quantum dots with nearly uniform sizes / K. Alchalabi, D. Zimin, G. Kostorz, H. Zogg. // Phys. Rev. Lett. – 2003. – Vol. 90, № 2. –P. 026104.

7. Водопьянов В. Н. Самоорганизация трехмерных нанобразований теллурида свинца в условиях, близких к термодинамическому равновесию / В. Н. Водопьянов, А. П. Бахтинов, Е. И. Слынько, та ін. // *Письма в ЖТФ*. – 2005. – Т. 31, вып. 16. – С. 88-94.
8. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^4B^6$  / Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова – М.: Наука. 1975. – 195 с.
9. Волков С.В. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали./ С.В. Волков, Є.П. Ковальчук, В.М. Огенко, О.В. Решетняк. – К.: «Наукова думка», 2008. – 672 с.

*Биліна Іван Сергійович* – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

**Рецензент**

*Рувінський М.А.* – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

## ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника "Фізика. Функціональні матеріали" видається два рази на рік українською мовою.

**Тематика журналу:**

- фізичне матеріалознавство;
- фізико-хімічні властивості твердих тіл;
- фізика і хімія поверхні;
- наносистеми, наноструктури, нанотехнології;
- магнітна та електронна структура твердих тіл;
- матеріали електронної техніки;
- інформаційні технології;
- історія і методика викладання фізики.

**Рукописи подаються авторами** українською мовою у двох примірниках, надруковані шрифтом Times New Roman через 1 інтервал в один стовпчик з однієї сторони аркуша формату А4 з полями: верхнє, нижнє, правє – по 2 см, лівє – 3 см та на електронному носіїві.

**Загальний обсяг** статті, включаючи рисунки і таблиці, не повинен перевищувати 8 сторінок. Обсяг оглядових статей до 25 сторінок.

**Правила оформлення рукопису:**

1. УДК.
2. **Ініціали та нрїзвище(а) автора(ів)** (12 кегль, розміщено по центру).
3. **Назва статті** (12 кегль, напївжирний шрифт, прописний, розміщено по центру).
4. **Установа**, де виконано роботу (повна поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти) (9 кегль, курсив, розміщено по центру).
5. **Резюме** об'ємом до 100 слів, написане українською (на початку статті) та англїйською (в кінці статті) мовами (10 кегль, розміщенє по ширині).
6. **Ключові слова:** написані українською (на початку статті) та англїйською (в кінці статті) мовами; до 10 слів (10 кегль, розміщені по ширині).
7. **Текст** (11 кегль, розміщений по ширині, абзац – 1,25 см).
8. **Формули** вдруковані за допомогою редактора MS Equation Editor.
9. **Рисунки** з підписами до них (10 кегль, по центру) подаються на окремому аркуші.
10. **Посилання** на літературу повинні нумеруватись послїдовно у порядку їх появи в тексті статті.

**Рукописи подаються за адресою:**

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
Фізико-технічний факультет  
Науковий журнал «Вісник Прикарпатського національного університету  
імені Василя Стефаника. Серія «Фізика. Функціональні матеріали»  
вул. Шевченка, 57, кімн. 012, м. Івано-Франківськ

**Головний редактор**

д.ф.-м.н. Будзуляк Іван Михайлович

**Відповідальні секретарі:**

к.ф.-м.н. Никируй Любомир Іванович,

к.ф.-м.н. Яблонь Любомир Степанівна



## ЗМІСТ

### ФІЗИКА ТВЕРДОГО ТІЛА

<i>І.П. Яремій, Б.К. Остафійчук</i> Дефекти структури приповерхневих шарів йонно-імплантованих епітаксійних плівок та монокристалів гранату	3
--	---

### ФІЗИКА І ХІМІЯ ПОВЕРХНІ

<i>Н.Я. Іванічок, І.М. Будзуляк</i> Фізико-хімічні процеси накопичення заряду в гібридних системах нанопористий вуглець / шпінель	21
--	----

<i>У.О. Томин, І.П. Яремій</i> Анізотропні ефекти в дефектній підсистемі іонно-імплантованих матеріалів із структурою гранату	33
--	----

### НАНОСИСТЕМИ, НАНОСТРУКТУРИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

<i>І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Н.Я. Іванічок</i> Питомі характеристики суперконденсаторів, сформованих на основі високопористого вуглецю, з використанням водних розчинів сульфатів Li, Na і K	43
---	----

<i>В.К. Остафійчук, А.Ю. Підлузна, І.І. Grygorchak, М.В. Nykypanchuk, І.М. Budzulyak, М.М. Mitsov, L.S. Yablon</i> Li <sup>+</sup> - intercalation in talc doped by oxygen and sulfur	51
--	----

<i>І.М. Будзуляк, Л.М. Гуменюк</i> Структура, фізичні та електрохімічні властивості нанодисперсного TiO <sub>2</sub> , легованого ніобієм і цирконієм	58
--	----

### ФІЗИЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

<i>Б.К. Остафійчук, Д.І. Попович</i> Фізико-хімічні властивості низькорозмірних лазерносформованих оксидних та нітридних структур	70
--	----

<i>Коцюбинський В.О., Миронюк І.Ф., Челядин В.Л., Остафійчук Б.К., Мокляк В.В., Груб'як А.Б.</i> Синтез, структура та електрохімічні властивості гідратованого діоксиду титану	93
---	----

### ІСТОРІЯ І МЕТОДИКА ВИКЛАДАННЯ ФІЗИКИ

<i>Л.С. Яблонь, В.М. Бойчук, І.М. Ліщинський</i> Тестові завдання з курсу фізики (розділи «Механіка» та «Електрика») для дистанційного контролю знань студентів напряму підготовки «Комп'ютерна інженерія»	108
---	-----

<i>В.М. Бойчук, В.В. Стинська</i> Особливості використання технології колективно-групового навчання у процесі вивчення фізики	138
--	-----

### ФІЗИКА НАПІВПРОВІДНИКІВ

<i>І.С. Біліна</i> Топологія та процеси структуроутворення тонкоплівкових сполук PbTe:Sb(Bi) на слюдяних та ситалових підкладках	144
---	-----

## CONTENTS

### SOLID STATE PHYSICS

*I.P. Yaremiy, B.K. Ostafiychuk*

Defects in the structure of the subsurface layers of ion-implanted epitaxial films and single crystals of garnet 3

### PHYSICS AND CHEMISTRY OF SURFACES

*N.Ya. Ivanichok, I.M. Budzulyak*

Physical and chemical processes accumulation in charge hybrid system nanoporous carbon / spinel 21

*U.O. Tomyn, I.P. Yaremiy*

Anisotropic defect subsystem effects in ion-implanted material structure of grenades 33

### NANOSYSTEMS, NANOSTRUCTURES, NANOTECHNOLOGY

*I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, R.P. Lisovsky, N.Ya. Ivanichok*

Specific characteristics of supercapacitors made based on highly porous carbon using hydrogen sulfate Li, Na i K 43

*B.K.Ostafiychuk, A.Yu. Pidluzhna, I.I. Grygorchak, M.V. Nykypanchuk, I.M. Budzulyak, M.M. Mitsov, L.S.Yablon*

Li<sup>+</sup> - intercalation in talc doped by oxygen and sulfur 51

*I.M. Budzulyak, L.M. Gumenyuk*

Structure, physical and electrochemical properties of nanoparticle TiO<sub>2</sub> doped with niobium and zirconium 58

### PHYSICAL MATERIALS

*B.K. Ostafiychuk, D.I. Popovych*

Physical and chemical properties oxide and nitride low-dimensional structures formed using a laser 70

*V.O. Kotsyubynsky, I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn, B.K.Ostafiychuk, V.V. Moklyak, A.B. Grub'yak*  
Synthesis, structure and electrochemical properties of hydrated titanium dioxide 93

### HISTORY AND METHODS OF STUDY PHYSICS

*L.S.Yablon, V.M. Boychuk, I.M. Lishchynsky*

Tests of course in physics (sections «Mechanics» and «Electricity») for remote monitoring of student specialty «Computer engineering» 108

*V.M. Boychuk, V.V. Stynska*

Features of use collective-group learning in the study of physics 138

### PHYSICS OF SEMICONDUCTORS

*I.S. Bylina*

Topology and structure formation of thin film compounds processes PbTe:Sb(Bi) on mica and glass ceramics substrates 144

НБ ПНУС



794274