

Міністерство освіти і науки, молоді та
спорту України
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника



ВІСНИК
Прикарпатського
національного
університету
імені Василя Стефаника

ВИПУСК XIII

Серія Хімія

ФІЗИКА ТА ХІМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

2011

УДК 621.315.592

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА
СПОРТУ УКРАЇНИ

ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ

імені Василя Стефаника

СЕРІЯ ХІМІЯ

ВИПУСК XIII



Івано-Франківськ
2011

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА
СПОРТУ УКРАЇНИ**

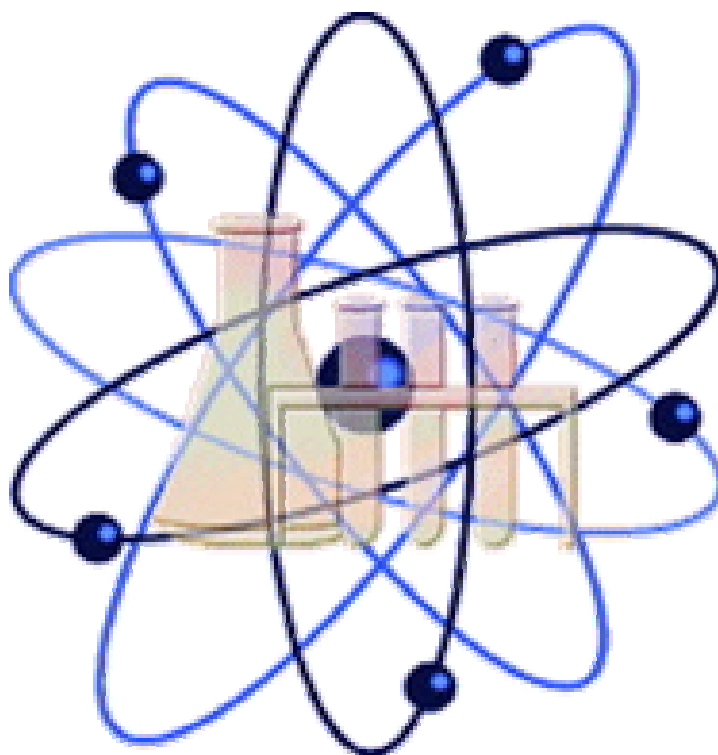
**Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника**

ВІСНИК

**Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника**

Серія ХІМІЯ

ВИПУСК ХІІІ



ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

ФІЗИЧНА ХЕМІЯ

ХЕМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ПЛАСТИЧНИХ МАС

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ

ДІЛОВА ТА НАУКОВА УКРАЇНСЬКА МОВА

ПЕРСОНАЛІ

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

ББК 541
В53

*Друкується за ухвалою Вченої Ради Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника.
Протокол № 4 від 27.04.2011.*

Редакційна колегія: д.х.н. І.Ф. МИРОНЮК (*головний редактор*), д.т.н., проф. Г.О. СІРЕНКО (*заступник головного редактора*), Л.М. СОЛТІС (*відповідальний секретар*), д.х.н., проф. Б.М. ГУЦУЛЯК, д.х.н., проф. В.О. ЛАВРЕНКО, д.т.н., проф. П.І. МЕЛЬНИК, д.ф.-м.н., проф. Б.К. ОСТАФІЙЧУК, д.х.н., проф. З.Г. ПІХ, д.х.н., проф. Д.М. ФРЕЙК, д.х.н., проф. О.В. ШИЙЧУК, к.т.н., доц. В.П. БЕЖЕНАР к.х.н., доц. О.М. ВЕРСТА, к.т.н., доц. І.Ю. КОСТІВ, к.т.н., доц. С.А. КУРТА, к.х.н., доц. Б.Л. ЛИТВИН, к.х.н. А.В. ЛУЦАСЬ, к.х.н., доц. Є.Р. ЛУЧКЕВИЧ, к.т.н., доц. М.П. МАТКІВСЬКИЙ, к.х.н. Л.Я. МІДАК, к.х.н., доц. Т.М. ТАРАС, к.х.н. Т.Р. ТАТАР-ЧУК, к.т.н., доц. М.І. ХОМА.

Адреса редакційної колегії:
76000, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, авд. 718.
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

**Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія
Хімія. – Івано-Франківськ: 2011. – Випуск XIII. – 205 с.**

Тематична спрямованість Вісника: за результатами досліджень і наукові оглядові статті та рецензії за розділами: неорганічна хемія, органічна хемія, аналітична хемія, фізична і колоїдна хемія, хемія високомолекулярних сполук, пластичні маси, радіохемія, трибохемія, хемія і технологія мастильних матеріалів, композиційні матеріали, хемічна технологія, біоорганічна хемія (хемічні науки), хемія твердого тіла (хемічні науки), фізика твердого тіла (фізико-математичні науки), математичні методи в хемії і хемічній технології, українська хемічна термінологія та номенклатура тощо.

Сфера розповсюдження – загальнодержавна. Вісник адресується викладачам, студентам, науковим співробітникам вищих навчальних закладів, науковим співробітникам науково-дослідних інститутів Національної Академії Наук України та Академії галузевих Міністерств України.

**Newsletter Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk. Herald. Chemistry. –
Ivano-Frankivsk: 2011. – Part XIII. – 205 p.**

The subject of Newsletter: the results of research and scientific review articles and reviews by section: Inorganic Chemistry, Organic Chemistry, Analytical Chemistry, Physical and Colloidal Chemistry, Chemistry of Highly Molecular Compounds, plastic material, Radiochemistry, Tribochemistry, Chemistry and Engineering of Lubrication Oil, Composite Materials, Chemical Technology, Bioorganic Chemistry (chemical sciences), Chemistry of Solid State (chemical sciences), Physics of Solid State (physical and mathematical sciences), mathematical methods in chemistry and chemical technology, Ukrainian chemical terminology and nomenclature etc.

Scope of dissemination is a national. Journal addressed teachers, students, researchers of higher education institutions, researchers of scientific and research institutes of the National Academy of Sciences of Ukraine and the Academy of sectoral Ministries of Ukraine.

Наукове видання зареєстроване Міністерством юстиції України. Свідоцтво про державну реєстрацію: Серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007 р.

Засновник: Державний вищий навчальний заклад «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання.

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2011

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Наукове видання

ВІСНИК

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Серія Хімія. Випуск XIII. 2011.

Видається з 1995 р.

Адреса редакційної колегії:

76000, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7 поверх).

Тел. 0342.59.61.69; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

Ministry of Education and Science, Youth and Sport of Ukraine

Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk

NEWSLETTER

Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk

Herald. Chemistry. Part XIII. 2011.

Published since 1995

Editorial address:

Institute of Natural Sciences, Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,

201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.

Tel. 0342.59.61.69; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

Листування

Катедра неорганічної та фізичної хемії,

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна.

E-mail: sirenkog@rambler.ru

Correspondence

Department Inorganic and Physical Chemistry,

Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,

57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine.

E-mail: sirenkog@rambler.ru

Головний редактор: Миронюк І.Ф.

Старший редактор: Головчак В.М.

Літературний редактор: Сіренко Г.О.

Відповідальний за випуск: Солтис Л.М.

Комп'ютерний набір: автори статей.

Правка і верстка: Солтис Л.М.

Технічний редактор: Кузишин О.В.

Коректор: Гриців Н.

Під загальною редакцією доктора технічних наук, професора Сіренка Г.О.

Наукове видання зареєстроване Міністерством юстиції України.

Свідоцтво про державну реєстрацію серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007 р.

«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»
затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання

Передполіграфічна підготовка – Солтис Л.М.

Підписано до друку 27.04.2011 р. Формат 60×84. Папір офсетний. Гарнітура «Times New Roman». Умовн. друк. арк. – 10,4. Обл. вид. арк. – 10,9. Замов. 50. Наклад 100 примір.

Видавець

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

76000, м. Івано-Франківськ, вул. С.Бандери, 1, тел. 0342.71.56.22

І.М. Будзуляк

Лазерно-стимульовані перетворення у поверхневих шарах матеріалів різної структурної впорядкованості

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

Дослідження присвячені фундаментальним і прикладним проблемам взаємодії лазерного випромінювання з конденсованими системами різної структурної впорядкованості. Ретельно розглянуті перетворення у підсистемі взаємодіючих домішок і дефектів у напівпровідникових монокристалах і ферит-гранатових плівках, встановлені закономірності утворення впорядкованих структур у дефектно-домішкочивій підсистемі внаслідок їх самоорганізації під впливом лазерного опромінення.

Вперше систематизовано вивчені особливості поведінки нанодисперсних матеріалів і низькорозмірних структур у полі дії лазерного випромінювання, запропоновано і реалізовано новий спосіб стимуляції інтеркаляційних процесів за допомогою лазерного опромінення. Отримані інтеркаляти на основі InSe, GaSe, графіту з унікальними фізико-хімічними властивостями.

Виявлено, що лазерне опромінення нанокompatитів $TiO_2<Fe>$ і $TiO_2<Fe_3O_4>$ збільшує інтенсивність інтеркаляційних процесів в електрохімічних системах, сформованих на їх основі та призводить до зростання величини "гостьового" навантаження.

Розроблена та оптимізована методика отримання пористого активованого вуглецю для електрохімічних конденсаторів надвеликої ємності, показано, що вкорінення в активований вуглець металів з високою густиною електронних станів (Cr, Mn, Er) підвищує питому ємність подвійного електричного шару в системі активований вуглець/електроліт. Встановлено, що лазерне опромінення активованого вуглецю з високою ($>1000 \text{ м}^2/\text{г}$) питомою поверхнею призводить до стабілізації поверхневих станів та перерозподілу легуючої домішки у матриці пористого вуглецю.

Ключові слова: лазерне опромінення, напівпровідники, ферит-гранатові плівки, нанодисперсні матеріали, подвійний електричний шар (ПЕШ), питома поверхня, пористі вуглецеві матеріали (ПВМ), інтеркаляція, низькорозмірні структури.

I.M. Budzulyak

Laser-Stimulated Transformations within Surface Layers of Differently Structured Materials

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

The investigation is devoted to fundamental and applied problems of laser radiation interaction with differently structured condensed solid state systems.

Interacting point defects systems action in complex semiconductors and ferrite garnet films as the result of laser irradiation were detailed studied; the influences of there charge and energetic states on physical properties investigated systems were established.

The formation ordered linear defect structures after laser irradiation PbTe and CdSb were fixed and explained.

For the first time the features of nanodispersed materials and low-dimension structures after the laser irradiation were systematically studied; new variant of laser stimulation intercalation processes were offered and on principle intercalation new intercalation compounds as InSe<Cu>, InSe<Ga>, GaSe<Ga>, graphite $<H_2SO_4>$ were obtained.

The method of activated carbon materials production as electrode materials for electrochemical capacitors was developed and optimized.

With the aim of carbon material specific capacity increasing the methods of it modification by metal with high density of electron states (Cr, Mn, Er) doping which the next laser treatment were proposed. The forming fractal aggregates from injected metals are fixed; the laser treatment give the possibility to operate of structure's fractal dimensionality and, as result, this is the way of foreseen modification of electrophysical properties of carbon materials.

Key words: laser irradiation, semiconductors, ferrite garnet films, nanodispersed materials, porous carbon materials, intercalation, low-dimension structures.

Стаття поступила до редакції 11.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Розв'язання проблеми отримання нових функціональних матеріалів нерозривно пов'язане з пошуком і реалізацією різноманітних технологій, зокрема із створенням конденсатів із довільним ступенем дисперсності та формуванням різних за генезисом конденсованих структур (модульованих кристалічних, аморфних, нанокристалічних). У зв'язку з цим актуальною є проблема ефективного управління структурою та властивостями матеріалів, яку можна розв'язати у термодинамічно нерівноважних умовах шляхом термічної обробки, дією висококонцентрованих потоків частинок, потужного лазерного випромінювання, легуванням тощо. Характерно, що під час дії достатньо інтенсивних зовнішніх факторів, які переводять досліджувану систему в сильно нерівноважний стан, можливе утворення самоорганізованих структур, коли замість одного стабільного шляху розвитку процесу з'являється кілька можливих напрямків еволюції системи. Причому, вибір напрямків розвитку системи здійснюється самою системою через хаотичний рух і наростання флуктуацій. Структурна самоорганізація систем, які формуються чи еволюціонують в екстремально нерівноважних умовах, невід'ємна від процесів локалізації вільного об'єму, в результаті чого формуються пористі матеріали з фрактальною розмірністю структури. Значний інтерес уявляють собою процеси самоорганізації у різних матеріалах, які зумовлені дією потужного лазерного випромінювання. Поверхневі шари, будучи складною системою збуджень, напружень і дефектів під час лазерного опромінювання, можна розглядати як відкриту систему, що знаходиться далеко від стану рівноваги. Лазерне випромінювання, маючи унікальні енергетичні, спектральні, просторові та часові характеристики, є досить ефективним інструментом для реалізації самоорганізації дисипативних структур із наперед заданими властивостями.

Особливу зацікавленість викликають дослідження нестійкостей і самоорганізації структури у системі домішок і дефектів у конденсованих систем, зумовлених поєднанням дії потужного лазерного опромінювання з термічним впливом. Унаслідок такого впливу за різних умов і в матеріалах різної природи утворюються впорядковані структури з певною густиною дефектів, пор, дислокацій з різною геометрією (двомірні ґратки, концентричні кола, радіально-променеві утворення, спіралі, лабіринти тощо). Такі перетворення у

системі домішок і дефектів у опромінених поверхневих шарах матеріалу можуть істотно змінити їх енергетичний і зарядовий стан, а у ряді випадків призвести до анігіляції частини таких дефектів. При цьому для різних структурних модифікацій конденсованих систем такі перетворення є суттєво різними, а отже існує широкий клас явищ і процесів, які викликають значний науковий і практичний інтерес, дослідження яких є особливо актуальне для напівпровідникової і молекулярної електроніки, пристроїв перетворення, генерування та накопичення електричної енергії.

За літературними даними вплив потужного лазерного опромінювання у поєднанні з термічною дією на структуру і властивості поверхневих шарів матеріалів різної будови, у тому числі нанодисперсних і нанопористих матеріалів, виділені у найсуттєвіші нерозв'язані проблеми.

Мета роботи полягала у розробці фізико-технологічних засад лазерної та термічної модифікації конденсованих матеріалів різної природи та виявленні умов і режимів, при яких їм привносяться нові властивості, що визначають експлуатаційні характеристики пристроїв електроніки; розвитку фізичних уявлень про процеси взаємодії потужного лазерного випромінювання з монокристалічними, нанодисперсними і нанопористими матеріалами та з'ясуванні природи фізичних явищ, що їх супроводжують; розробці наукових засад формування матеріалів і структур із наперед заданими властивостями шляхом термічної і лазерної їх обробки.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- науково обґрунтувати вибір матеріалів для дослідження та технологічних операцій їх модифікації;
- встановити оптимальні режими термічної і лазерної обробки матеріалів різної структурної впорядкованості;
- дослідити фізико-хімічні властивості, кінетику та механізми перетворень у лазерно- і термічно-модифікованих матеріалах різного хімічного складу, будови та структури поверхневих шарів;
- встановити загальні закономірності самоорганізації структури у моно-, мікро- та нанокристалічних матеріалах, спричиненої концентрованими потоками енергії теплового та лазерного випромінювання;
- розвинути фізичні основи промислово-перспективних технологій отримання активованого

вуглецю для електродів електрохімічних конденсаторів надвеликої ємності.

I. Експериментальна частина

1.1. Об'єктами дослідження є явища зміни структури і властивостей поверхневих шарів матеріалів різної структурної впорядкованості внаслідок термічної дії та потужного лазерного опромінення, їх фізична природа й основні закономірності.

1.2. Предметом дослідження є перетворення у поверхневих шарах напівпровідникових монокристалів CdTe, CdSb, In₄Se₃, InSe, GaSe, тальку, графіту, ферит-гранатових плівок, нанодисперсних формах TiO₂, нанопористого вуглецю, спричинених термічним і лазерним впливом, та закономірності, що формують експлуатаційні параметри низки пристроїв напівпровідникової і молекулярної електроніки.

1.3. Методи дослідження. У роботі використано комплекс методів досліджень, який включає в себе X-проміневу аналізу, Оже-електронну спектроскопію, месбауерівську спектроскопію, ЕПР-спектроскопію, ЯМР, малокутову X-проміневу спектроскопію, оптичну спектроскопію в ІЧ і видимій ділянках спектру, імпедансну спектроскопію, X-проміневу мікрозондову аналізу, растрову електронну мікроскопію, вольт-фарадні характеристики, вольтамперометрію. Результати досліджень надійно відтворювались, чому сприяв контроль умов і режимів лазерного і термічного впливу на досліджувані матеріали.

II. Результати та обговорення

2.1. Поведінка домішок і дефектів у складних напівпровідниках, що викликана дією лазерного опромінення.

1. Ця частина досліджень присвячена вивченню впливу потужного лазерного випромінювання на стан та вплив домішок і дефектів у складних напівпровідниках. Використовуючи комплекс електрофізичних, оптичних, мікрозондових досліджень були встановлені закономірності змін структури і властивостей напівпровідникових кристалів CdSb, CdTe, PbTe.

2. Модель, яка пояснює вплив лазерного опромінення із ділянки прозорості CdTe на його властивості, враховує те, що термодинамічний потенціал домішкової підсистеми при взаємодії домішок між собою змінюється таким чином, що дана підсистема переходить у більш стійкий стан. Тоді, якщо до опромінення р-CdTe містив рівновагові вакансії Cd з концентрацією N₁ і концентрацією міжвузлового Te – N₃, то, внаслідок лазерного опромінення генеруються додаткові вакансії Cd і міжвузловий Cd. При відсутності випаровування з поверхні концентрація додаткових вакансій Cd n₁' рівна концентрації

міжвузлового Cd. Внаслідок релаксації частина міжвузлового Cd анігілює з вакансіями Cd, внаслідок чого зникає n₁" останніх. Окрім того, частина міжвузлового Te локалізується на вакансіях Cd, його концентрація n₄. Тому, після опромінення, основні співвідношення між вказаними концентраціями, мають вигляд:

$$\left. \begin{aligned} n_2 &= n_1' - n_1'' \\ n_3 &= N_3 - N_1 - n_1' + n_1'' + n_1 \\ n_4 &= N_1 + n_1' - n_1'' - n_1 \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

де n₁, n₂, n₃, n₄ – концентрації вакансій Cd, міжвузлового Cd, міжвузлового Te та Te у вузлах Cd відповідно.

Із умови мінімуму термодинамічного потенціалу системи взаємодіючих домішок мають співвідношення:

$$\begin{aligned} kT \ln \frac{1-n_1}{n_1} &= \Phi_1 + (\Phi_{12} - \Phi_{13})(n_1' - n_1'') + \\ &+ \Phi_{13}(N_3 - N_1) + \Phi_{14}(N_1 + n_1' - n_1'') + \\ &+ (\Phi_{11} + \Phi_{13} - \Phi_{14})n_1, \end{aligned} \quad (2)$$

де Φ_1 – енергія утворення вакансії Cd;
 Φ_{11} , Φ_{12} , Φ_{13} , Φ_{14} – енергія взаємодії вакансій Cd відповідно між собою, міжвузловими атомами Cd, міжвузловими атомами Te та атомами Te, локалізованими на вакансіях Cd;
k – стала Больцмана;
T – абсолютна температура.

З графічного розв'язку рівняння (2) концентрація вакансій Cd визначається точкою перетину логарифмічної кривої, яка описує ліву частину рівняння, і прямою, яка описує праву частину рівняння (рис. 1).

Пряма l відповідає термодинамічній рівновазі кристалу до опромінення. У цьому випадку n₁ = N₁ і вираз (2) приймає вигляд:

$$kT \ln \frac{1-n_1}{n_1} = \Phi_1 + \Phi_{11}n_1 + \Phi_{13}(N_3 - n_1). \quad (3)$$

Після опромінення і релаксації концентрація вакансій n₁ визначається з рівняння (2), розв'язок якого представлено прямою 2 на рис. 1 з необхідністю перетину кривої у більш високій точці. Дійсно, у правій частині (2) основну роль відіграють добутки $(\Phi_{12} - \Phi_{13})(n_1' - n_1'')$ і $\Phi_{13}(N_3 - N_1)$, які являються додатними.

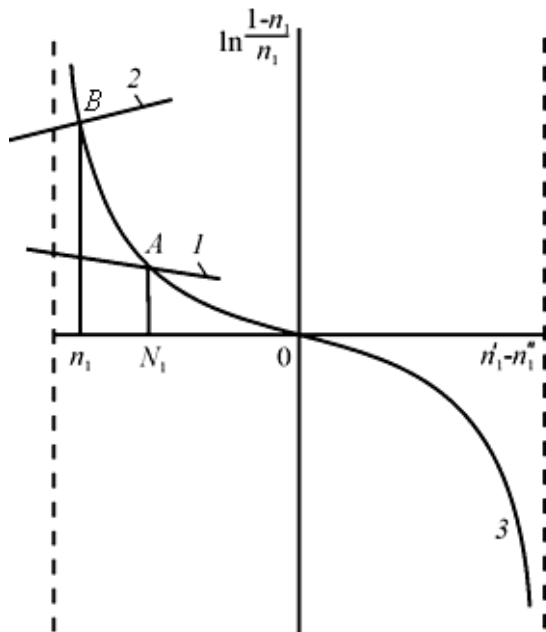


Рис. 1. Графічний розв'язок рівняння (2).

Таким чином, після опромінення і релаксації рівновагова концентрація дірок повинна зменшуватися, що підтверджується нашими дослідними даними.

3. Вперше досліджена структура приповерхневого шару PbTe до глибини ~300 мкм після дії лазерного випромінювання за умови $h\nu \geq E_g$. Методом пошарового травлення були досліджені особливості структурної досконалості приповерхневого шару, видозміненої лазерною дією. Зокрема для зразків, опромінених імпульсами лазера з густиною енергії ~3 Дж/см², після селективного травлення на неопроміненій половині зразка, з'явилися характерні ямки травлення, а на опроміненій стороні, на фоні вільної від ямок травлення поверхні, з'явилися одиничні плоскодонні ямки. Що свідчить про переміщення дислокації, оскільки ямка травлення, яка відповідала дислокації, зупиняє ріст її у глибину, продовжуючи, проте, рости в сторони, тобто стає плоскодонною. На користь такого припущення свідчить і той факт, що, чергуючи хемічне полірування з селективним травленням, на опроміненій стороні кристалу виявляється "розгін" дислокацій, тобто збільшення площі зразка, вільної від ямок травлення, тоді як окремі ямки травлення зосереджуються біля країв зразка. При цьому, середня густина ямок травлення по всій досліджуваній поверхні практично не змінюється у порівнянні з неопроміненою частиною поверхні зразка. Результати селективного травлення на різних глибинах дозволяють припустити наявність істотної міграції дислокацій у кристалі після дії лазерного опромінювання.

4. При подальшому знятті поліруючим травником деякого шару зразка виявляється висока густина частинок голкової форми (рис. 2). Утворення голкових включень під час дії лазер-

ного випромінювання, ймовірно, пов'язане з наявністю надстехіометричних включень Pb у матриці монокристалу PbTe. Оскільки температура та питоме тепло топлення Pb у кілька разів менші, ніж відповідні величини для PbTe і Te, то при даній густині енергії в імпульсі відбувається топлення тільки даних включень, після чого розтоп під великим тиском розповсюджується по мікротріщинах, які утворюються у місцях максимального градієнта температур. Тому, максимальна густина таких включень спостерігається на глибинах найбільшого градієнта температур. По мірі послідовного зняття шарів кількість голкових виділень зменшується аж до повного зникнення. В окремих випадках на цих же глибинах проявляється також сітка дислокацій (рис. 3). Це пов'язано з тим, що ростові дислокації в зоні дії термопружних сил, які виникають під час лазерної обробки, переміщуються по кристалу, займаючи положення, які відповідають мінімуму їх потенціальної енергії, розташовуючись в пересічних площинах.

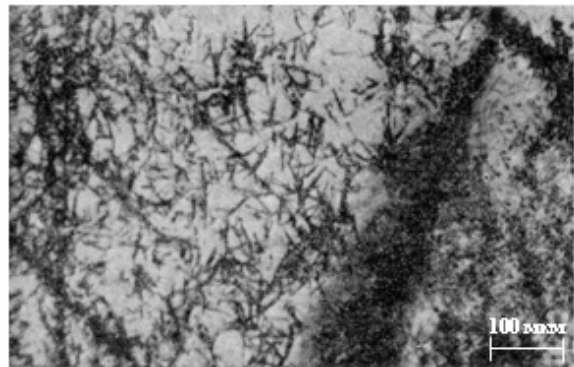


Рис. 2. Зображення виділення у вигляді голок надстехіометричних включень Pb в опроміненому PbTe.

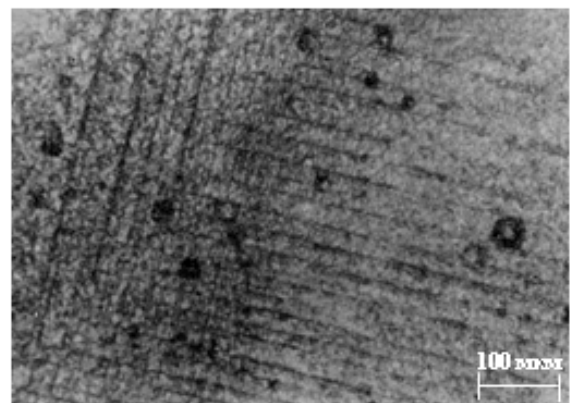


Рис. 3. Зображення дислокаційної сітки в лазерноопроміненому PbTe.

На глибинах 100-300 мкм від опроміненої поверхні, що значно більше товщини шару, в якому поглинається випромінювання, стандартні ямки травлення у селективному травнику не виявляються. Замість них витравлюється дрібнозернистий рельєф, який, при зменшенні тривалості травлення і відповідному зменшенні розмірів ямок травлення, являє собою виходи дисло-

кацій з густиною $(1-5) \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. Розподіл густини дислокацій за глибиною зразка (рис. 4) не є монотонним. На глибинах $h > 20 \text{ мкм}$ починають виявлятися плоскодонні ямки травлення збільшених розмірів. При $h > 35 \text{ мкм}$ у ділянці завтовшки 20-30 мкм проявляються голкові включення і виявляються дислокаційні сітки. Наступне травлення виявляє на глибинах 100-300 мкм ділянки дрібнозернистості з підвищеною на 2-3 порядки густиною дислокацій. І, нарешті, на глибинах 300-350 мкм відбувається перехід у ділянку зі структурною досконалістю, властивою вихідному матеріалу.

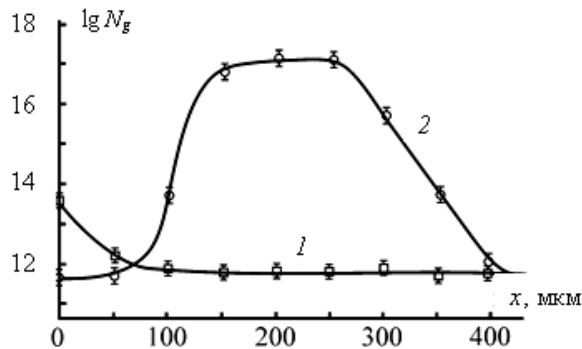


Рис. 4. Розподіл густини дислокацій за глибиною зразка PbTe: 1 – неопромінений зразок; 2 – лазерноопромінений зразок ($E = 3,2 \text{ Дж/см}^2$).

5. Причини утворення і закономірності чергування структурних змін, викликаних лазерним опроміненням у напівпровіднику, можна пояснити, виходячи з теплової моделі, згідно з якою під дією лазерного імпульсу в поверхневій ділянці кристалу створюється відповідний розподіл температур (рис. 5). Умовно дану залежність температури від глибини можна розбити на три характерні ділянки: I – максимальних температур з малим градієнтом температур; II – температур з найбільшим градієнтом температур; III – низьких температур з невеликим градієнтом температур.

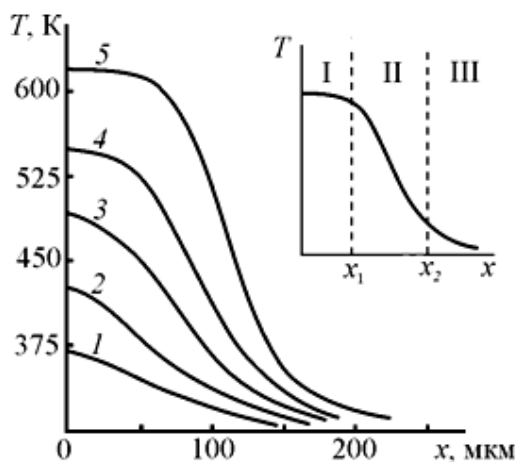


Рис. 5. Розподіл температур за глибиною зразка PbTe під час лазерного опромінення з енергією: 1 – $E_1 = 0,06 E_0$; 2 – $E_2 = 0,1 E_0$; 3 – $E_3 = 0,2 E_0$; 4 – $E_4 = 0,4 E_0$; 5 – $E_5 = 0,6 E_0$ (E_0 – порогова енергія лазерного руйнування).

Високі температури у характерній ділянці I і практична відсутність її градієнта сприяють значній рухливості дислокацій, їх руху і анігіляції, що підтверджується зниженням густини ямок травлення. У перехідній ділянці між I і II характерними ділянками висока температура і градієнт температур створюють умови для топлення надстехіометричного плюмбуму і утворення з них голкових структур. У характерній ділянці II, для якої властиві великі градієнти температур, створюються значні напруження, які і генерують дислокації у кристалі. При цьому, множення дислокацій можливе лише при перевищенні певної густини лазерного опромінення, що і спостерігається експериментально. Далі йде зона низьких температур з малим градієнтом, в якій структурних змін під дією лазерного опромінення не виявлено.

6. Таким чином, структурна досконалість монокристалів PbTe, після лазерної обробки, відрізняється значною неоднорідністю, яка виявляється як у розподілі дислокацій у площині, перпендикулярній до напрямку розповсюдження лазерного променя, та появою голкових новоутворень, так і в їх неоднорідному розподілі за глибиною зразка. Структурні зміни, які протікають при обробці PbTe лазерним випромінюванням з ділянки його фундаментального поглинання, пов'язані з виникненням у приповерхневому шарі неоднорідного поля термонапружень і генерацією нових структурних дефектів.

7. Збільшення густини енергії в імпульсі лазерного променя призводить не тільки до стрибкового росту величини густини дислокацій, але й ініціює нові структурні перетворення, які проявляються у відшаруванні тонких монокристалічних шарів напівпровідника та в утворенні періодичного рельєфу під даним шаром.

Зауважемо, що вказані перетворення проявляються лише в конкретному матеріалі і визначаються як природою напівпровідника, так і співвідношенням між енергією кванта випромінювання і шириною забороненої зони.

8. Розглянуто також вплив імпульсного лазерного випромінювання з густиною енергії 2-2,5 Дж/см² на елементний склад поверхні сколу монокристалів In₄Se₃, проведеного у вакуумі, який призводить до зменшення на ній концентрації атомів як кисню, так і карбону. Після витримки опроміненої поверхні тривалий час (2-3 доби) на повітрі, концентрація атомів кисню та карбону залишається у 1,3-1,5 рази меншою, ніж на контрольній неопромінений частині поверхні зразка. Піки оже-електронів атомів кисню та карбону, як показали дослідження таких зразків у режимі MELTI, зникають при очищенні поверхні In₄Se₃ йонами Ag⁺ через 4-7 с, що говорить про фізичну природу адсорбції атомів кисню та карбону на сколах In₄Se₃ і невелику товщину адсорбованого шару при вказаних густинах енергії лазерного опромінення. При $E > 2,5 \text{ Дж/см}^2$, поряд

з деяким зменшенням концентрації атомів карбону відбувається монотонне збільшення вмісту атомів кисню на поверхні сколу з ростом густини енергії випромінювання (рис. 6). Під час травлення поверхні пучком Ag^+ з енергією йонів 2 кеВ при емісії катоду ~ 15 мА атоми карбону видаляються через 15-20 с як на опроміненій, так і на контрольній поверхнях. Інша картина спостерігається у розподілі атомів кисню. На контрольній половині зразка атоми кисню видаляються йонами Ag^+ при тих же параметрах йонного пучка приблизно за той же час (15-20 с). Однак, на опроміненій поверхні він виявляється на великих глибинах. Найімовірніше, відбувається окиснення приповерхневого шару зразка, про що свідчить і зміна його фізичних властивостей. Зокрема, цим можна пояснити покращення оптичного пропускання монокристалів In_4Se_3 після лазерної обробки з $E > 3,5$ Дж/см², виявлене нами раніше.

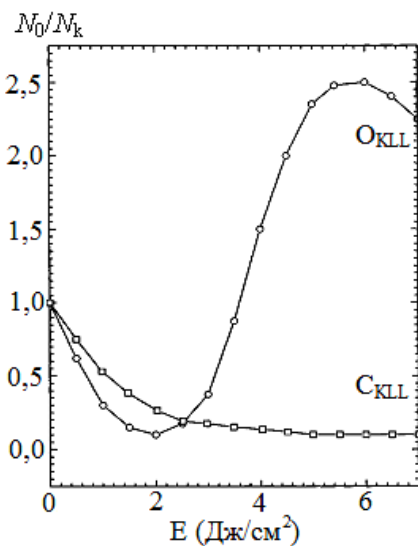


Рис. 6. Залежність відносної зміни концентрації атомів кисню та карбону на поверхні In_4Se_3 від густини енергії випромінювання лазера під час опромінення зразків на повітрі (N_0 – концентрація атомів кисню та карбону на неопроміненій поверхні, N_k – концентрація атомів кисню та карбону на опроміненій поверхні).

9. Лазерна обробка поверхні природнього сколу монокристалів In_4Se_3 у вакуумі зі залишковим тиском не вище, ніж 10^{-4} Па, приводить до зменшення вмісту атомів кисню та карбону. Однак, при $E = 6-7$ Дж/см², коли атоми кисню та карбону видаляються повністю, відбувається, візуально спостережуване, руйнування і випаровування поверхні.

10. Таким чином, встановлено, що при лазерному опроміненні однієї частини поверхні зразка у вакуумі відбувається десорбція атомів кисню та карбону з його неопроміненої частини поверхні і при $E = 8-10$ Дж/см² дані первні на опроміненій частині поверхні зразка не виявляються. Одним із можливих механізмів, що

пояснюють десорбцію атомів кисню та карбону з неопроміненої частини зразка, є генерація в приповерхневому шарі нерівновагових носіїв заряду і поверхневих електромагнітних хвиль великої амплітуди під дією лазерного імпульсу. У шаруватих напівпровідниках, у зв'язку з анізотропією фізичних властивостей уздовж шарів і перпендикулярно до них, поширення електромагнітних хвиль і перерозподіл нерівновагового заряду відбувається у декількох приповерхневих шарах, що забезпечує їхнє поширення на значні відстані від джерела генерації, яким у даному випадку служить піддана лазерному імпульсу певна ділянка монокристалу.

2.2. Лазерно-стимульоване перетворення у системі домішок і дефектів ферит-гранатових плівок (ФГП).

1. У цьому розділі представлені результати досліджень впливу імпульсного лазерного опромінення Ві- і LaGa-заміщених ФГП на їх структуру та магнітні і оптичні властивості.

2. Плівки складу $(YSmBiCa)_3(FeGeSi)_5O_{12}$ та $(YLa)_3(FeGa)_5O_{12}$ були вирощені методом рідкофазної епітаксії на підкладці гадоліній-галієвого гранату ($Gd_3Ga_5O_{12}$, ГГТ) з площиною зрізу (111). Модифікація приповерхневих шарів ФГП шляхом йонної імплантації проводилася у режимі, що виключає каналування та самовідпал. Обчислення профілю відносної деформації проводилося шляхом моделювання розсіяння X-променів у неідеальному кристалі на основі динамічної теорії у формі рівнянь Такагі.

3. Під час опромінення Ві-заміщених ФГП (товщиною $\sim 0,5$ мкм) імпульсами Nd-лазера, який працював у режимі вільної генерації, при густині енергії в імпульсі $E \leq 30$ Дж/см² зміни сталих ґраток та інтегральної півширини головних брегтівських піків плівок і підкладок у межах чутливості приладу виявлено не було. Також не виявлено змін намагніченості насичення та питомого фарадеївського обертання площини поляризації. Збільшення густини енергії випромінювання від 30 до 70 Дж/см² та використання дво- і трикратного опромінення однією і тією ж енергією приводить, при незмінній величині сталих ґратки плівки, до зменшення інтегральних півширин головних брегтівських піків плівки, що пов'язано із зменшенням величини мікронапружень у півці та збільшенням розмірів ділянок та об'ємів когерентного розсіяння. Під час опромінення ФГП густинами енергій $E >$ за 70 Дж/см² спостерігалось їх руйнування.

4. Аналіза спектрів поглинання у ділянці довжин хвиль 0,2-1,1 мкм і 4-25 мкм дає підстави стверджувати, що лазерне опромінення Ві-заміщених ФГП зменшує поглинання домішкою Ві у ділянці довжин хвиль $\lambda = 0,29-0,34$ мкм, але не змінює величину поглинання для локальних мінімумів при $\lambda = 0,55$ мкм та $\lambda = 0,31$ мкм, які відповідають домішці Pb^{2+} . Йони Si^{4+} і Ca^{2+} , а

також нестехіометрія за киснем, стимулюють появу іонів Fe^{2+} та Fe^{4+} , тому глибокий мінімум поглинання у ділянці $\lambda < 0,6$ мкм, для зразка, підданого трикратному опроміненню з густиною енергії в імпульсі 60 Дж/см^2 , ймовірно, пов'язане з йонами Fe^{4+} . Зменшення поглинання в ІЧ-ділянці спектру для зразків ФГП одно- і двократно опромінених густинами енергій в імпульсі від 40 до 60 Дж/см^2 свідчить про часткове впорядкування кристалічної структури ФГП.

5. У цій частині роботи наведено результати досліджень властивостей одно- і двократно імплантованих Ві-заміщених ФГП після дії лазерного опромінення. Режими попередньої імплантації йонами V^+ були такими: однократна імплантація з параметрами $U = 80 \text{ кеВ}$, $J = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ та $U = 110 \text{ кеВ}$, $J = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ і двократна імплантація – $U = 60 \text{ кеВ}$, $J = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ + $U = 150 \text{ кеВ}$, $J = 0,7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. На основі аналізу кривих дифракційного відбивання (КДВ), знятих до і після лазерного опромінення досліджуваних зразків, були розраховані профілі відносної деформації йонно-імплантованого шару. Під час розрахунків [у випадку імплантації легкими йонами (V^+)] профілі відносної деформації вибираються у вигляді суми профілів, пов'язаних з ядерними (описуються асиметричною гавсією) та електронними (описуються спадною віткою гавсією) енергетичними втратами. При дозах імплантації йонів V^+ менших $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ основний вклад у профілі відносної деформації вносить складова, що пов'язана з електронними втратами, і сумарний профіль є спадним.

6. Зважаючи на те, що у досліджуваних зразках максимальна відносна деформація менша 0,3% і співрозмірна з тією деформацією, яка обумовлена різницею сталих ґратки плівки і підкладки, до напружень, внесених йонною імплантацією, будуть додаватися також напруження, які вже існували в гетероструктурі, що може привести до незастосовності функціонального задання профілів деформації. Тому, в наведених розрахунках уточнення профілів проводилося шляхом цілеспрямованої зміни товщини та деформації підшарів приповерхневого шару. Приклад розрахованих за експериментальними КДВ профілів відносної деформації до і після лазерного опромінення представлений на рис. 7.

Зміна відносної деформації з глибиною, після опромінення, пов'язана із зміною концентрації радіаційних дефектів у результаті активаційних процесів міграції та відпалу внаслідок переданої енергії у формі тепла.

На профілях відносної деформації для всіх досліджених зразків прослідковуються дві ділянки за глибиною, у першій з яких переважають процеси міграції у глибину плівки, а в другій – процеси відпалу дефектів. Використовуючи друге рівняння Фіка методом різницевої схеми було визначено коефіцієнти дифузії в обох ділянках.

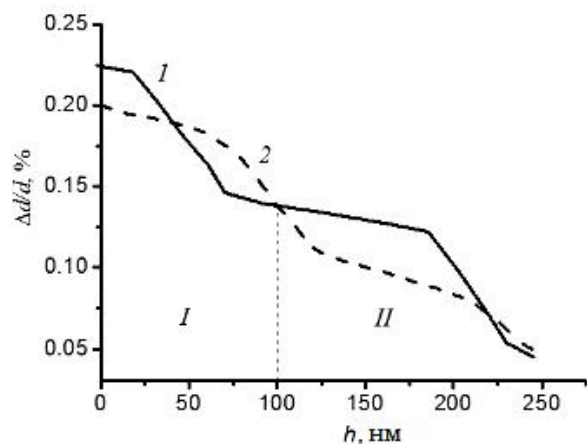


Рис. 7. Профіль відносної деформації імплантованої йонами V^+ з енергією $U = 80 \text{ кеВ}$ та дозою $J = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ Ві-заміщеної ФГП: 1 – до опромінення, 2 – після опромінення.

Міграція дефектів із поверхні в глибину плівки у першій ділянці викликана наявністю у приповерхневому шарі надлишку аніонних вакансій V_o , а зменшення дефектності у другій ділянці обумовлена релаксацією дефектів френкелівського типу $\text{V}_o\text{-I}_o$ (кисленова вакансія – міжвузловий атом). Оцінка середнього значення енергії активації міграції оксигенових вакансій складала $\sim 2,1 \text{ еВ}$, енергія релаксації дефектів типу $\text{V}_o\text{-I}_o$ рівна $\sim 1,6 \text{ еВ}$.

Однократна імплантація йонами V^+ енергіями 80 і 110 кеВ з дозами $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ призводить до зміни магнітних параметрів в основному в d -позиціях. Поява дублету в імплантованих зразках свідчить про зростання великої кількості немагнітних «сусідів». Введення йонів Ge^{4+} поряд з Si^{4+} викликає ослаблення надтонкої a - d -взаємодії і як наслідок зменшення ефективних магнітних полів H_a і H_d . Зміна інших параметрів КЕМ спектру обумовлена відмінністю розмірів йонного радіусу Ge^{4+} ($r = 0,053 \text{ нм}$) і Si^{4+} ($r = 0,042 \text{ нм}$), оскільки останні займають в основному d -позиції і ймовірність входження Ge в d -підґратку становить 0,96-0,98.

7. Встановлені закономірності впливу лазерного опромінення на кристалічну і магнітну структуру La,Ga-заміщених ФГП, імплантованих йонами фтору. Профілі відносної деформації ФГП після лазерного опромінення ФГП з імплантованої сторони та зі сторони підкладки (неімплантована сторона) показані на рис. 8. При імплантації середніми йонами (F^+) електронні втрати незначні і профілі відносної деформації задавалися асиметричною гавсією. Характерною їх особливістю (для доз $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ та $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), незалежно від способу опромінення, є зменшення максимального значення деформації $\Delta d/d$ та її градієнта зі сторони поверхні.

Лазерні промені поглинаються у ФГП радіаційними дефектами, причому максимум поглинання припадає на глибину, де концентрація дефектів

найбільша. Внаслідок цього з обох сторін шару з максимальною кількістю дефектів з'являються протилежно спрямовані градієнти температур, які стимулюють дифузію і, відповідно, нейтралізацію дефектів, головним чином вибитих йонів кисню з аніонних вакансій, що призводить до зменшення величини відносної деформації (рис. 8). Ефективність опромінення ФГП зі сторони протилежної до імплантованого шару очевидна, оскільки у даному випадку концентрація радіаційних дефектів на шляху лазерного пучка до шару з максимальною кількістю дефектів значно менша, ніж у випадку опромінення з імплантованої сторони, а отже, у вказаному шарі при незмінній енергії лазерного імпульсу поглинається значно більша енергія.

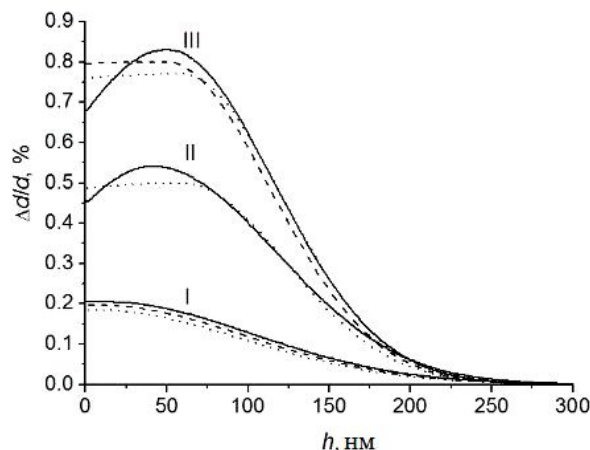


Рис. 8. Профілі відносної деформації в La, Ga -заміщених плівках, імплантованих йонами F^+ : I – $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; II – $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; III – $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ до (суцільна лінія) та після лазерної обробки (крискована лінія – з імплантованої сторони, точкова лінія – з неімплантованої сторони).

8. Характерні ІЧ-спектри пропускання ФГП
у ділянці довжин хвиль 2,5-25 мкм до і після лазерного опромінення наведено на рис. 9. Збільшення пропускання після лазерної обробки у ділянці довжин хвиль 2,5-6 мкм, ймовірно, пов'язане з тим, що на фоні "холодної" ґратки енергія, що поглинута дефектом, дозволяє перевести його в інший зарядовий і енергетичний стан, що призводить до його анігіляції з іншим дефектом. У ділянці довжин хвиль 4,3 мкм спостерігається рефлекс, який зумовлений максимумом інтерференції падаючої хвилі та відбитою на межі плівка/підкладка на плівці товщиною 2,44 мкм. У ділянці довжин хвиль 7-25 мкм для зразка, неопроміненого лазером та імплантованого фтором з дозою імплантації $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, спостерігається різке збільшення пропускання. Після лазерного опромінення пропускання плівок у цій ділянці збільшується майже на 20-25 % (рис. 9, криві 2 і 3), що свідчить про значне зменшення кількості центрів поглинання. Ймовірно, ними є аніонні вакансії, утворені при йонній імплантації, які у результаті лазерного опромінення анігілюють з йонами

кисню та фтору, що рухаються до поверхні. Пропускання плівок, опроміненіх лазером з імплантованої сторони, є меншим, ніж пропускання плівок, опроміненіх з неімплантованої сторони, що пов'язане з меншою кількістю дефектів, які релаксують при даних геометрії та режимах опромінення.

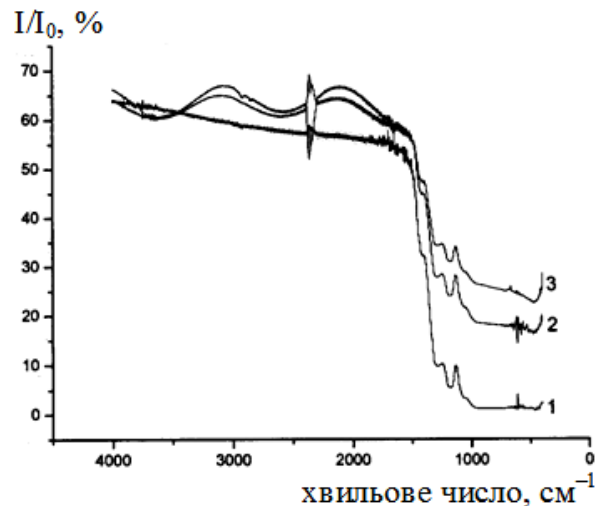


Рис. 9. ІЧ-спектри пропускання плівок типу $Y_{2.8}La_{0.2}Fe_{4.545}Ga_{0.455}O_{12}$: 1 – неопромінений імплантований зразок ($J = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, $U = 90 \text{ кеВ}$); 2 – опромінений лазером з імплантованої сторони ($J = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, $U = 90 \text{ кеВ}$); 3 – опромінений лазером з неімплантованої сторони ($J = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, $U = 90 \text{ кеВ}$).

9. Лазерний відпал радіаційних дефектів
ФГП веде до відновлення магнітної структури, що відображається у КЕМ-спектрах, отриманих від імплантованих La, Ga -заміщених ФГП. Ефективне магнітне поле на ядрах заліза для a - і d -підґраток у результаті дії лазерного опромінення зростає на 5-20 % (рис. 10). З ростом дози йонної імплантації монотонно спадний характер залежності магнітного поля від дози імплантації для d -підґратки стає практично незмінним, що свідчить про впорядкування у системі, спричинене лазерним опроміненням.

У результаті лазерного опромінення відбувається перерозподіл інтенсивностей земагнітських складових спектру від a - до d -підґратки, у той час як інтенсивність парамагнітного дублету залишається практично незмінною. Таким чином, можна стверджувати, що при лазерному опроміненні імплантованих йонами F^+ ФГП відбувається перерозподіл йонів Ga^{3+} і Fe^{3+} між тетраедричними й октаедричними позиціями в ґратці. Відносна кількість d -позицій, заповнених Fe^{3+} , зростає, у той час як додаткове заповнення a -позицій йонами Fe^{3+} зменшується. Очевидно, що при лазерному опроміненні вибиті йони Fe^{3+} та Ga^{3+} займають не свої колишні положення, йони Fe^{3+} віддають перевагу d -позиції, а Ga^{3+} – a -позиції.

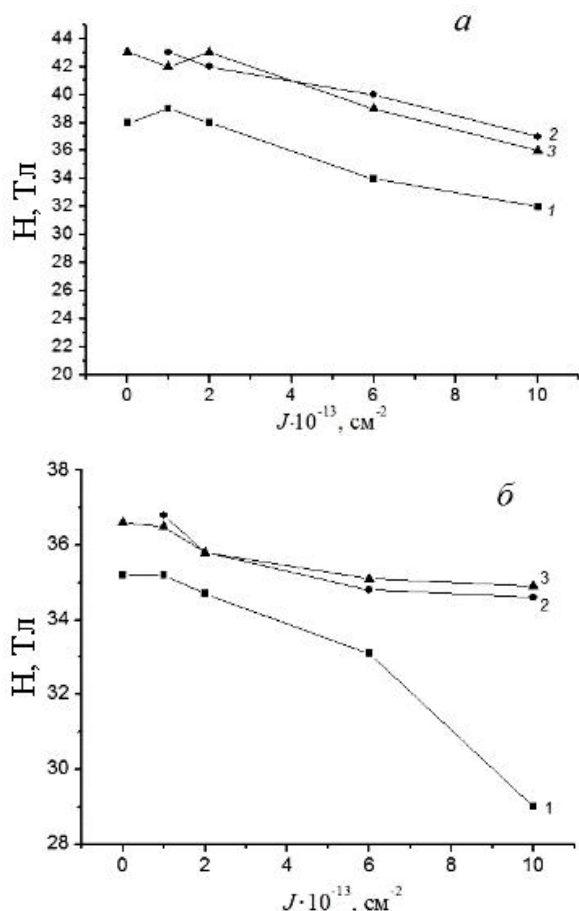


Рис. 10. Залежність ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} від дози імплантації йонами F^+ з енергією 90 кеВ для a -підґратки (а); для d -підґратки (б): 1 – до лазерного опромінення; 2 – після лазерного опромінення з імплантованої сторони; 3 – після лазерного опромінення з неімплантованої сторони.

2.3. Термічний і лазерний вплив на процес інтеркаляції йонів літію у нанодисперсний TiO_2 .

1. У цій частині досліджень розглянуті особливості інтеркаляції йонів літію у термічно і лазерно модифікований нанодисперсний діоксид титану, зокрема досліджена зміна його кристалічної структури, термодинаміка та кінетика процесу.

2. Термічний відпал нанодисперсного пірогенного TiO_2 за температур 573-1173 К приводить до зменшення вмісту анатазу і відповідно збільшенню вмісту рутилу у відпалених зразках, при цьому за температури 1173 К рефлекси анатазу спостерігаються лише близько до помилок експерименту. Одночасно у зразках, відпалених за 1173 К для рутилу, має місце зменшення сталих ґратки a і c , що, ймовірно, пов'язано з термо-стимульованим відновленням структури і зменшенням концентрації аніонних вакансій. Згідно даних X-проміневофазної аналізи лазерне опромінення і термічна дія не призводять до зміни рутильної форми TiO_2 , проте має місце зміна постійних ґратки тетрагональної сингонії. У табл. 1 наведено параметри ґратки як для TiO_2 , так і для $TiO_2 + 20\% Fe_3O_4$ до і після лазерного опромінення.

З практичної точки зору опромінення TiO_2 рутильної модифікації за умови $h\nu < E_g$ приводить до незначного зменшення ємності електрохімічних комірок на його основі під час розряду від 3,2 В до 1,8 В, в той же час питома енергія суттєво зростає за рахунок росту зміни енергії Гіббса літій-інтеркаляційної реакції.

Введення Fe і Fe_3O_4 у матрицю TiO_2 з наступною термічною і лазерною обробкою дозволяє відмовитись від введення у матрицю TiO_2 струмопровідних домішок при його використанні у якості катодного матеріалу.

3. Порівняльні криві концентраційної залежності максимального ступеню x інтеркаляції Li^+ показані на рис. 11. Встановлено, що лазерний відпал вихідних порошоків TiO_2 (рутил) дає зниження x "гостьового" навантаження. Ситуація змінюється під час лазерного опромінення систем, попередньо модифікованих α - Fe та Fe_3O_4 . Так, якщо для неопромінених зразків, збільшення концентрації α - Fe приводить до зменшення x , а збільшення концентрації Fe_3O_4 , навпаки, до збільшення x , то хід концентраційних кривих лазерно-відпалених зразків втрачає свій монотонний характер і для концентрації α - Fe та Fe_3O_4 рівній 10% спостерігається максимум. Саме при 10% вмісту α - Fe та Fe_3O_4 , лазерноопромінений легований діоксид титану забезпечує найвищі ємнісно-енергетичні параметри (табл. 2).

Таблиця 1

Структурні параметри нанокристалічного діоксиду титану, які визначені за $T = 300$ К

Зразок	Параметри ґратки, нм			
	Вихідний		Лазерно-опромінений	
	a	c	a	c
TiO_2	0,4589	0,2955	0,4587	0,2954
$TiO_2+20\%Fe$	0,4590	0,2956	0,4590	0,2956
$TiO_2+20\%Fe_3O_4$	0,4582	0,2951	0,4584	0,2953

Розрядні характеристики електрохімічних чарунок, виготовлених на основі вихідного і лазерно-опроміненого нанодисперсного TiO_2

Зразок	Катодний матеріал	x	C_n , А·год./кг	E_n , Вт·год./кг
вихідний	$\text{TiO}_2 + \alpha\text{-Fe}$	1,36	459	951
	$\text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	1,93	594	1301
лазерно-опромінений	$\text{TiO}_2 + \alpha\text{-Fe}$	2,07	480	1096
	$\text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	2,73	686	1550

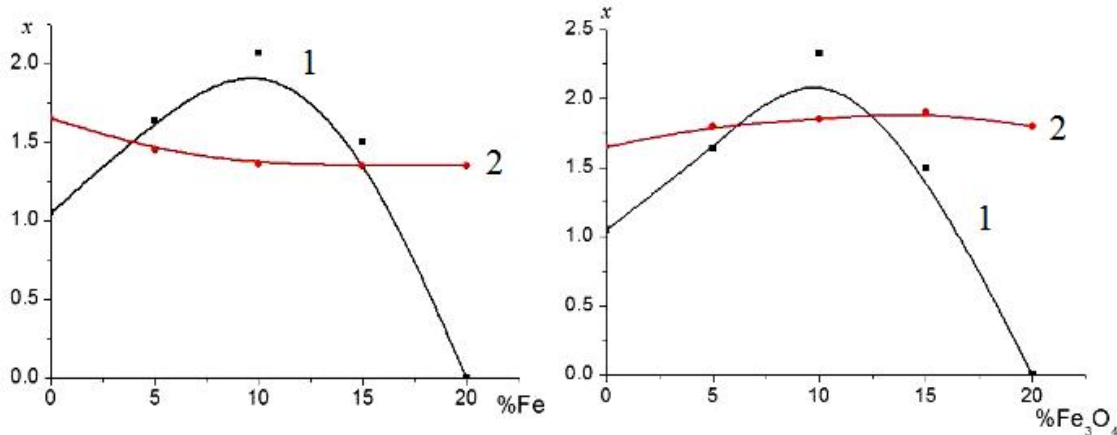


Рис. 11. Концентраційна залежність максимального ступеня інтеркаляції Li^+ для вихідного (1) та лазерно-опроміненого TiO_2 (2).

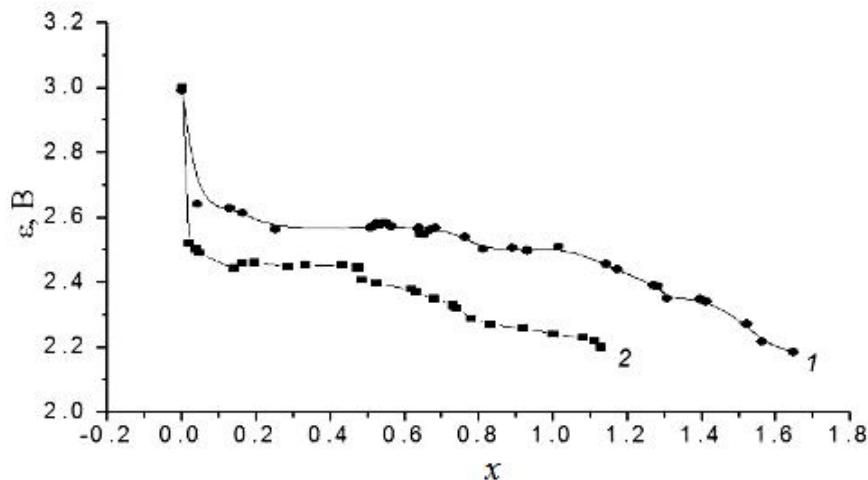


Рис. 12. Вплив лазерного опромінення діоксиду титану з 15 % мас. карбону на процес його літєвої інтеркаляції: 1 – лазерно-опромінений, 2 – еталонний.

Ділянка стабільності розрядної напруги переміщується у сторону вищих значень x , при цьому зростає номінальне значення розрядної напруги приблизно на 0,1 В.

4. Месбауерівські дослідження показують, що утворений під час спікання Fe_3O_4 з TiO_2 парамагнітний дублет Fe^{2+} (квадрупольне розщеплення підспектр $\Delta Q = 1,58$ мм/с, інтегральна інтенсивність 7,2 %) при відпалі лазером феритизується, інтенсивність його зменшується до ~ 4 % за рахунок появи додаткової компоненти – секстиплету із інтегральною інтенсивністю ~ 13 % та високим, порівняним із рештою секстиплетів, значенням

квадрупольного розщеплення, що відповідає Fe^{3+} у стані з магніторозщепленими рівнями. Це нееквівалентне положення теж не виявляється X-променевою дифракційною аналізою як окрема фаза, але існує за рахунок насичення поверхневого шару TiO_2 атомами феруму.

Для матриць TiO_2 , в які було введено карбону в кількості 5 % мас., лазерне опромінення ($E = 0,03$ Дж/см², $\tau_l = 15$ нс, $f = 56$ Гц, $t = 3$ хв.) призвело до майже трикратного зростання (рис. 12) питомої ємності при розряді від 3 В до 2,2 В в електрохімічних чарунках з літєвим анодом та 1 М розчином LiBF_4 в γ -бутиролактоні. Введення

у діоксид титану оксиду ванадію призводить до лазерної активації матриці-“господаря” у напрямку підвищення розрядної напруги та ємності.

2.4. Лазерно-інтеркаляційні процеси в низькорозмірних структурах.

1. Ця частина досліджень присвячена інтеркаляційним процесам у низькорозмірних структурах, стимульованих лазерним опроміненням.

2. Запропонована стимуляція процесу інтеркаляції лазерним опроміненням на прикладі шаруватих напівпровідників GaSe і InSe. Для цього на одну з граней матеріялу-“господаря”, що перпендикулярна до шаруватої структури наносилась тонка плівка матеріялу-“гостя”, після чого структура опромінювалась як зі сторони плівки, так і зі сторони матеріялу-“господаря” у випадку його прозорості для вибраної довжини хвилі випромінювання. Під час використання в якості “гостьового” компоненту Cu і Ga були отримані інтеркаляти, X-промінева аналіза яких показала, що після трикратного лазерного опромінення у зразках InSe<Cu> відстань між шарами збільшилася на 0,00026 нм, а для зразків GaSe, опроміненних зі сторони, протилежної до напиленої плівки Cu, зменшується на 0,00069 нм. Контрольне опромінення при тих же режимах зразків селеніду галію без нанесеної плівки збільшує відстань між шарами на $0,00060 \pm 0,00002$ нм.

3. Під час лазерної стимуляції процесу інтеркаляції міді в InSe і GaSe питома електропровідність уздовж кристалографічної осі C змінюється (рис. 13) таким чином, що після триімпульсного опромінення провідність моноселеніду індію збільшується більш, ніж на три порядки, а для GaSe – майже у $2 \cdot 10^4$ рази. Зафіксовані зміни електропровідності значно перевищують відповідні значення для опроміненних лазером за тих же умов чистих зразків InSe і GaSe, для яких вона не перевищує 20 %. Помітна також різниця у кінетиці вкорінення Cu при опроміненні зі сторони плівки Cu. На відміну від Cu, вкорінення галію, однотипного з металом-“господарем”, в GaSe викликає падіння електропровідності у міру збільшення галієвого “гостьового” навантаження (рис. 14). Що є корисним прийомом з погляду формування зручних модельних об’єктів для поглиблення уявлень про феномен інтеркаляції). Знайдено зростання питомого опору змінному струму перпендикулярно до шарів під час вкорінення галію у всій дослідженій частотній ділянці (0,1-20 МГц), причому воно менше в її високочастотній частині. Аналогічним чином були отримані інтеркаляти типу GaSe<Mn>.

4. Досліджено вплив лазерного випромінювання на “гостьові” позиції тальку. Встановлено, що лазерне опромінення призводить до зниження термодинамічної переваги “гостьових” позицій. Так, при збільшенні тривалості опромінення від 5 до 15 хв. зміна вільної частини ентальпії –

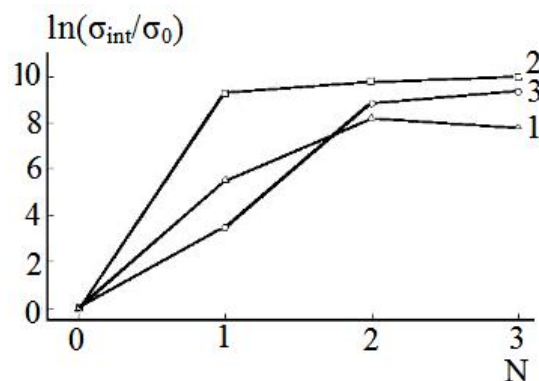


Рис. 13. Залежність електропровідності перпендикулярно шарам для InSe (1) і GaSe, опроміненого зі сторони металічної (2) і, протилежної до неї, поверхні (3) від кількості лазерних імпульсів.

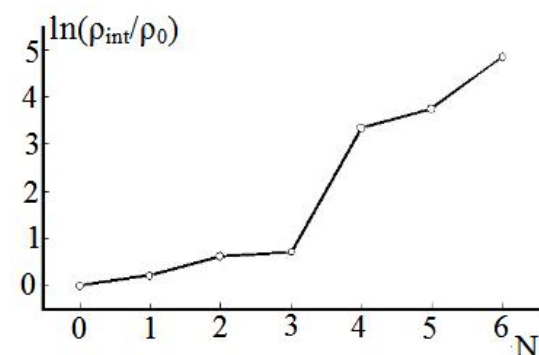


Рис. 14. Зміна питомого опору перпендикулярно до шарів GaSe від кількості лазерних імпульсів під час інтеркаляції Ga.

потенціалу Гіббса – під час процесу літєвої інтеркаляції від вихідного значення $\sim 3,25$ В до 2,6 В та розрядної напруги від 2,6 В до 2,4 В відповідає зменшенню “гостьового” навантаження відповідно від $x=20$ до $x=14$ та від $x=3$ до $x=0,7$. Тому, моделювання діаграм Найквіста еквівалентними схемами електрохімічних систем тальк-літій вимагає введення у схему значного опору стадії перенесення заряду ($R_{ct} \geq 10$ ГОм), причому це значення зростає при збільшенні тривалості опромінення. Високе значення показника степеня ($n > 0,8$) для елемента постійної фази (СРЕ) і незалежність його від дози лазерного опромінення дають підстави стверджувати про утворення, внаслідок лазерного опромінення, бар’єрних структур на частинках тальку.

Експериментальні результати вивчення впливу лазерного опромінення ($E = 0,03$ Дж/см², $\tau = 15$ нс, частота слідування імпульсів 56 Гц, тривалість опромінення 5, 10 та 15 хв.) тальку на кінетику літєвої інтеркаляції показали, що лазерне опромінення істотно впливає на концентраційну залежність кінетичних параметрів літєвої інтеркаляції. Зокрема, немонотонна зміна опору стадії перенесення заряду як у неопроміненому тальку, так і при його опроміненні протягом 5 та 10 хв. змінюється на монотонну, а

при 15-хв. опроміненні ще й з одночасним зростанням його абсолютного значення. Найімовірніше це зумовлено ростом пасиваційної плівки на поверхні матеріалу і її визначальним впливом на кінетичні процеси.

Доведено, що лазерне опромінення дрібнодисперсного графіту впливає на інтеркаляцію сульфатної кислоти в його "гостьові" позиції. На дифрактограмі від інтеркальованого дрібнодисперсного графіту присутні рефлекси від графіту і від домішкових фаз, а дифракційні рефлекси, що відповідають міжшаровим віддалям, зсунуті в сторону менших кутів. Подвійна міжшарова віддаль у цьому випадку зростає порівняно з вихідним графітом на 0,005 нм і становить 0,672 нм, що відповідає механізму інтеркалювання I ступеня. Однак, збільшення півширини дифракційних ліній у 1,8 рази у порівнянні з вихідним графітом свідчить про нерівномірність входження інтеркалянта за об'ємом зразка. На дифрактограмі від інтеркальованого графіту, опроміненого лазером, простежуються практично лише дифракційні рефлекси, що відповідають шарам графіту, а рефлекси від домішкових фаз відсутні. Різко знижена інтенсивність рефлексів графіту, які не пов'язані з міжшаровими віддалями. Подвійна міжшарова віддаль зменшується в цьому випадку до величини 0,67 нм. При цьому зменшується півширина дифракційних ліній, що зумовлено підвищенням структурної досконалості кристалітів. Таким чином, лазерне опромінення інтеркальованого дрібнодисперсного графіту призводить до його очистки від домішкових фаз, часткового зниження вмісту інтеркалянта і підвищення структурної досконалості кристалітів графіту. Експериментально встановлено, що однофазове опромінення сполук інтеркалювання графіту зі сульфатною кислотою лазером ($E = 1,2 \text{ Дж/см}^2$, тривалість імпульсу 15 нс) призводить до незначного зсуву резонансного піку ємності ПЕШ на межі розділу фаз з електролітом, що появився після вкорінення сульфатної кислоти, у низькочастотну ділянку, при невеликому зростанні опору стадії перенесення заряду калієвої коінтеркаляції.

Збільшення вдвічі дози лазерного опромінення призводить до зміщення означеного піку у високочастотну ділянку з одночасним зростанням його абсолютного значення, яке досягає високого значення $\sim 300 \text{ мФ/г}$ у кілогерцовому діапазоні. Лазерне опромінення при тих же режимах інтеркаляту $\text{C} < \text{H}_2\text{SO}_4 >$ суттєво знижує опір стадії перенесення заряду під час літєвої коінтеркаляції та частково реверсує, викликане вкоріненням сульфатної кислоти, зміщення вздовж вісі ReZ діаграми Найквіста.

2.5. Фізико-хімічні властивості нанопористого вуглецю, отриманого гідротермальним способом.

1. У цій частині роботи наведено результати досліджень впливу технологічних параметрів на

властивості пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ), отриманого з рослинної сировини шляхом її гідротермальної обробки під високим тиском. Експериментально встановлено, що застосування запропонованої методики карбонізації та активації під високим тиском приводить до формування пористої структури з великою питомою поверхнею і певним розподілом пор за розмірами. Саме високий тиск у поєднанні з дією поротуворювача (в даному випадку водяної пари) сприяє більш активному процесу пороутворення та видаленню продуктів хемічної реакції з об'єму карбонізованого ПВМ.

2. Карбонізація та активація вихідної сировини проводилася у спеціально сконструйованому реакторі за температур 473-1373 К протягом 100-120 хв. у присутності водяної пари, оскільки її реакція взаємодії з карбоном є ендотермічною, що дозволяє розвивати пористу структуру. Тиск у камері визначали експериментально і він становив 0,6 – 0,8 МПа. У сукупності температура, тиск та час активації вихідної сировини визначають параметри ПВМ, контроль за якими здійснювався за величиною питомої ємності ЕК, сформованих на основі отриманого ПВМ. Оскільки питома ємність ЕК визначається не лише величиною розвиненої поверхні ПВМ, але й розподілом пор за розмірами, їх гідрофільністю для водних розчинів електролітів, питомим опором, то вона може служити показником якості даного матеріалу.

3. Встановлено, що питома ємність ЕК на основі модифікованого ПВМ у 4-7 разів більша від аналогічної для ПВМ, отриманих традиційними методами, що являється надійною передумовою для його подальшої термохімічної і лазерної модифікації з метою досягнення параметрів на рівні вимог сучасного конденсаторобудування. Можна припустити, що при вказаних режимах отримання ПВМ, закладається основа для формування системи пор з оптимальним розподілом за розмірами по відношенню до йонів електроліту.

Оскільки рослинна сировина в залежності від її виду та якості ґрунту містить ті чи інші домішки (Ca, P, S), які і після карбонізації та активації залишаються у ПВМ і негативно впливають на його характеристики, то перед подальшою модифікацією ПВМ проводилася його відмивка в кислому (60 % водний розчин HNO_3) і лужному (NaOH) середовищах для їх видалення. Крім хемічної обробки для корекції розподілу пор за розмірами здійснювалася термічна обробка ПВМ у присутності кисню за 300-1200 К. Встановлено, що ємність ЕК істотно залежить від режимів термічної обробки (рис. 15) і досягає максимуму за температури 773 К протягом 80 хв. для електроліту, що являє собою 30 % розчин KOH у воді (рис. 15 а) та 873 К протягом 90 хв. для органічного електроліту (рис. 15 б). Це свідчить про те, що при вказаних параметрах (час, температура) термічного впливу формується

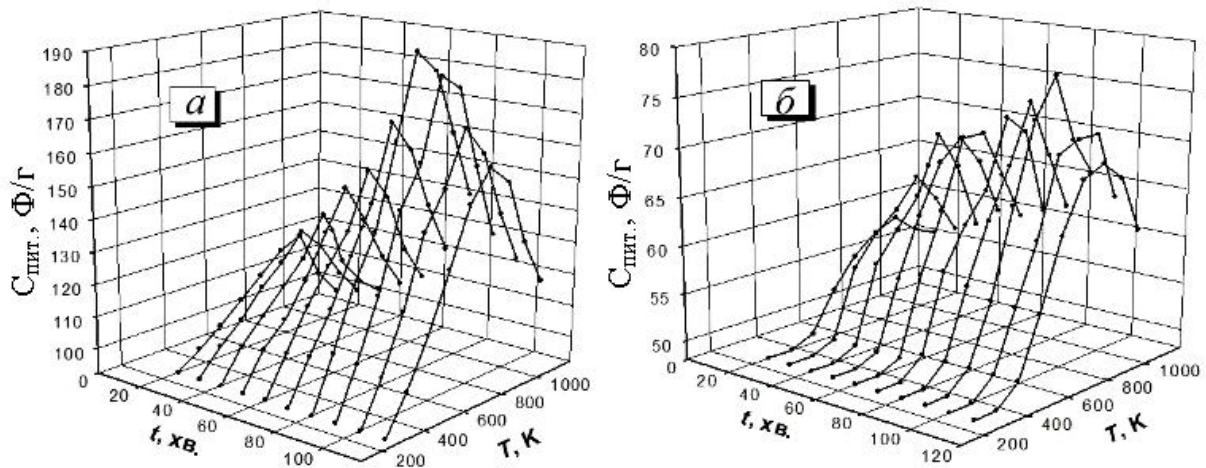


Рис. 15. Залежність питомої ємності ЕК від часу та температурної обробки ПВМ на основі фруктових кісточок (ФК): *a* – 30% водний розчин КОН; *б* – 1 М розчин TEABF₄/РС.

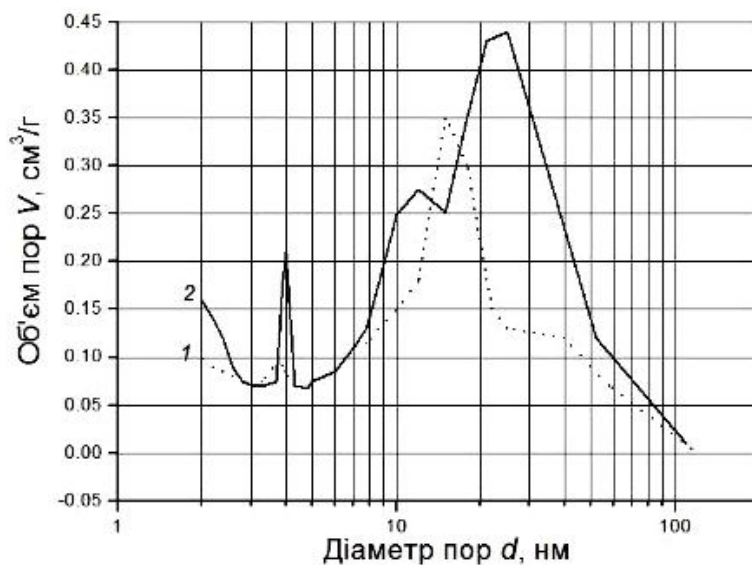


Рис. 16. Розподіл пор за розмірами для ПВМ типу ФК: до (1) та після (2) термічної обробки.

система пор з оптимальним співвідношенням між об'ємними частками пор різного діаметра як для водяного, так і для органічного електролітів. Термічна обробка ПВМ за участю кисню перетворює фенольні функціональні групи у хінонні, що практично виключає взаємодію цих груп з електролітом і, відповідно знижує струми втрат у ЕК. Розподіл пор за розмірами у ПВМ на основі рослинної сировини наведено на рис. 16.

4. Електронно-мікроскопічні дослідження ПВМ до та після термічної обробки показали, що поверхневі шари вихідних ПВМ мають стохастичну фрактальну структуру. На окремих її ділянках спостерігається деяка структурованість нановолокон, виявляються флуктуації густини матеріалу та нерівномірно розподілені пори. Після термічної обробки ПВМ морфологія поверхневих шарів змінюється як на нано-, так і на мезорівнях. Такі зміни проявляються у збільшенні розмірів пор, підвищенні щільності пакування нановолокон та відокремленні структурованих ділянок сіткою мікротріщин, які спадково пов'язані з нанопорами.

Такі тріщини завтовшки від 50 до 200 нм істотно полегшують доступ електроліту до робочих пор, що забезпечує більш високі енергоємнісні характеристики ЕК.

5. Досліджено електрохімічні процеси, що відбуваються на межі розділу фаз термічно доактивованого ПВМ з електролітом – з використанням методів імпедансної спектроскопії та вольтамперометрії. Встановлено, що такі процеси істотно залежать як від природи катйонної складової йоногенної компоненти, так і аніонної. Вивчення поляризації ПЕШ, утвореного термічно модифікованим ПВМ та йонами Li⁺, Na⁺, K⁺ і Cs⁺ показало, що дана модифікація збільшує заряд ПЕШ, який досягає: 97,5, 123, 178, 225 Ф/г, відповідно. Встановлена закономірність добре корелює з появою слабкої здатності Cs⁺ до специфічної адсорбції внаслідок зростання йонного радіуса в ряді Li⁺ < Na⁺ < K⁺ < Rb⁺ < Cs⁺. Це призводить до зменшення енергії гідратації йона і збільшення здатності до адсорбції. Таким чином, вказані йони (крім Cs⁺) не дегідратуються і не десольвнуються

за даних умов і, заряджаючи ПЕШ, займають місце у зовнішньому шарі Гельмгольца. Катіони Cs^+ мають певну здатність до дегідратації, а тому займають проміжне положення між внутрішньою і зовнішньою частиною шару Гельмгольца.

6. Розрахунок параметрів еквівалентної схеми (насамперед, ємності) дає можливість побудувати вольт-фарадні залежності для досліджуваних ПВМ (рис. 17). Низьке значення питомої ємності в додатній ділянці потенціалів характерне практично для багатьох матеріалів, зокрема, для водних розчинів калію гідроксиду. Це зумовлено переважно шунтуванням ємності шару Гельмгольца, різким розширенням ділянки просторового заряду в матеріалі під час додатньої поляризації. Симетризація вольт-фарадних характеристик можлива, в першу чергу, за рахунок забезпечення високої густини станів біля рівня Фермі E_f ПВМ. Положення рівня E_f істотно впливає на процеси, які проходять на межі розділу електрод/електроліт, особливо в додатній ділянці потенціалів для відповідного виду аніонів. Як видно з рис. 17, хемічна та термічна обробки ПВМ призводять не тільки до зростання питомої ємності активного матеріалу, але й до певної симетризації вказаних залежностей. Наступним етапом модифікації ПВМ стало вкорінення у ПВМ металів з високою густиною електронних станів (Cr, Mn, Er), внаслідок чого трансформується його валентна зона за рахунок привнесення додаткових електронних станів. Це дозволило залучити при формуванні ПЕШ додаткову кількість позитивних йонів, що призводить до зростання питомої ємності ЕК (табл. 3).

2.6. Лазерна модифікація нанопористого вуглецю.

1. Обґрунтовано використання моделі утворення і самоорганізації пор для пояснення процесів та явищ, які відбуваються під час взаємодії лазерного випромінювання з ПВМ. Вихідним матеріалом служили ПВМ, що отримані методом активаційної карбонізації фруктової сировини з наступним легуванням металами (Mn, Cr, Er, Fe), з різною концентрацією вкоріненої домішки.

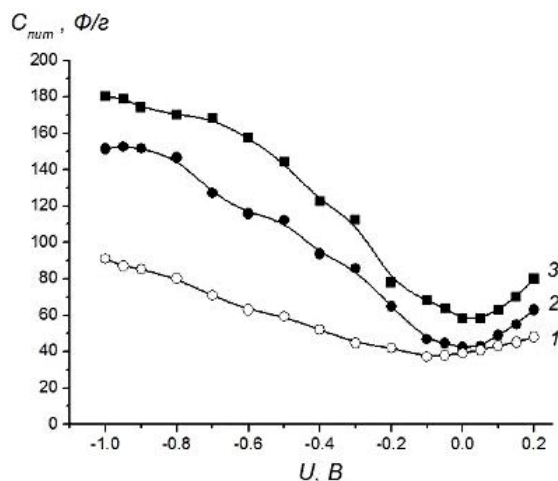


Рис. 17. Вольт-фарадні залежності ПВМ типу ФК: 1 – ФК, 2 – ФК HNO_3 , 3 – ФК, $T = 773 \text{ K}$.

2. Аналіза даних малокутового X-променевого розсіювання (МКРР) (рис. 18) вказує на існування в ПВМ дворівневої фрактальної структури (табл. 4), первинним елементом якої є видовжені частки з середнім розміром $6,3 \pm 0,5 \text{ nm}$. Вторинними елементами є об'ємно-фрактальні агрегати з фрактальною розмірністю $\sim 2,6 - 2,7$, розміри яких перевищують розміри зони інформації X-променевої аналітичної камери (більше 500 nm). Збільшення вмісту мангану до $0,4 \%$ мас. практично не змінює розміри первинних часток, при цьому розмірність об'ємно-фрактальних агрегатів другого рівня у такому матеріалі знижується до $2,5$ порівняно зі значенням $2,6$ для $0,1 \%$ мас. мангану.

3. Лазерне опромінення суттєво не змінює встановленого для вихідних матеріалів характеру дворівневої фрактальної агрегації та розмірів первинних утворень. Проте, було зафіксовано систематичне зростання кутів нахилу обох спостережуваних лінійних ділянок на нормалізованих кривих розсіяння (рис. 18), яке перевищує експериментальні похибки і може бути наслідком ущільнення первинних часток та їх упаковки в агрегати другого рівня. Ймовірно, величина ущільнення не перевищує значення приросту фрактальної розмірності – $\sim 10\%$.

Таблиця 3

Питома ємність ПВМ в Ф/г у водному електроліті (30 % розчин КОН у воді)

Матеріал	Метод дослідження		
	імпедансна спектроскопія	вольтамперометрія	хроноамперометрія
ПВМ	156	164	169
ПВМ + 0,2 % Cr	204	206	215
ПВМ + 0,3 % Cr	185	188	194
ПВМ + 0,4 % Cr	180	185	190
ПВМ + 0,2 % Mn	188	191	197
ПВМ + 0,3 % Mn	205	210	218
ПВМ + 0,4 % Mn	200	205	212

Характеристики фрактальної структури модифікованих ПВМ, отримані з даних МКРР

Зразок	Рівень фрактальної агрегації	D	d, нм
ПВМ+0,1 % мас. Mn	1	1,4	6,3
	2	2,6	> 500
ПВМ+0,1 % мас. Mn + лазерне опромінення	1	1,5	6,3
	2	2,7	> 500
ПВМ+0,4 % мас. Mn	1	1,5	6,3
	2	2,5	> 500
ПВМ+0,4 % мас. Mn + лазерне опромінення	1	1,6	6,3
	2	2,7	> 500

У табл. 4 позначено: D – фрактальна розмірність; $d = 2\pi/q$ – середній діаметр агрегатів відповідного рівня; q – значення хвильового вектору в точці перетину залежності $\lg I = f(\lg q)$.

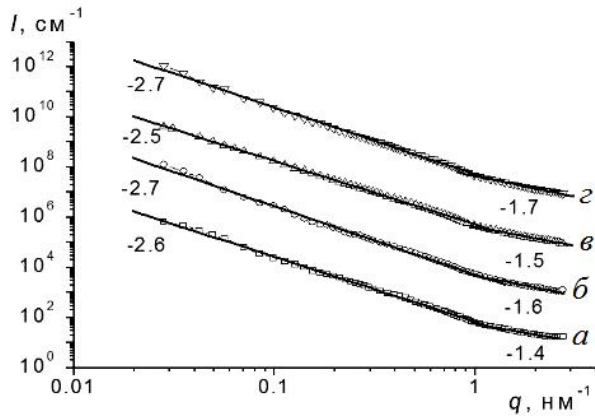


Рис. 18. Нормовані МКРР у координатах $\lg I - \lg q$: a – ПВМ, легований 0,1% Mn; $б$ – ПВМ легований 0,1% Mn опромінений лазером; $в$ – ПВМ легований 0,4% Mn; $з$ – ПВМ легований 0,4% Mn та опромінений імпульсами лазера.

4. Аналіза SEM-зображень поверхні ПВМ та її елементного складу в окремих точках доповнює та підтверджує дані про структуру системи пор, що отримані іншими методами. Вихідний ПВМ (рис. 19, a) характеризується наявністю круглих або овальних транспортних пор з розмірами $\sim 0,4 - 2,0$ мкм, які, зазвичай, заповнені фрагментами з вуглецю. Лазерне опромінення ПВМ, легованого Cr, призводить до появи оплавлених ділянок поверхні, що може свідчити про нерівномірність розподілу Cr у приповерхневому шарі з утворенням сильно поглинаючих центрів. На опроміненіх ділянках легованого ПВМ розподіл хрому стає практично рівномірним, що слідує з аналізу щодо первнів від довільно вибраних точок поверхні. При цьому пори очищаються від згаданих вище фрагментів, ймовірно, внаслідок їх випаровування під час лазерного нагріву (рис. 19. $б$).

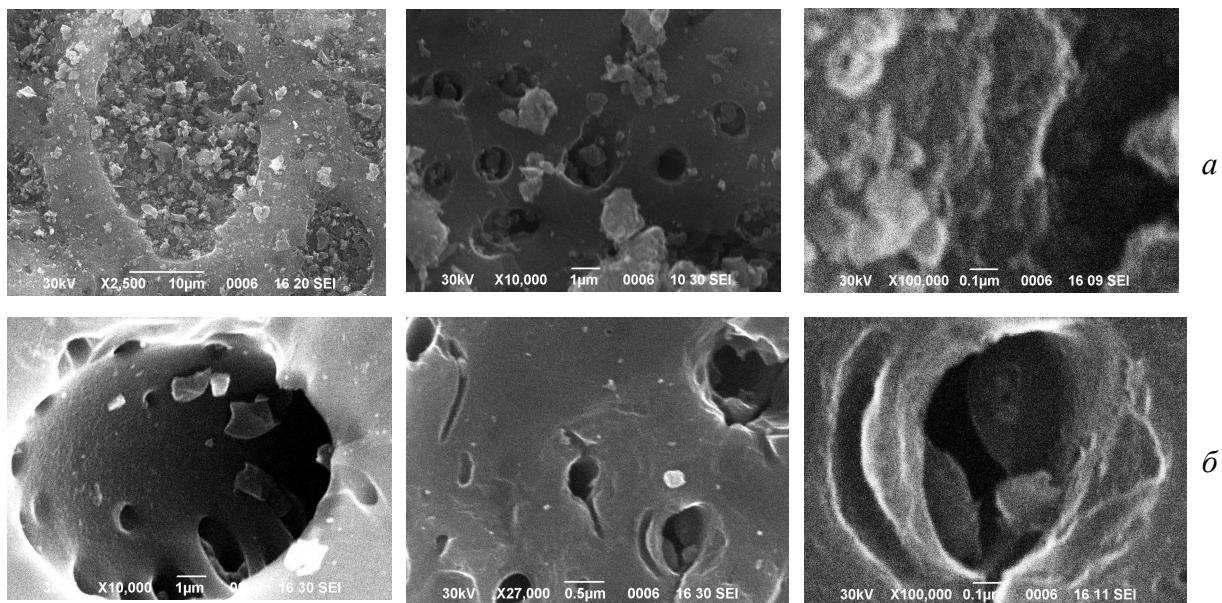


Рис. 19. SEM-зображення поверхні ПВМ, легованого Cr, до (а) і після (б) лазерного опромінення.

5. У ПВМ, легованому манганом, при зазначених режимах опромінення оплавлення відсутнє, що можна пояснити рівномірним розподілом мангану в приповерхневому шарі. Характерно, що Cr і Mn мають високі густини електронних станів біля рівня Фермі, їх стан у структурі ПВМ є різним, про що свідчать відмінності в поведінці електрохімічних конденсаторних систем, сформованих на основі ПВМ опроміненого лазером.

6. Внаслідок дії технологічних чинників під час отримання ПВМ (температура, тиск, природа та властивості вихідного матеріалу) ініціюються окисно-відновні процеси, формуються дефекти структури і гомолетичні розриви зв'язків, які спричиняють формування зон локалізації неспарених електронів у приповерхневому шарі. У спектрах ЕПР спостерігається суперпозиція сигналів трьох типів парамагнітних центрів, параметри яких наведені в табл. 5. Параметри спектрів ЕПР (g , ΔH) свідчать про існування колективізованих станів електронів з великою швидкістю між-електронного обміну, тобто коротким часом життя електронів у певних станах.

7. Співставлення параметрів ЕПР різних валентних форм мангану із врахуванням умов зйомки та сигналів ЕПР (рис. 20) модифікованої

матриці дає підстави стверджувати, що тільки сигнал із параметром $g = 1,999$ відповідає Mn^{2+} . Решта неспарених електронів є делокалізованими між фрагментами матриці різної природи. Під час опромінення імпульсами лазера в матриці ПВМ, легованої манганом, відбувається перерозподіл електронів між різними станами. Частина електронів переходить із стану з $g = 3,942$ до стану $g = 6,015$, тобто зростає їх рухливість. Можна стверджувати, що лазерне опромінення понижує потенціальні бар'єри, які перешкоджають переходу електронів до одного стану. Ці дані корелюють із результатами досліджень ПВМ, легованого манганом, методом МКРР, що вказують на структурні перетворення, які відбуваються внаслідок дії лазерного опромінення.

Під час опромінення ПВМ, легованого хромом, колективізовані електрони зі станів $g = 4,139$ та $g = 2,626$ переходять до стану $g = 2,093$ (табл. 5), що свідчить про зменшення рухливості електронів. Аналіза форми лінії ЕПР, лазерно опроміненого ПВМ, легованого хромом, показує, що спостережуваний сигнал являє собою суперпозицію сигналів, домінуючих у системі делокалізованих електронів та неспарених електронів Cr^{3+} , частка яких становить 0,1 %.

Таблиця 5

Характеристики ЕПР спектрів у модифікованих ПВМ

Зразок	g	ΔH	$I/I_{\text{заг}}$	X^*
ПВМ	2,696	680,5989	0,58	e^*
	2,119	569,7772	0,34	e^{**}
	1,996	20,12962	0,08	e^{***}
ПВМ + 0,6 % мас. Mn	3,942	1070	0,79	e^{**}
	1,999	480	0,06	Mn^{2+}
ПВМ+0,6 % мас. Mn + лазерне опромінення	6,015	1260	0,49	e^*
ПВМ + 0,4 % мас. Cr	4,139	1800	0,62	e^*
	2,626	2240	0,379	e^{**}
ПВМ+0,4 % мас. Cr + лазерне опромінення	2,093	675	0,999	e^*

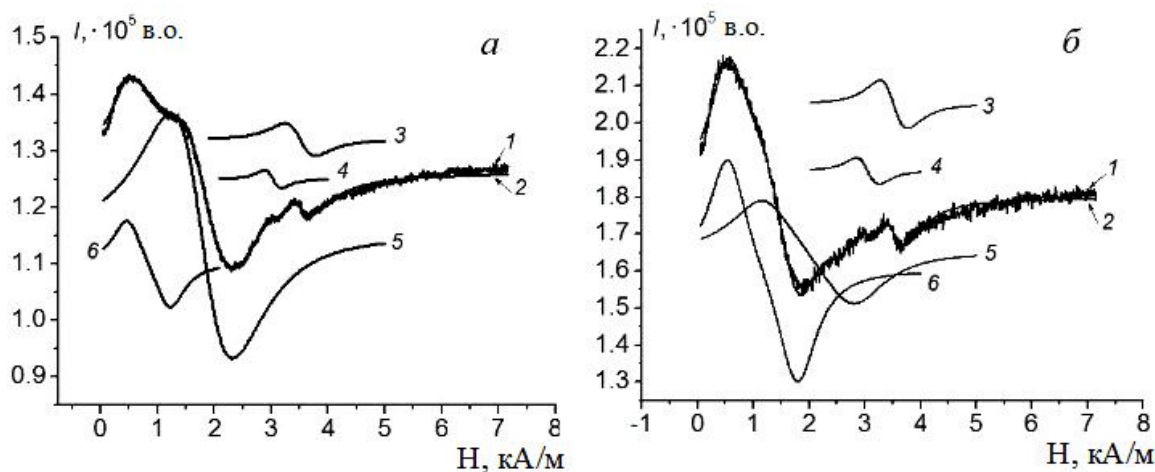


Рис. 20. Спектри ЕПР для ПВМ, модифікованого Mn до (а) та після (б) опромінення імпульсами лазера: 1 – експериментальний; 2 – результат моделювання; 3 – Mn^{2+} , 4, 5, 6 – колективізовані електрони.

8. У спектрах ЕПР ферумвмісних зразків, опромінених імпульсами лазера, спостерігаються лінії колективізованих електронів, концентрація яких є одного порядку із вмістом феруму Fe^{3+} , яке ідентифікується у трьох формах із різними хромофорами Fe_5O' , Fe_5O , Fe_6O . Наявність трьох форм феруму, які відрізняються атомним оточенням, підтверджується також аналізом мессбауерівських спектрів (рис. 21, а). Йони феруму у хромофорах Fe_5O та Fe_5O' є хемічно активними і тому є нестабільними у часі. Дослідження ферумвмісного зразка через рік після опромінення показало на зміну в електронній підсистемі та, відповідну, зміну в оточенні атомів феруму (рис. 21, б).

У системі ПВМ + 20 % Fe у присутності O_2 в результаті лазернокаталітичного окиснення фрактальних структур вуглецевої матриці утворюються сполуки з вираженою гідроксофільністю, на що вказують результати лужного титрування ПВМ. Після титрування даних сполук лугом перебіг процесу аналогічний процесу лужного титрування вихідної матриці ПВМ.

Подальше збільшення кількості вкоріненого металу блокує доступ електроліту в пори ПВМ, що в свою чергу зменшує ємність ПЕШ. Лазерне опромінення призводить до перерозподілу металу по поверхні ПВМ, деблокує пори, що дозволяє вводити більшу кількість металу і, відповідно, збільшувати ємність ПЕШ. Перерозподіл металу внаслідок лазерного опромінення супроводжується незначним зменшенням електронної густини біля рівня Фермі. Як показали результати фотоелектронної спектроскопії ПВМ, легованого 0,5 % мас. Mn, у результаті лазерного опромінення

густина електронних станів на рівні Фермі зменшується приблизно на 10 % у порівнянні з неопроміненим зразком.

9. «Зшивання» лазерним опроміненням карбоксильних ланцюгів призводить до зменшення їх рухливості в електроліті, що є позитивним фактором, оскільки зменшується рухливість атомів металу, які прикріплені до даних ланцюжків. У результаті цього зменшується ймовірність вимивання даних атомів електролітом при багаторазовому циклюванні ЕК, сформованого на основі ПВМ.

2.7. Поведінка лазерноопроміненого ПВМ в електрохімічних системах конденсаторного типу.

1. У цій частині дослідження представлені дослідження конденсаторних систем на основі лазерноопроміненого ПВМ, легованого Mn, Cr, Er, Fe. Виходячи з того, що високочастотна частина діаграми Найквіста відповідає фарадеївським процесам, в яких беруть участь катіони K^+ та поверхневі функціональні групи, то за даний механізм в еквівалентній електричній схемі відповідає паралельна R||C-ланка, в якій R_0 регламентує швидкість фарадеївського процесу, C_0 – відображає паралельний процес накопичення маси продукту реакції (рис. 22). Середньочастотна ділянка діаграми Найквіста відображає процес розпаду комплексів вкоріненого металу та COOH-груп, який моделює імпеданс Герішера. Ділянка годографу в низькочастотній ділянці імпедансу відповідає заряду ПЕШ. Еквівалентна схема, що моделює процеси у від'ємній ділянці потенціалів, наведена на рис. 22.

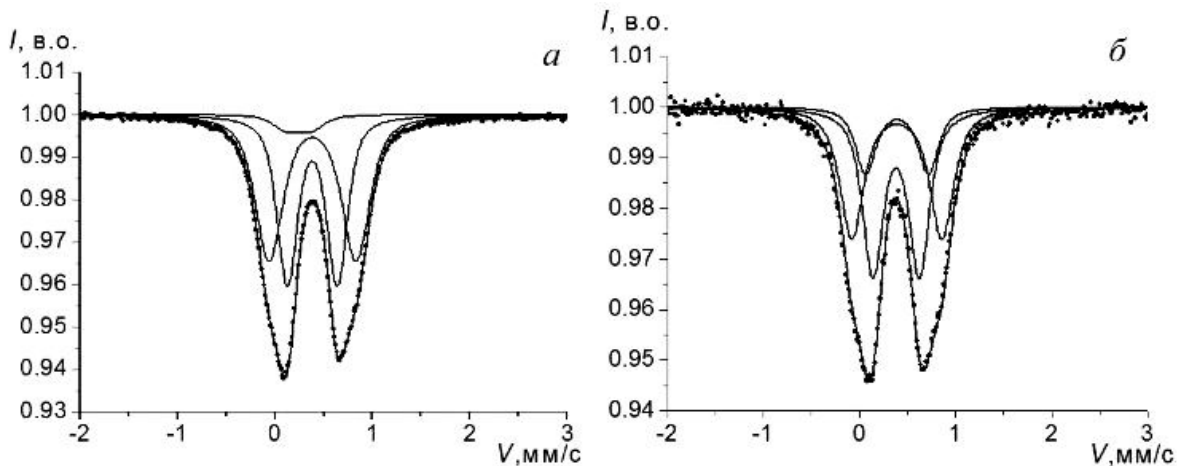


Рис. 21. Спектри ЯГР, що зняті на ядрах ^{57}Fe для ПВМ, легованого ферумом після лазерного опромінення (а) та через рік після опромінення (б).

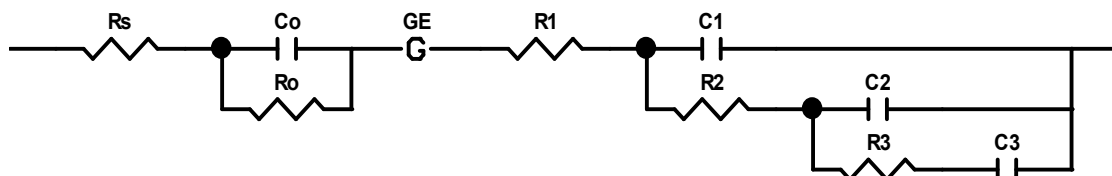


Рис. 22. Еквівалентна схема моделювання діаграм Найквіста, отриманих для системи ПВМ / електроліт.

У додатній ділянці потенціалів годограф імпедансу із збільшенням потенціалу плавно переходить від дифузійного до кінетичного контролю, внаслідок чого діаграма стає у вигляді дуги, особливо при 0,2 В, що пов'язано з дисоціацією ОН груп на гідроген та кисень.

2. Для з'ясування особливостей поведінки розчину електроліту на поверхні вуглецевої матриці досліджено зміну параметрів спектрів ЯМР ядер ^{13}C , ^{14}N та ^{11}B у розчинах поліфункціональних електролітів $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$ та $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)]^+\text{BF}_4^-$ у D_2O (рис. 23). У спектрі ЯМР вихідної матриці ПВМ у D_2O спостерігаються дві лінії, які можна інтерпретувати як лінії карбону карбоксильних груп та ланцюгів із спряженими зв'язками карбон-карбон (існування ненасичених карбонвмісних фрагментів, які характеризуються як σ - так і π -зв'язками). Спектри композицій ПВМ+ $[\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_4]^+\text{BF}_4^-+\text{D}_2\text{O}$ характеризуються розширенням ліній, що свідчить про просторові ускладнення реалізації ступенів вільності молекулярної рухливості. Зміна співвідношення амплітуд та ширин ліній спектрів ЯМР ПВМ + електроліт в околі $\delta = 127,5$ м.д. та $\delta = 198$ м.д. свідчить про залучення як ланцюгів зі спряженими зв'язками, так і карбоксильних груп до структур, які формуються за участю електроліту в приповерхневому шарі. Проте, залучення до такої взаємодії неповне, бо розкладання ліній вказує, що існують фрагменти, які зберігають свої характеристики такими, як і в системі ПВМ + вода.

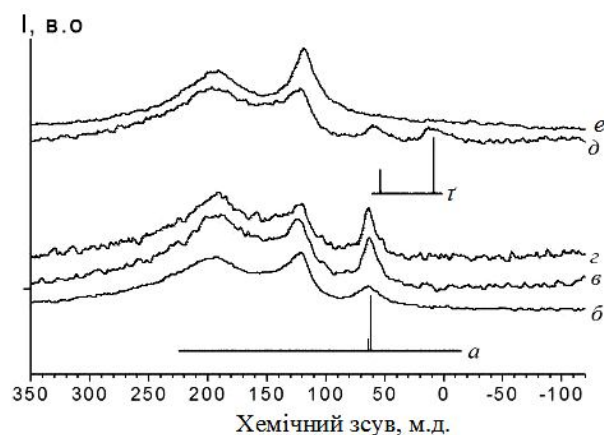


Рис. 23. Спектри ЯМР, що зняті на ядрі ^{13}C :
a – $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$;
b – ПВМ+ $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$;
v – ПВМ+Mn+ $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$;
z – ПВМ+Mn+лазер+ $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$;
r – $[\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_4]^+\text{BF}_4^- + \text{D}_2\text{O}$;
d – ПВМ+ $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)]^+\text{BF}_4^- + \text{D}_2\text{O}$;
e – ПВМ + D_2O .

Зміна співвідношення інтегральних інтенсивностей ліній спектрів ЯМР ^{13}C , модифікованих манганом зразків до та після опромінення імпульсами лазера може свідчити, відповідно, про зміну природи фрактальних приповерхневих ланцюгів.

3. З метою виявлення редокс – реакцій та впливу лазерного опромінення на їх перебіг проводились потенціодинамічні дослідження ЕК при різних швидкостях сканування. Аналіза вольтамперограм (рис. 24) вказує на те, що всі зразки у ділянці напруг від -1 до 0,1 В проявляють ємнісне накопичення електричної енергії без протікання хемічних реакцій. Поява незначного піку в додатній ділянці потенціалів при малих швидкостях сканування (рис. 24, криві *a*, *b*) може свідчити про проходження інтеркаляційних процесів за участю ОН-груп, які “не встигають” проявитись під час більших швидкостей сканування. Лазерне опромінення суттєво зменшує величину даного піку для всіх ПВМ, що свідчить про створення умов, які пригнічують протікання даних реакцій, причому зменшення піку прямо пов'язане із ущільненням фрактальної структури. Дослідження електрохемічної системи на основі модифікованого ПВМ після лазерної обробки гальваностатичним методом підтверджує отримані результати (табл. 6).

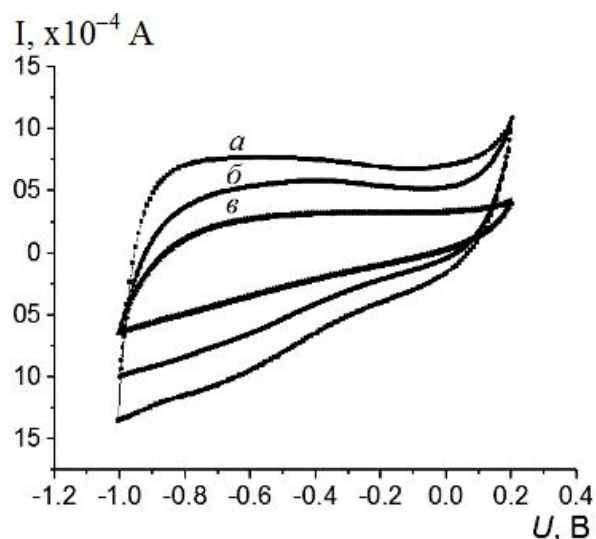


Рис. 24. Циклічні вольтамперограми лазерно-опроміненого ПВМ, легованого Mn (*a*), Er (*b*) та Cr (*v*) ($S = 0,005 \text{ V/s}$).

Як видно з табл. 6, всі три використані методи дають практично однаковий результат. Значення ємності, отримані із хроноамперограм, є більшими за рахунок того, що при обчисленні враховувався спад напруги на внутрішньому опорі чарунки.

Питомі ємності системи ПВМ/електроліт, Ф/г

Матеріал	Метод дослідження		
	імпедансна спектрометрія	вольтамперометрія	хроноамперометрія
ПВМ + 0,5 % Mn	200	205	210
ПВМ + 0,3 % Er	185	195	200
ПВМ + 0,3 % Cr	130	140	142

Висновки

Вперше з єдиних позицій досліджено вплив лазерного опромінення у поєднанні з термічною дією на властивості поверхневих шарів матеріалів різної структурної впорядкованості, розроблені технологічні засади лазерної та термічної модифікації монокристалічних, нанодисперсних і нанопористих матеріалів, встановлені умови, за якими матеріалам привносяться нові властивості внаслідок лазерної стимуляції структурно-фазових перетворень у конденсованих системах, з'ясовано природу фізичних явищ, що їх супроводжують, зокрема:

1. **Встановлені основні закономірності** впливу лазерного опромінення на стан та поведінку домішок і дефектів у напівпровідникових монокристалах CdSb, CdTe, PbTe. З'ясовані закономірності формування впорядкованих структур із домішок і дефектів у напівпровідниках. Показано, що вплив лазерного опромінення на стан та поведінку домішок у CdTe зводиться до генерації нерівновагової концентрації вакансій Cd та міжвузельного Cd, які через взаємодію між собою та рівноваговими точковими дефектами переводять домішкову підсистему в більш рівноваговий стан. У PbTe лазерне опромінення призводить до перебудови й впорядкування у системі дислокацій внаслідок їх переміщення і вибору оптимального енергетичного стану та появи новоутворень голкового типу внаслідок топлення надстехіометричних включень атомів свинцю. Показано, що лазерне опромінення анізотропного напівпровідника CdSb перпендикулярно до площини сколу призводить до відшарування монокристалічних шарів матеріалу та утворення періодичного рельєфу під даним шаром, що обумовлено максимумом градієнта температур на глибині відшарування.

2. **Ідентифіковані локальні мінімуми**, що відповідають домішковим атомам Bi^{3+} , Pb^{2+} , Pb^{4+} , Fe^{2+} і Fe^{4+} . Зміна їх стану в результаті лазерного опромінення імпульсами мілісекундної тривалості зумовлена переходами між нееквівалентними енергетичними станами, які займають дані йони в окта- і тетраедричних позиціях у середині полієдрів, утворених йонами кисню. Встановлено, що локальні мінімуми, які відповідають йонам

плюмбуму, не змінюються, а ті, що відповідають за бісмут, зникають. З'ясовані закономірності протікання дифузійних процесів під час лазерного опромінення одно- і двократно імплантованих Ві-заміщених ФГП, на їх основі, спричинені високим градієнтом температур, розраховано енергії активації міграції оксигенових вакансій V_o та релаксації дефектів френкелівського типу V_o-I_o , які рівні 2,1 і 1,6 eV відповідно.

3. **Встановлено, що під час лазерного опромінення** ФГП відбувається зменшення максимального значення деформації та її градієнта зі сторони поверхні, що пояснюється рухом дефектів до поверхні півки, тобто під час лазерного опромінення визначальним фактором руху та релаксації дефектів є градієнт температур, який стимулює дифузію дефектів. Шляхом аналізу даних КЕМ-спектроскопії на ядрах Fe^{57} виявлено, що під час лазерного опромінення La, Ga-заміщених йонно-імплантованих ФГП їх кристалічна та магнітна структури значною мірою відновлюються. Відбувається перерозподіл йонів Ga^{3+} і Fe^{3+} між тетраедричними й октаедричними позиціями в ґратці.

4. **Виявлено, що лазерне опромінення** і довготривала термічна дія на нанодисперсний TiO_2 рутильної форми призводять до зміни сталих ґратки, не порушуючи їх типу, при цьому лазерне опромінення нанокompatитів $\text{TiO}_2\langle\text{Fe}\rangle$ і $\text{TiO}_2\langle\text{Fe}_3\text{O}_4\rangle$ стимулює інтеркаляційні процеси в електрохімічних системах на їх основі, стабілізує і підвищує розрядну напругу та призводить до збільшення величини "гостьового" навантаження.

5. **Вперше запропонована, обґрунтована** та реалізована методика стимуляції інтеркаляційних процесів у шаруватих структурах GaSe і InSe лазерним опроміненням. Встановлені умови і режими лазерного опромінення, за яких "гостьові" позиції цих напівпровідників рівномірно заповнюються інтеркалянтном (мідь, галій). Даний процес супроводжується збільшенням відстані між шарами в InSe<Cu> на 0,00026 нм і її зменшенням для GaSe<Cu> на 0,00069 нм та, відповідно, збільшенням питомої провідності на 3-4 порядки.

6. **Технологічні умови та режими термічної обробки** рослинної сировини, при яких отримується ПВМ, придатний для формування конденсаторних систем, що працюють за

принципом заряду/розряду ПЕШ, полягають у тому, що карбонізація сировини і активація ПВМ відбувається за температур 1100-1150 К і тиску 0,6-0,8 МПа з використанням водяної пари і зв'язаної води як пороутворювача.

7. **Розроблена методика спрямованого термохімічного впливу** на пористу структуру ПВМ. Показано, що внаслідок модифікації ПВМ має дворівневу фрактальну структуру, фрактали якої мають розмірності 1,4 (розмір $6,3 \pm 0,5$ нм) та 2,5 (розмір >500 нм).

8. **Вкорінення у ПВМ металів (Cr, Mn, Eg)** призводить до утворення поверхневих фракталів, які із зростанням вмісту металу блокують частину поверхні ПВМ та змінюють властивості ПЕШ у системі ПВМ/електроліт. Лазерне опромінення зменшує середні розміри даних фракталів і, відповідно, відкриває можливості широкого керування електронною структурою матеріалу шляхом вкорінення більшої кількості металу.

9. **На основі даних імпедансної спектроскопії** з'ясовані механізми електрохімічних процесів у ЕК, сформованих із лазерноопроміненого ПВМ. Показано, що у від'ємній ділянці потенціалів високочастотна частина діаграм Найквіста відповідає фарадеївським процесам за участю поверхневих функціональних груп, середньочастотна частина відображає процес розпаду різного роду комплексів і моделюється імпедансом Герішера, а низькочастотна – відповідає за заряд ПЕШ.

10. **Доведено, що послідовність технологічних операцій** модифікації ПВМ під час його ефективного використання в якості електродного матеріалу ЕК надвеликої ємності є наступною: хемічна відмивка, термічна обробка в присутності кисню, легування металами з високою густиною електронних станів біля рівня Фермі, стабілізація властивостей шляхом лазерного опромінення внаслідок структурних перетворень та трансформації електронного енергетичного спектру.

11. **На базі отриманих і модифікованих нанодисперсного TiO_2 та ПВМ шляхом інтеркаляційних технологій** створені лабораторні зразки молекулярних накопичувачів енергії з питомою ємністю 210 Ф/г для водних електролітів і 84 Ф/г для апротонних електролітів та гальванічні елементи з питомою потужністю $1,224 \cdot 10^7$ А · с/кг і питомою енергією $3,06 \cdot 10^7$ Вт · с/кг.

Наукова новизна отриманих результатів

1. **Вперше виявлені лазерно-термоімпульсовані перетворення** у поверхневих шарах матеріалів різної структурної впорядкованості.

2. **Вперше виявлені закономірності** впливу домішок і дефектів на напівпровідникові монокристали CdTe, PbTe внаслідок дії потужного лазерного опромінення, який полягає у переході

домішкової підсистеми у більш стійкий стан через зміну термодинамічних потенціалів, причому такий перехід можливий тільки через взаємодію домішок між собою. Встановлений вплив перетворень у системі домішок і дефектів на фізичні властивості напівпровідників, який проявляється у збільшенні оптичного пропускання в CdTe і In_4Se_3 та, відповідно, зменшенні їх питомої провідності, причому вказані зміни носять релаксаційний характер. Виявлено, що опромінення PbTe призводить до нерівномірного розподілу дислокацій, утворення голкових структур та впорядкованої сітки дислокацій на глибинах, що значно перевищують товщину, в якій поглинається лазерне випромінювання.

3. **Вперше запропонована й реалізована методика** управління властивостями ферит-гранатових плівок за допомогою лазерного опромінення, зокрема встановлено, що в опроміненіх Bi, Ga, La-заміщених ферит-гранатових плівках збільшується величина оптичного пропускання, а опромінення йонно-імплантованих фтором La, Ga-заміщених плівок призводить до відновлення кристалічної і магнітної структур.

4. **Науково обґрунтовано застосування** термічного та лазерного опромінення на процеси інтеркаляції йонів літію у нанодисперсний діоксид титану, який полягає у формуванні та активації "гостьових" позицій у матеріалі-"господарі", причому встановлено природу та структурні особливості інтеркалювання, виявлено особливості термодинаміки та кінетики електрохімічної інтеркаляції у термічно і лазерно модифікований TiO_2 , які призводять до зміни постійних ґратки анатазу і рутилу та звуження концентраційних інтервалів гетерофазних станів унаслідок ефекту лазерної компенсації структурних дефектів. Показано, що сумісний вплив лазерного опромінення та легування залізом нанодисперсного TiO_2 призводить до перебудови його електронної підсистеми, яка полягає у трансформації густини електронних станів біля рівня Фермі.

5. **Вперше застосовано лазерне опромінення** для стимуляції інтеркаляційних процесів у 2D структурах. Показано, що процес інтеркаляції Cu і Ga в GaSe і InSe у полі дії лазерного опромінення відбувається на 1-2 порядки швидше, ніж за звичайних умов, а лазерно-інтеркаляційні процеси у тальку, графіті, цеолітах призводять до утворення нових сполук інтеркалювання.

6. **Розроблена й оптимізована методика** отримання пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ) для електрохімічних конденсаторів, що працюють за принципом заряду/розряду подвійного електричного шару. Встановлені параметри термічної і лазерної модифікації, при яких оптимізується розподіл пор за розмірами для конкретного електроліту. Вперше показано, що вкорінення в активований вуглець металів із високою густиною електронних станів підвищує

питомі ємнісні і енергетичні характеристики відповідних конденсаторних систем.

7. **Встановлені закономірності електрохімічної поведінки** приповерхневих шарів активованого вуглецю у різних електролітах у залежності від кількості вкоріненого металу (Cr, Mn, Er).

8. **Виявлено, що отриманий пористий вуглецевий матеріал** характеризується дворівневою фрактальною структурою, в якій, унаслідок дії лазерного опромінення, відбувається ущільнення первинних частинок та їх упакування в агрегати другого рівня.

9. **Показано, що лазерне опромінення** активованого вуглецю істотно впливає на розподіл пор та стан розвинутої поверхні, нейтралізуючи обірвані зв'язки і, відповідно, зменшуючи до мінімуму інтенсивність редокс-реакцій. При цьому кулонівська ефективність відповідних суперконденсаторів утримується на рівні близькому до одиниці для кількості циклів, яка перевищує $8 \cdot 10^5$.

Практичне значення отриманих результатів

Результати комплексних досліджень лазерно опромінених матеріалів різного хемічного складу, будови та структури поверхневих шарів і виявлені при цьому ефекти дають підстави стверджувати, що застосування технологічних лазерів для спря-

мованої модифікації їх властивостей мають широку перспективу. На основі даних результатів:

1. **Розроблена методика отримання** нанопористого вуглецю для електродів електрохімічних конденсаторів (ЕК) із сировини рослинного походження.

2. **Виготовлені лабораторні зразки** електрохімічних конденсаторів на основі отриманого термічно- та лазерномодифікованого нанопористого вуглецю, визначені їх експлуатаційні характеристики.

3. **Показана можливість лазерного легування** бінарних напівпровідників, створення *p-n*-структур, формування омичних контактів.

4. **Запропонована методика термічної лазерної обробки** катодного матеріалу на основі діоксиду титану для літєвих джерел живлення, що дозволяє підвищити їх питому потужність до $1,8 \text{ кА} \cdot \text{год./кг}$ та питому енергію до $3,6 \text{ кВт} \cdot \text{год./кг}$ відповідно.

5. **Вперше запропонований спосіб лазерної стимуляції** інтеркаляційних процесів у шаруваті монокристали, який започатковує нові підходи у технології формування модульованих наноструктур з матричною ізоляцією.

6. **Обґрунтована перспективність** застосування лазерного опромінення для очистки графіту від неконтрольованих домішок.

7. **Розроблена технічна документація** для промислового виробництва нанопористого вуглецю для електродів суперконденсаторів потужністю 10 т/рік.

Література

1. Остафійчук Б.К. Наноматеріали в пристроях генерування і накопичення енергії / Б.К. Остафійчук, **І.М. Будзуляк**, І.І. Григорчак, І.Ф. Миронюк. – Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2007. – 200 с. – ISBN 978-966-640-216-8.
2. Шпак А.П. Отримання та модифікація нанопористого вуглецю для молекулярних накопичувачів електричної енергії / А.П. Шпак, **І.М. Будзуляк**, Р.П. Лісовський та ін. – Київ: Наукове видання ІФМ НАН України, 2006. – 82 с. – ISBN 966-360-029-2.
3. Остафійчук Б.К. Дефекти структури в ферит-гранатових матеріалах, стимульовані лазерним опроміненням / Б.К. Остафійчук, **І.М. Будзуляк**, Я.Т. Соловко. – Київ: Наукове видання ІФМ НАН України, 2006. – 78с. – ISBN 966-360-029-2.
4. Данилевич О.И. Релаксационные процессы в теллуриде кадмия, обусловленные воздействием лазерного излучения / О.И. Данилевич, **И.М. Будзуляк**, И.З. Марчук, К.Д. Товстюк // Известия АН СССР. Сер. Физ. – 1989. – Т. 53, № 4. – С. 740-745.
5. Остафійчук Б.К. Лазерна модифікація La,Ga-заміщених ФГП, імплантованих іонами фтору / Б.К. Остафійчук, **І.М. Будзуляк**, І.М. Гасюк, Л.С. Яблонь // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2005. – Т. 3, № 4. – С. 901-910.
6. **Будзуляк І.М.** Получение, свойства и возможности применения в нанoeлектронике лазерных интеркалатов / И.М. Будзуляк, И.И. Григорчак, Б.К. Остафійчук, Л.С. Яблонь // Журнал техн. физики. – 2002. – Т. 72, вып. 6. – С. 41-43.
7. **Будзуляк І.М.** Електрохімічні характеристики конденсаторних систем на основі хемічно модифікованого вуглецю / І.М. Будзуляк, В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський та ін. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2006. – Т. 4, № 2. – С. 569-583.
8. Остафійчук Б.К. Вплив технологічних режимів синтезу діоксиду титану на термодинаміку та кінетику електрохімічної інтеркаляції літію / Б.К. Остафійчук, Б.П. Бахматюк, **І.М. Будзуляк** та ін. // Металлофізика и новейшие технологии. – 2004. – № 8. – С. 1081-1088.

9. Будзуляк **И.М.** Перераспределения примесей в слоистом кристалле в результате лазерной обработки поверхности / И.М. Будзуляк, Т.С. Гертович, С.И. Гринева и др. // Известия РАН. Сер. Физ. – 1992. – Т. 56, № 4. – С. 177-181.
10. Будзуляк **И.М.** Микронзондовые и электронно-микроскопические исследования поверхности полупроводников после лазерного воздействия / И.М. Будзуляк, А.А. Новикова // Материаловедение узкощелевых и слоистых полупроводников. – Киев: Наук. думка. – 1989. – С. 127-131.
11. Гасюк И.М. Интеркаляционные процессы в лазерно облученном рутиле, модифицированном α -Fe и Fe_3O_4 / И.М. Гасюк, **И.М. Будзуляк**, В.В. Угорчук и др. // Электрохимическая энергетика. – 2006. – Т. 6, № 2. – С. 81-91.
12. Будзуляк **И.М.** Особенности структуры теллурида кадмия после лазерного воздействия / И.М. Будзуляк, О.И. Данилевич, А.А. Новикова // Электронная техника. Сер.6. Материалы. – 1988. – Вып. 1(230). – С. 58-62.
13. Будзуляк **И.М.** Дислокационная структура теллурида свинца после лазерного воздействия / И.М. Будзуляк, О.И. Данилевич, А.А. Новикова // Физика и химия обработки материалов. – 1990. – № 1. – С. 55-59.
14. Савицкий А.В. Влияние лазерного излучения на оптические и механические свойства теллурида кадмия / А.В. Савицкий, П.П. Бейсюк, **И.М. Будзуляк** и др. // Физика и химия обработки материалов. – 1992. – № 3. – С. 44-46.
15. Ковалюк З.Д. Дослідження впливу інжекції калію на властивості активованого вуглецю / З.Д. Ковалюк, **І.М. Будзуляк**, В.Б. Орлецький // Наук. вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. – 2001. – Вип. 102. – С. 76-77.
16. Патент № 53699С2 Україна МКП⁷ Н01G 9/0. Спосіб інтеркалювання / Григорчак І.І., **Будзуляк І.М.**, Ковалюк З.Д.; Заявлено 26.10.1999; Опубл. 15.05.2001, Бюл. № 4. – 2 с.
17. Ковалюк З.Д. Екологічно безпечна технологія одержання активованого вуглецю для конденсаторів з подвійним електричним шаром / З.Д. Ковалюк, **І.М. Будзуляк**, О. Кожушко // Вісник Львів. у-ту. Сер. Хім. – 2002. – Вип. 42, Ч. 2. – С. 198-200.
18. Kovalyuk Z.P. Study of supercapacitozs with a double electrical layer based on activated carbon materials / Z.P. Kovalyuk, **I.M. Budzulyak**, F.V. Motsnyi V.B. Orletsii // Semiconductor Physics: Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2002. – Vol. 5, № 1. – P. 76-77.
19. Остафійчук Б.К. Вплив лазерного опромінення на структуру Ві-заміщених плівок ферит-гранатів / Б.К. Остафійчук, **І.М. Будзуляк**, Я.Т. Соловко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 2. – С. 300-304.
20. Будзуляк **І.М.** Особливості елементного складу поверхні монокристалів In_4Se_3 , підданих лазерній обробці / І.М. Будзуляк, Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, І.А. Косско // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 1. – С. 81-84.
21. Остафійчук Б.К. Рентгенівські $K_{\beta 2,5}$ емісійні смуги Ті від нанокристалічного діоксиду титану, інтеркальованого іонами літію / Б.К. Остафійчук, **І.М. Будзуляк**, І.М. Гасюк, Р.В. Ільницький // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 2. – С. 271-276.
22. Остафійчук Б.К. Температурна залежність експлуатаційних характеристик суперконденсаторів / Б.К. Остафійчук, **І.М. Будзуляк**, І.І. Григорчак та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 2. – С. 387-390.
23. Остафійчук Б.К. Динаміка атомних дефектів в $(YSmCaBi)_3(FeGeSi)_5O_{12}$ плівках при лазерному опроміненні / Б.К. Остафійчук, **І.М. Будзуляк**, Я.Т. Соловко, І.А. Климишин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 2. – С. 311-317.
24. Остафійчук Б.К. Особливості інтеркаляції літієм вихідного та лазерно опроміненого нанодисперсного TiO_2 / Б.К. Остафійчук, Р.В. Ільницький, **І.М. Будзуляк** та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 4. – С. 776-782.
25. Мерена Р.І. Дослідження характеристик електрохімічних конденсаторів, сформованих на основі активованого вуглецю, модифікованого високотемпературною обробкою / Р.І. Мерена, **І.М. Будзуляк**, І.І. Григорчак та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 4. – С. 836-839.
26. Миронюк І.Ф. Електрохімічна інтеркаляція іонами літію синтетичного силікату магнію / І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, **І.М. Будзуляк** та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 6, № 3. – С. 434-441.
27. Остафійчук Б.К. Влияние лазерного облучения на процессы электро-химической интеркаляции лития в нанодисперсный диоксид титана / Б.К. Остафійчук, **И.М. Будзуляк**, Р.В. Ильницький и др. // IV International Conference Neet-2005 “New electrical and electronic technologies and their industrial implementation”, Zakopane, Poland, June, 21–24, 2005. – P. 116-117.
28. **Budzulyak I.M.** The laser irradiation influence on activated carbon properties doped some metals / I.M. Budzulyak, M.V. Berkeschuk, D.I. Popovych and other // VI-th International Conference “Ion

- Implantation and Other Applications of Ions and Electrons (ION2006)”, Kazimierz Dolny, Poland, 2006. – P. 112-113.
29. Патент № 80761 Україна (51) МПК H01M 4/06, 4/36. Джерело електричного струму / Остафійчук Б.К., Миронюк І.Ф., **Будзуляк І.М.** та ін.; Заявлено 12.12.2005; Опубл. 25.10.2007, Бюл. № 17.– 2 с.
 30. Патент № 24159 (Україна), H01G 2/00, 4/00, 5/00. Накопичувач електричної енергії / Остафійчук Б.К., Беркешук М.В., **Будзуляк І.М.** та ін.; Заявлено 20.02.2006; Опубл. 25.06.2007, Бюл. № 9. – 2 с.
 31. Патент № 80764 (Україна), H01G 4/008, 9/145. Суперконденсатор / **Будзуляк І.М.**, Беркешук М.В., Попович Д.І., Остафійчук Б.К.; Заявлено 12.12.2005; Опубл. 25.10.2007, Бюл. № 17. – 2 с.
 32. **Будзуляк І.М.** Модифікація углеродного матеріала суперконденсаторов соединениями редкоземельных элементов / И.М. Будзуляк, В.И. Мандзюк, Р.П. Лисовский // X Int. Conf. ICHMS 2007 “Hydrogen Materials science and chemistry of carbon nanomaterials”, Kiev, Sept. 22–28, 2007. – P. 748-749.
 33. Остафійчук Б.К. Структурні перетворення в LaGa заміщених ФГП, обумовлені дією лазерного опромінення / Б.К. Остафійчук, **І.М. Будзуляк**, І.П. Яремій, Л.С. Яблонь // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 1.– С. 19-23.
 34. **Будзуляк І.М.** Структурні перетворення в бінарних напівпровідниках в полі дії лазерного опромінення / І.М. Будзуляк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 1. – С. 51-57.
 35. Покладок Н.Т. Гігантський магніторезистивний ефект в напівпровідниках з магнітоактивними прошарками / Н.Т. Покладок, І.І. Григорчак, **І.М. Будзуляк** та ін. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2008. – Т. 6, № 1. – С. 9-16.
 36. **Будзуляк І.М.** Влияние лазерного облучения на структуру и элементный состав поверхности деформированных зон теллурида кадмия / И.М. Будзуляк, А.А. Новикова // Тез. Докл. 8 Всесоюз. конф. по взаимодействию оптич. излучения с веществом, Ленинград, октябрь 1990. – С. 96.
 37. Kovalyuk Z.D. Preparation and physical properties of InSe and GaSe, intercalated with cooper / Z.D Kovalyuk, I.I. Grigorchak, **I.M. Budzulyak** and others // Abstr. 3-rd Int. school-conf. “Physical problems in mater, science of semicond”, Chernivtsi, Sept. 1999. – P. 169.
 38. Ostafiychuk B.K. Double implantation Bi-substituted monocrystal garnet films / B.K. Ostafiychuk, **I.M. Budzulyak**, I.P Yaremiy and others // V Int. Conf. “Ion implantation and otheraplication of ions and electrons kazimiezz”, Dolny, Poland, June14–17, 2004. – P. 113-115.
 39. Остафійчук Б.К. Влияние термического воздействия на процессы интеркалирования в нанодисперсном TiO₂ / Б.К. Остафійчук, **І.М. Будзуляк**, Р.В. Ильницький и др. // VI Международная конференция “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики”, Россия, Саратов, 5–9 сентября, 2005. – С. 93–94.

Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, професор, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Л.С. Яблонь

Вплив йонного і лазерного опромінення на кристалічну та магнітну мікроструктури ферит-гранатових плівок

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

Представлені результати досліджень впливу імплантації йонами фтору в дозовому інтервалі $1 \cdot 10^{13}$ – $2 \cdot 10^{14}$ см⁻² з енергією 90 кеВ та імпульсного лазерного випромінювання наносекундної тривалості на кристалічну та магнітну мікроструктури La,Ga-заміщених ферит-гранатних плівок (ФГП). Обчислено профілі відносної зміни міжплощинної відстані при різних дозах імплантації йонами фтору. Встановлена залежність ступеня деформації від дози йонної імплантації. Проведено мессбауерівські дослідження змін магнітних характеристик ФГП внаслідок йонної імплантації. Запропоновано механізм формування деформованого шару. На основі даних X-променевої дифрактометрії, конверсійної мессбауерівської та інфрачервоної спектроскопії досліджена трансформація кристалічної та магнітної структури монокристалічних епітаксійних La,Ga-заміщених плівок залізо-ітрієвого гранату, викликана їх імплантацією йонами фтору та лазерним опроміненням. Встановлено, що лазерне опромінення приводить до відпалу радіаційних дефектів, частинного відновлення структурної досконалості та збільшення оптичного пропускання ФГП.

Ключові слова: ферит-гранатові плівки (ФГП), йонна імплантація, лазерне опромінення, X-променева дифрактометрія, конверсійна електронна мессбауерівська спектроскопія, інфрачервона спектроскопія, радіаційні дефекти, профілі деформації, конверсійні мессбауерівські спектри.

L.S. Yablon

The Influence of Ion and Laser Irradiation on Crystalline and Magnetic Microstructures of Ferrite-Garnet Films

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

The research results of influencing of fluorine ions implantation in a dose interval of $1 \cdot 10^{13}$ – $2 \cdot 10^{14}$ cm⁻² with energy of 90 keV and impulsive laser irradiation of nanosecond duration on a crystalline and magnetic microstructure of La,Ga-substituted films are presented in dissertation. The profiles of relative change of interplanar spacing are calculated at different implantation doses by fluorine ions. Dependence of deformation degree on the dose of ionic implantation is set. Mössbauer researches of magnetic characteristic changes of ferrite-garnet films as a result of ionic implantation are realized. The mechanism of the strained layer forming is offered. The transformation of crystalline and magnetic structure of epitaxial La,Ga-substituted films of monocrystal yttrium-iron garnet, caused by their fluorine ions implantation and laser irradiation, is explored on the data basis of X-ray diffractometry, conversion mössbauer and infra-red spectroscopy. It is set, that the laser irradiation results in annealing of radiation defects, partial renewal of structural perfection and increase of optical transmission of FGF.

Key words: ferrite-garnet films (FGF), ion implantation, laser irradiation, X-ray diffractometry, conversion electronic mössbauer spectroscopy, infra-red spectroscopy, radiation defects, deformation profiles, conversion mössbauer spectra.

Стаття постуила до редакції 25.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Актуальність дослідження властивостей ферит-гранатових плівок (ФГП) зумовлена як можливістю отримання важливих даних про

природу явищ, що мають місце у кристалічних магнітовпорядкованих структурах, якими є ферит-гранати, так і їх практичним використанням у пристроях збереження і передачі інформації. Зокрема, вивчення властивостей тонких плівок

суттєво розширило обсяг знань про фізичну природу анізотропії феромагнетиків, дозволило виявити, дослідити і пояснити різноманітні процеси перемагнічування, які привернули увагу багатьох вчених світу і стали предметом всестороннього вивчення. Тому, вже протягом десятиліть плівки ферит-гранатів є об'єктом інтенсивних досліджень як у нас в Україні, так і за кордоном.

Завдяки особливим положенням йонів оксигену в елементарній чарунці та порівняно великому об'єму чарунки, кристалічна структура гранату дозволяє вкорінення у неї різноманітних катіонів, що дає можливість регулювати магнітними властивостями ферит-гранатів у досить широкому діапазоні. Зокрема, вкорінення у структуру плівок залізо-ітрієвого гранату немагнітних йонів Ga^{3+} і La^{3+} значно поліпшує їх термостабільність без суттєвого зростання ширини лінії феромагнітного резонансу, що, у свою чергу, зменшує магнітні втрати при поширенні магнітостатичних хвиль.

Важливим є також і те, що завдяки багаточільовому методу модифікації приповерхневих шарів – йонній імплантації – у ФГП можна реалізувати нові структурні стани, які важко або неможливо отримати в звичайних об'ємних магнітних кристалах. Це суттєво розширює можливості реалізації впливу на фізичні властивості через структурні трансформації, що є вкрай необхідним для подальшого поступу в питанні прогнозованого керування їх електричними і магнітними властивостями та наукового передбачення їх поведінки у процесі експлуатації.

Проте, незважаючи на багаточисельні роботи, в яких досліджувалася імплантація різноманітних типів йонів у структуру гранату, ще й досі залишаються нез'ясованими механізми дефектоутворення при імплантації йонів фтору в ФГП та механізми аморфізації імплантованого шару, не встановлені взаємозв'язки параметрів йонної імплантації з кристалічною і магнітною структурою приповерхневих шарів плівок ферит-гранату.

Доволі актуальним є завдання відновлення кристалічної та магнітної структури йонно-імплантованих шарів ФГП, ефективно вирішення якої можливе шляхом використання потужного лазерного випромінювання, що, в свою чергу, дало б змогу розробити фізичні основи цілеспрямованої модифікації фізичних властивостей досліджуваних плівок.

Таким чином, розв'язання завдань, пов'язаних з дослідженнями модифікованих у процесі йонної імплантації та лазерного опромінення ФГП, допоможе розширити і поглибити наші знання про фізику та фізико-хімію процесів, що відбуваються при цьому, і відкрити нові можливості їх ефективного використання.

Аналітичний огляд літератури, що висвітлює теоретичні та експериментальні аспекти досліджуваної тематики як у загальнонауковому плані, так і

стосовно фактично досліджуваних матеріалів, показує на зв'язок кристалічної структури з фізичними властивостями монокристалічних ФГП, вплив на дані властивості заміщення йонів ітрію та феруму немагнітними йонами лантану та галію. Розгляд сучасного стану проблеми дослідження властивостей приповерхневих шарів ферит-гранатів, модифікованих йонною імплантацією, дозволяє відзначити особливості впливу енергії, дози та типу йона на структурні зміни ФГП. Слід відзначити, що, незважаючи на велику кількість публікацій з даної проблеми, кристалічна та магнітна мікроструктури ФГП, модифіковані імплантацією йонів фтору, до цього часу практично не вивчались. У зв'язку з цим особливої актуальності набуває необхідність комплексного дослідження структурного та магнітного розпорядкування у монокристалічних плівках, обумовленого імплантацією йонів фтору. Що стосується впливу постімплантаційного лазерного опромінення на структурну перебудову заміщених ФГП, то таких досліджень небагато, вони носять фрагментарний характер і не дають повної картини перебігу відновлення кристалічної та магнітної структури.

Об'єкт дослідження: La,Ga-заміщені ферит-гранатові плівки, імплантовані йонами фтору та піддані лазерному опроміненню.

Предмет дослідження: Кристалічна структура та магнітна мікроструктури La,Ga-заміщених ферит-гранатових плівок, імплантованих йонами фтору, до і після лазерного опромінення.

Основною метою даного дослідження було вивчення змін кристалічної структури та магнітної мікроструктури приповерхневих шарів монокристалічних La,Ga-заміщених ФГП, модифікованих внаслідок імплантації йонів фтору та наступного лазерного опромінення, при цьому вирішувались **такі наукові завдання:**

1. Дослідження механізмів утворення радіаційних дефектів при імплантації йонів фтору в ФГП.
2. Математичне моделювання процесу йонної імплантації та обчислення профілів відносної зміни міжплощинної відстані під час імплантації йонів фтору.
3. Дослідження кристалічної структури імплантованих йонами фтору з енергією 90 кеВ La,Ga-заміщених ФГП в інтервалі доз $1 \cdot 10^{13}$ – $2 \cdot 10^{14}$ см⁻².
4. Дослідження магнітної мікроструктури La,Ga-заміщених монокристалічних плівок ферит-гранату, імплантованих йонами фтору.
5. Визначення домінуючих механізмів впливу лазерного опромінення на поведінку радіаційних дефектів.
6. Встановлення характеру структурних перетворень в йонно-імплантованих La,Ga-заміщених ФГП, обумовлених дією лазерного опромінення та впливу такого перетворення на їх магнітну мікроструктуру й оптичні властивості.

I. Експериментальна частина

1. Об'єктами досліджень були монокристалічні плівки складу $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,545}Ga_{0,455}O_{12}$, які вирощувались методом рідкофазної епітаксії на підкладках $Gd_3Ga_5O_{12}$, орієнтованих у площині (111), з розчину-розтопу гранатоутворюючих оксидів $Y_2O_3 - La_2O_3 - Fe_2O_3 - Ga_2O_3$ і розчинника $PbO - B_2O_3$. Йони лантану вводились у плівку для компенсації зменшення параметру її кристалічної ґратки при заміні йонів Fe^{3+} меншими за розміром йонами Ga^{3+} і наближення його до параметра ґратки підкладки. Під час вирощування плівок горизонтально розміщена підкладка оберталась з кутовою швидкістю 60 об./хв. Температура росту становила 1237 К, товщина вирощених плівок становить 2,44 мкм. Процес вирощування здійснювався на обладнанні НВП "Карат" (м. Львів), спеціально розробленому для вирощування гранатів.

Для модифікації кристалічної та магнітної мікроструктури приповерхневих шарів досліджуваних плівок було застосовано метод йонної імплантації. Імплантація проводилась йонами F^+ з енергією 90 кеВ у дозовому інтервалі $1 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ на установці "Везувій" за кімнатної температури в умовах, що виключали самовідпал і ефекти каналювання (опромінення відбувалося під кутом 7° відносно нормалі до площини плівки). Густина йонного струму під час імплантації не перевищувала $0,1 \text{ А/см}^2$.

З метою усунення утворених у результаті йонного опромінення радіаційних дефектів, підвищення термостабільності структури, часткового зняття механічних напруг а, відповідно, покращення магнітних характеристик, La,Ga-заміщені ФГП піддавалися опроміненню імпульсами YAG: Nd^{3+} -лазера. Лазерний відпал здійснювався лазером, що працював у режимі модульованої добротності з енергією випромінювання в імпульсі $E = 0,04 \text{ Дж}$, тривалістю імпульсу $\tau = 15 \text{ нс}$ та частотою слідування імпульсів $f = 56 \text{ Гц}$. Тривалість опромінення змінювалась в межах 25–35 с. Плівки опромінювались лазером як з імплантованої, так і з протилежної сторони.

2. Методи дослідження. Дослідження процесів радіаційного руйнування кристалічної та, відповідно, магнітної мікроструктури La,Ga-заміщених ферит-гранатових плівок у процесі імплантації йонів фтору та їх відновлення внаслідок лазерного опромінення проводилося із застосуванням низки взаємодоповнюючих і взаємоконтролюючих фізичних методів: двокристалічної X-променевої дифрактометрії, конверсійної електронної мессбауерівської спектроскопії, інфрачервоної спектроскопії у поєднанні з математичним моделюванням процесів та теоретичною обробкою експериментальних результатів.

3. Дослідження структурних параметрів монокристалічних La,Ga-заміщених ФГП до і

після йонної імплантації з наступним імпульсним лазерним опроміненням проводилося методом двокристалічної X-променевої дифрактометрії. Криві дифракційного відбивання (КДВ) від кристалографічної площини (444) для досліджуваних зразків одержані на установці ДРОН-2 у симетричній геометрії Бреґа з використанням $Cu-K_{\alpha 1}$ -випромінювання. КДВ аналізували на основі динамічної теорії дифракції X-променів. Припускалось, що порушений шар складається з кількох десятків підшарів, у межах яких міжплощинна відстань не змінюється. Профіль відносної зміни міжплощинної відстані вибирався у вигляді асиметричної гавсіани:

$$D = \begin{cases} D_{max} \exp[-(h - R_p)^2 / \sigma_1^2], & \text{якщо } h < R_p \\ D_{max} \exp[-(h - R_p)^2 / \sigma_2^2], & \text{якщо } h \geq R_p \end{cases} \quad (1)$$

де $D = \frac{\Delta d}{d}$;

h – відстань, яка відраховується від поверхні в глибину кристалу;

R_p – точка зшивки гавсіан;

σ_1 і σ_2 – параметри гавсіан, які характеризують їх ширину на піввисоті.

4. Одним із ефективних і неруйнуючих методів аналізу магнітної мікроструктури тонкого приповерхневого шару ФГП, співрозмірного з глибиною імплантаційних пошкоджень, є метод конверсійної електронної мессбауерівської спектроскопії (КЕМС). Зйомка спектрів від вихідних, імплантованих та опромінених лазером La,Ga-заміщених ФГП проводилась у режимі постійного прискорення із використанням ядерного γ -резонансного спектрометра ЯГРС-4М й аналізатора імпульсів УНО-4096. КЕМ-спектри Fe^{57} отримувались за кімнатної температури з використанням джерела γ -квантів Co^{57} у хромовій матриці з активністю $\sim 90 \text{ мКи}$. Реєстрація конверсійних електронів здійснювалась проточним лічильником з газовою сумішшю 96 % He + 4 % CH_4 . Калібровка спектрів проводилась відносно $\alpha-Fe^{57}$.

5. Розшифрування спектрів здійснювалось на підставі того, що в структурі гранату кожен йон феруму в a -позиції має в якості своїх найближчих сусідів 6 йонів d -позицій, а кожен йон d -позиції оточений 4 йонами a -позицій, заміщення Fe^{3+} галієм приводить до виникнення нееквівалентних положень феруму в a - і в d -позиціях, ймовірність яких можна обчислити за формулою:

$$P_z^{(n)} = \frac{z!}{n!(z-n)!} k^{(2-n)} (1-k)^n \quad (2)$$

де z – координаційне число ($z = 4, 6$);

n – число магнітних сусідів;

$0 \leq n \leq z$;

k – відносна кількість немагнітних йонів у сусідніх підґратках.

6. Знаходження параметрів окремих компонент спектрів дало можливість оцінити частку

парамагнітної складової у йонно-імплантованому шарі ФГП та розподіл феруму за *a*- і *d*-піддратками.

7. Інфрачервоні (ІЧ) спектри ФГП одержані на приладі FT-IR Termo Nicolet у режимі пропускання. Метод інфрачервоної спектроскопії, на основі аналізу спектрів, дозволив прослідкувати за відносною зміною концентрації дефектів різних типів, що утворюються у плівках під час імплантації, та їх релаксацію під дією лазерного опромінення.

II. Результати та обговорення

2.1. Вплив дози імплантованих йонів F^+ з енергією 90 кеВ на кристалічну та магнітну мікроструктуру La,Ga-заміщених ФГП.

1. Математичне моделювання процесу йонної імплантації у залізо-ітрієвий гранат за допомогою програми SRIM-2003 дозволило здійснити безпосереднє визначення розподілу йонних пробігів та індукованих ними дефектів у наближенні, що атом-атомні взаємодії у каскаді взаємозалежні та абсолютно пружні. Йон-імплантант чи атом віддачі випадковим чином взаємодіє з атомом мішені, при цьому ймовірність зіткнення вибитого атома з атомами різних піддраток пропорційна перерізу зіткнення з урахуванням концентрації атомів кожного виду, їх енергії зв'язку в ґратці та порогових енергій зміщення. Як показують розрахунки, під час імплантації йонів фтору з енергією 90 кеВ переважаючими є електронні втрати (~ 68 %), що становили для умов експерименту 30,9 eV/Å (рис. 1). Статистична обробка даних, одержаних при моделюванні процесу йонної імплантації, показала, що максимально ймовірним є процес генерації френкелівських пар ~ 60 %; розвиток каскаду з двох атомів віддачі ~ 20 %, трьох – 8 %, чотирьох – 5 %. Середній об'єм розупорядкованої ділянки становив $V \sim 2 \text{ нм}^3$. Для проаналізованих статистичних масивів чіткої залежності $V(h)$ не виявлено, однак спостерігається максимум значення V на глибині від поверхні ~ 50 нм.

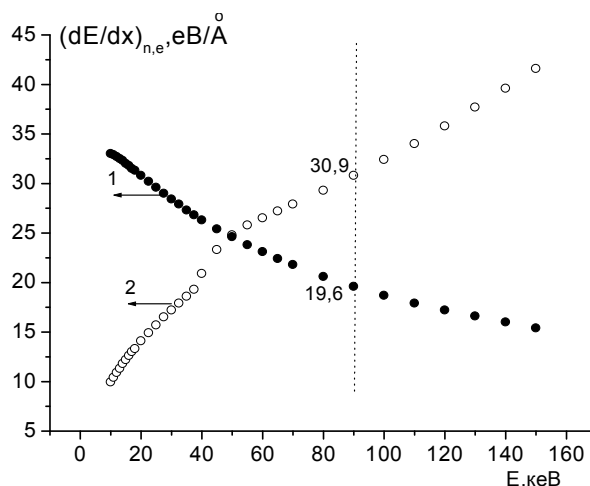


Рис. 1. Залежність енергетичних втрат, пов'язаних з пружним (1) та непружним (2) гальмуванням імплантанта від енергії імплантанта F^+ ($E = 90 \text{ кеВ}$).

Співставляючи результати вищенаведеного моделювання з експериментально визначеними значеннями максимальної деформації (табл. 1), було отримано такі характеристики радіаційного дефектоутворення: радіус ділянки нестійкості становить $r_{zn} = 0,44 \pm 0,09 \text{ нм}$, ефективний радіус дефекту $r_{ef} = 0,09 \pm 0,02 \text{ нм}$, концентрація дефектів при дозі $1 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ становила $(2,6 \div 3) \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ для випадку, коли з регулярних положень зміщено ~ 3% загальної кількості йонів.

2.3 аналізи експериментальних КДВ (рис. 2), на основі динамічної теорії дифракції Х-променів, розраховано профілі відносної зміни міжплощинної відстані (рис. 3). При малих дозах імплантації ($1 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$) вони монотонно спадають з глибиною від поверхні тіла, а при зростанні дози імплантації на даних профілях появляються максимуми на глибині, яка практично співпадає з ділянкою основних ядерних енергетичних втрат. Таку поведінку максимуму деформації R_p для доз, нижчих за критичну, можна пояснити тим, що в глибині порушеного шару

Таблиця 1

Структурні та магнітні параметри La,Ga-заміщених ФГП, імплантованих йонами фтору з енергією 90 кеВ

Доза, йон/см ²	$\Delta d/d$, %	Ефективне магнітне поле на ядрі Fe^{57} H , кЕ				Відносна інтенсивність S , %			Ширина лінії підспектра w , мм/с		
		H_{a1}	H_{a2}	H_{a3}	H_d	S_a	S_d	S_D	w_a	w_d	w_D
0	–	429	385	306	352	40,7	56,0	3,3	0,6	0,78	0,3
$1 \cdot 10^{13}$	0,17	430	395	303	352	39,0	55,8	5,2	0,6	0,72	0,43
$2 \cdot 10^{13}$	0,21	420	381	301	347	39,1	55,3	5,5	0,64	0,75	0,44
$4 \cdot 10^{13}$	0,35	409	367	277	334	39,7	55,0	5,3	0,7	0,91	0,47
$6 \cdot 10^{13}$	0,55	380	347	271	331	39,1	54,9	5,9	0,81	0,94	0,44
$8 \cdot 10^{13}$	0,72	366	332	245	311	37,8	54,1	8,0	0,86	1,04	0,49
$1 \cdot 10^{14}$	0,81	335	322	213	290	35,7	52,6	11,7	0,88	1,04	0,64
Похибка	$\pm 0,01$	± 3				$\pm 0,1$			$\pm 0,01$		

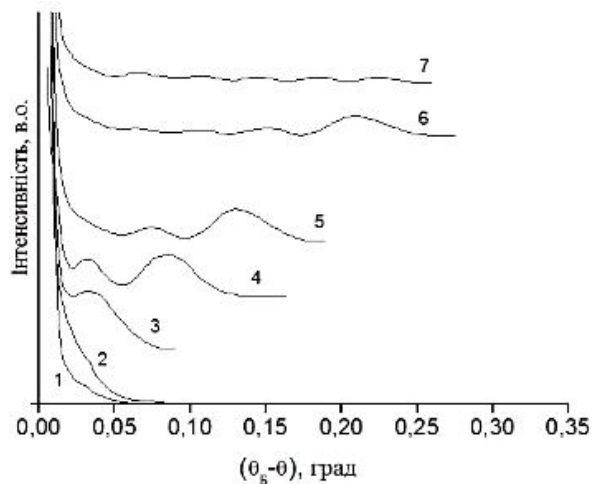


Рис. 2. Фрагменти експериментальних КДВ La,Ga-заміщених ФГП, опромінені йонами F^+ дозами: 1 – не імплантований; 2 – $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; 3 – $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; 4 – $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; 5 – $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; 6 – $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; 7 – $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

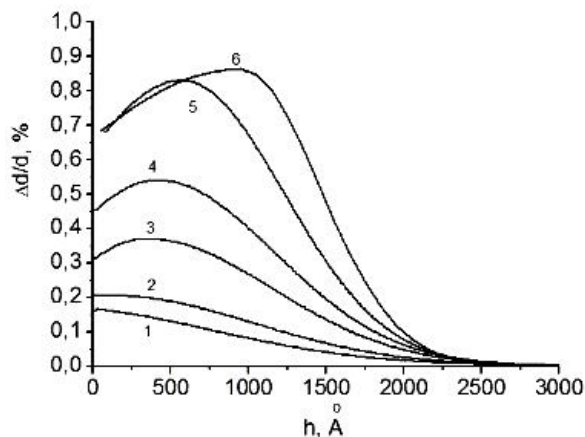


Рис. 3. Профілі відносної деформації для La,Ga-заміщених плівок, опромінені йонами F^+ дозами: 1 – $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; 2 – $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; 3 – $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; 4 – $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; 5 – $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; 6 – $2 \cdot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

енергія, передана як у ядерну, так і в електронну підсистему мішені, не перевищує критичної, тобто утворення і ріст аморфної фази відбувається з набором дози в результаті накопичення радіаційних дефектів на глибині, яка відповідає положенню максимуму переданої в ядерну підсистему енергії. У приповерхневому шарі кожен йон віддає в електронну підсистему енергію, більшу за критичну, тому відбувається утворення окремих приповерхневих аморфних ділянок.

Очевидно, що при низьких дозах імплантації, коли профілі відносної деформації монотонно спадають, основний вклад у деформацію вносять приповерхневі ділянки [13]. Як видно із залежності відносної максимальної деформації плівки, імплантованої йонами фтору, від дози опромінення (рис. 4), при дозах, менших $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, відбувається поступове накопичення радіаційних дефектів, що приводить до зростання відносної зміни міжплощинної відстані. При цьому дефор-

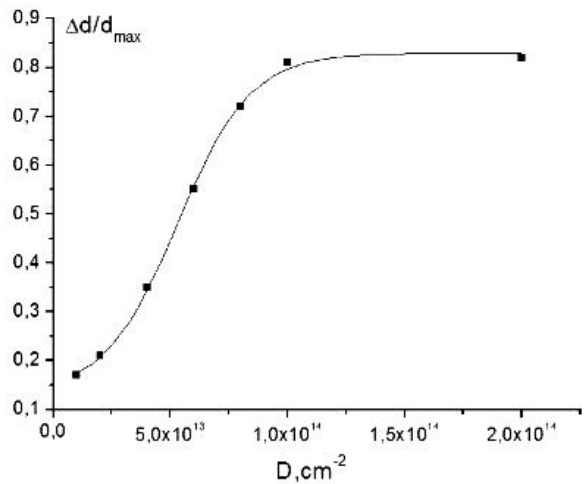


Рис. 4. Залежність відносної максимальної деформації $(\Delta d/d)_{\text{max}}$ від дози імплантації йонами F^+ ($E = 90 \text{ кеВ}$).

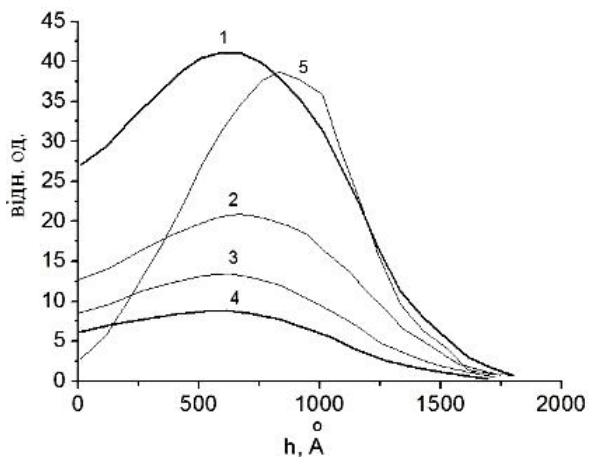


Рис. 5. Розподіл ядерних енергетичних втрат за глибиною від поверхні тіла: 1 – сумарні, 2, 3, 4 – енергія передана атомам оксигену, феруму та ітрію відповідно; 5 – розподіл імплантованих йонів фтору (нормовано до дози). Імплантація йонами F^+ , $E = 90 \text{ кеВ}$.

мація в йонно-імплантованому шарі спричинена головним чином вибитими йонами матриці, а не йонами фтору, про що свідчить співпадання максимумів у профілях відносної деформації (рис. 3) та теоретично розрахованих профілях ядерних енергетичних втрат (рис. 5).

3. При зростанні дози відбувається швидке накопичення дефектів у глибині порушеного шару, у результаті чого поле напруг в йонно-імплантованому шарі перерозподіляється, і відбувається зміщення максимуму деформації у ділянку основних ядерних втрат. При досягненні дози $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ максимальна відносна деформація становить $\sim 0,82 \%$.

Товщина деформованого шару (товщина, на якій $\Delta d/d \geq 0,01 \%$) в межах точності обчислень становить від 250 нм до 310 нм для діапазону доз $1 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

4. Розупорядкування кристалічної структури La,Ga-заміщених ферит-гранатових плівок у

результаті імплантації йонів фтору знаходить своє відображення в КЕМ-спектрах (параметри КЕМС досліджуваних зразків, імплантованих йонами фтору з енергією 90 кеВ подано в табл. 1). З їх аналізу випливає, що, із зростанням дози опромінення в імплантованому шарі, відбувається уширення ліній мессбауерівських спектрів, спочатку деяке збільшення і подальше зменшення ефективних магнітних полів на ядрах атомів феруму Fe^{57} та ріст об'ємної концентрації парамагнітної фази в результаті зменшення ступеня надобмінної взаємодії між йонами феруму в a - і d -підгратках.

5. При заміщенні йонів Fe^{3+} на йони Ga^{3+} , які мають менші йонні радіуси і порушують симетрію внутрішнього електричного поля у місцях знаходження ядер феруму, поява різним чином орієнтованих та спотворених координаційних поліедрів викликає додаткове уширення ліній надтонкої структури мессбауерівського спектра (табл. 1); відбувається послаблення надтонкої a - d -взаємодії, і, як наслідок цього, зменшення ефективних полів на ядрах йонів феруму в a - і d -підгратках (табл. 1, рис. 6). Отримані значення ефективних полів 429 і 352 кеВ на ядрах йонів феруму, що займають, відповідно, октаедричні та тетраедричні положення у неімплантованій La, Ga -заміщеній ФГП, значно менші за значення 485 і 396 кеВ для залізотрієвого гранату [14]. На більшу величину змінюється поле на ядрах атомів феруму a -підгратки, що говорить про переважаюче входження діамагнітного галію у тетра-підгратку. Це підтверджується і зменшенням відношення інтегральних інтенсивностей парціальних компонент d -підгратки до a -підгратки, яке становить 1,4 (для ЗІП це відношення дорівнює 1,5) (табл. 1).

6. Для малих доз імплантації ($1 \cdot 10^{13}$ – $2 \cdot 10^{13}$ cm^{-2}) спостерігається незначний ріст величини магнітних полів на ядрах атомів феруму (рис. 6), спричинений зростанням ступеня перекриття хвильових функцій зовнішніх електронів за рахунок напруг стиску і зміни кількості магнітних сусідів внаслідок перерозподілу йонів Fe^{3+} і Ga^{3+} за підгратками. Із зростанням величини дози йонної імплантації пропорційний ріст кисневих вакансій приводить до порушення непрямої обмінної взаємодії і, як результат, до зменшення величини магнітних полів на ядрах атомів феруму при зростанні ширини ліній парціальних підспектрів (табл. 1).

7. У результаті зміщення йонів кисню зі своїх позицій, утворення дефектів і часткової “заміни” йонів кисню йонами фтору в аніонній підгратці зростає число магнітнееквівалентних положень йонів феруму, відбувається викривлення геометрії обмінних зв'язків. Очевидно, що при досягненні дози імплантації $1 \cdot 10^{14}$ – $2 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} концентрація дефектів в імплантованому шарі стає достатньою для реалізації їх взаємодії й утворення дрібнодисперсних ділянок, що викликає зростання

інтегральної інтенсивності дублетної компоненти (рис. 7). У парамагнітну складову в однаковій мірі вносять вклад як йони, що знаходяться в a -, так і в d -підгратці. Таким чином, результати аналізу мессбауерівських спектрів феруму вказують на наявність при дозах імплантації $> 1 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} йонноаморфізованих ділянок, що підтверджується Х-проміневими дослідженнями кристалічної структури зразків.

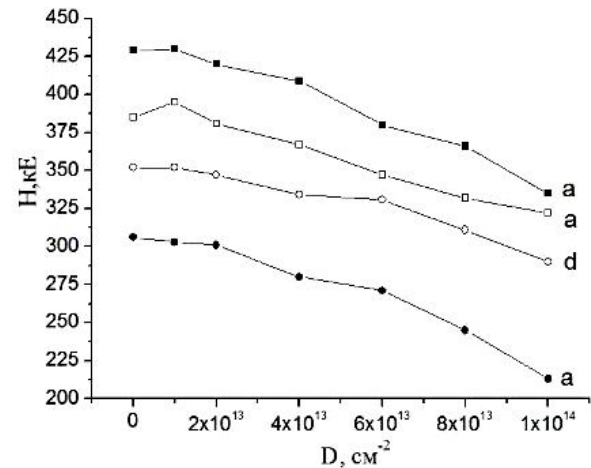


Рис. 6. Залежність ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} для різних нееквівалентних позицій атомів феруму від дози імплантації йонами F^{+} ($E = 90$ кеВ).

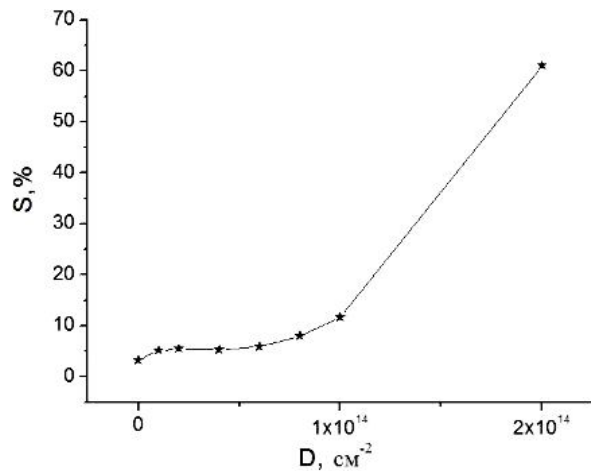


Рис. 7. Залежність інтегральної інтенсивності парамагнітної компоненти мессбауерівських спектрів Fe^{57} від дози імплантації йонами F^{+} ($E = 90$ кеВ).

2.2. Дослідження впливу лазерного опромінення на кристалічну структуру і магнітну мікроструктуру La, Ga -заміщених ФГП, імплантованих йонами фтору.

1. З огляду на те, що для досліджуваних плівок $hc/\lambda < E_g$ ($\lambda = 1,06$ мкм – довжина хвилі лазерного випромінювання, $E_g = 2,8$ еВ – ширина забороненої зони), енергія лазерного випромінювання поглинається в основному недосконаlostями кристалічної структури, сформованими як у процесі зростання плівок ферит-гранату, так і генерованими йонною імплантацією. Очевидно,

що концентрація дефектів у йонно-імплантованому шарі ФГП на декілька порядків більша, ніж у неімплантованому, а, отже, ефект дії лазерного опромінення найбільш повно проявляється саме в цьому шарі.

2. Профілі відносної деформації ФГП після лазерного опромінення ФГП з імплантованої сторони та зі сторони підкладки (неімплантована сторона) представлено на рис. 8. Характерною їх особливістю (для доз $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ та $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), незалежно від способу опромінення, є зменшення максимального значення деформації $\Delta d/d$ та її градієнта зі сторони поверхні.

Лазерне опромінення, будучи прозорим для ФГП, поглинається радіаційними дефектами, причому максимум поглинання приходиться на глибину, де концентрація дефектів найбільша. Внаслідок цього з обох сторін шару з максимальною кількістю дефектів появляются протилежно напрямлені градієнти температур, які стимулюють дифузію і, відповідно, нейтралізацію дефектів (головним чином вибитих йонів кисню по аніонних вакансіях), що, як видно з рис. 8, призводить до зменшення величини відносної деформації. Ефективність опромінення ФГП зі сторони протилежної до імплантованого шару очевидна, оскільки в даному випадку концентрація радіаційних дефектів на шляху лазерного променя до шару з максимальною кількістю дефектів значно менша, ніж у випадку опромінення з імплантованої сторони, а, отже, у вказаному шарі при незмінній енергії лазерного імпульсу поглинається значно більша енергія.

3. При дозі імплантації $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ вакансійний механізм, що стимулює дифузію дефектів, є незначним, тому деформація зменшується не суттєво.

4. ІЧ-спектри пропускання ФГП у ділянці довжин хвиль 2,5–25 мкм (частот 4000–400 см^{-1}) до і після лазерного опромінення представлено на рис. 9. Збільшення пропускання після лазерної обробки у ділянці довжин хвиль 2,5–6 мкм (частот 4000–1660 см^{-1}), ймовірно, пов'язане з тим, що на фоні "холодної" ґратки енергія, що поглинута дефектом, дозволяє перевести його в інший зарядовий і енергетичний стан, що приводить до його анігіляції з іншим дефектом. В околі довжини хвилі 4,3 мкм (частоти 2300 см^{-1}) спостерігається інтерференційний рефлекс, який, очевидно, зумовлений максимумом інтерференції прохідних хвиль на плівці товщиною 2,44 мкм. У ділянці довжин хвиль 7–25 мкм (частот 1400–400 см^{-1}) для зразка, неопроміненого лазером та імплантованого фтором з дозою імплантації $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, спостерігається різке зменшення пропускання. Після лазерного опромінення пропускання плівки у цій ділянці (7–25 мкм) збільшується майже на 20–25 % (рис. 9, криві 2 і 3), що свідчить про значне зменшення кількості центрів поглинання. Ймовірно, ними є аніонні вакансії, що утворені при

йонній імплантації, які, в результаті лазерного опромінення, анігілюють з йонами кисню та фтору, що рухаються до поверхні. Пропускання плівки, опромінені лазером з імплантованої сторони, є меншим за пропускання плівки, опромінені з неімплантованої сторони, що пов'язане з меншою кількістю дефектів, які релаксують при даній геометрії опромінення.

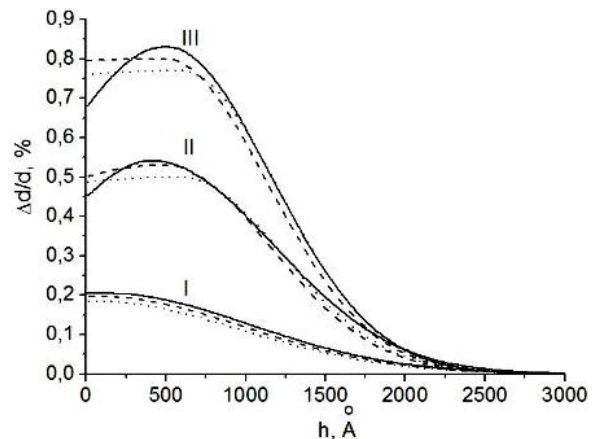


Рис. 8. Профілі відносної деформації для La,Ga-заміщених плівки, опромінені йонами F^+ дозами: I – $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; II – $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; III – $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ до і після лазерної обробки.

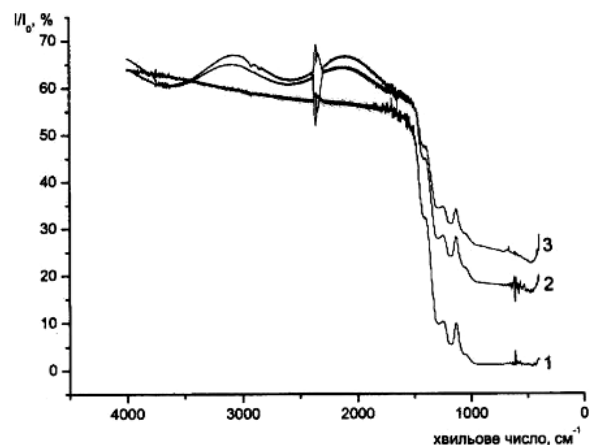


Рис. 9. ІЧ-спектри пропускання плівки типу $\text{Y}_{2,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{4,545}\text{Ga}_{0,455}\text{O}_{12}$: 1 – неопромінений імплантований зразок ($D = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, $E = 90 \text{ кеВ}$); 2 – опромінений лазером з імплантованої сторони ($D = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, $E = 90 \text{ кеВ}$); 3 – опромінений лазером з неімплантованої сторони ($D = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, $E = 90 \text{ кеВ}$).

5. Лазерний відпал радіаційних дефектів ФГП веде до відновлення магнітної мікроструктури, що відображається у КЕМ-спектрах, отриманих від імплантованих La,Ga-заміщених плівки ферит-гранату.

6. Ефективне магнітне поле на ядрах феруму для *a*- і *d*-підґраток у результаті дії лазерного опромінення зростає на 5–20 % (рис. 10). З ростом дози йонної імплантації монотонний спадний характер залежності магнітного поля від дози імплантації для *d*-підґратки переходить практично

у незмінний, що свідчить про впорядкування у системі, спричинене лазерним опроміненням.

У результаті лазерного опромінення відбувається перерозподіл інтенсивностей земагнітських складових спектру від *a*- до *d*-підґратки (рис. 11), у той час як інтенсивність парамагнітного дублету залишається практично незмінною. Таким чином, можна стверджувати, що при лазерному опроміненні імплантованих йонами F^+ ФГП відбувається

перерозподіл йонів Ga^{3+} і Fe^{3+} між тетраедричними й октаедричними позиціями у ґратці. Відносна кількість *d*-позицій, заповнених Fe^{3+} , зростає, у той час як додаткове заповнення *a*-позицій йонами Fe^{3+} зменшується. Очевидно, що при лазерному опроміненні вибиті йони Fe^{3+} та Ga^{3+} займають не свої колишні положення, йони Fe^{3+} віддають перевагу *d*-позиції, а Ga^{3+} – *a*-позиції.

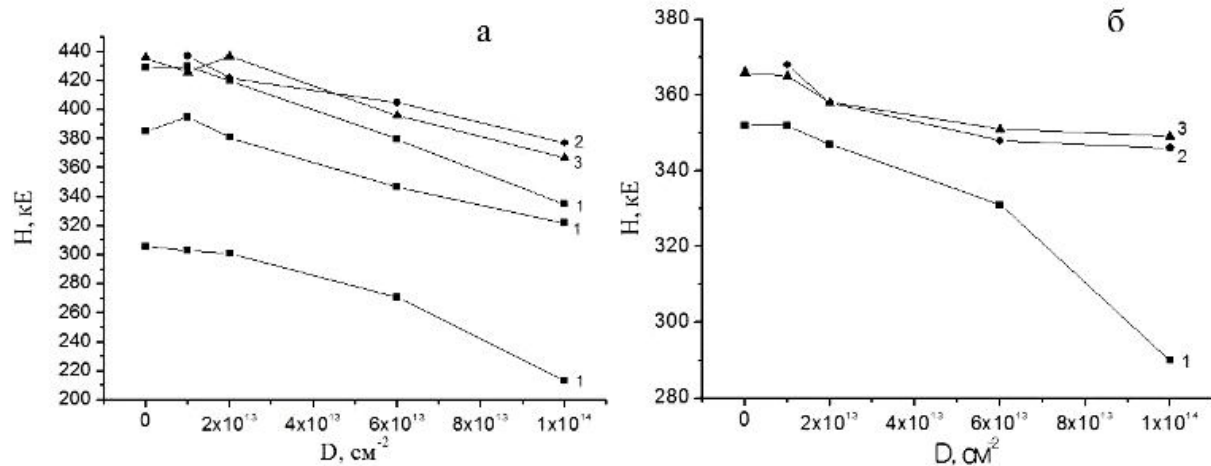


Рис. 10. Залежність ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} від дози імплантації йонами F^+ з енергією 90 кеВ для *a*-підґратки (а); для *d*-підґратки (б): 1 – до лазерного опромінення; 2 – після лазерного опромінення з імплантованої сторони; 3 – після лазерного опромінення з неімплантованої сторони.

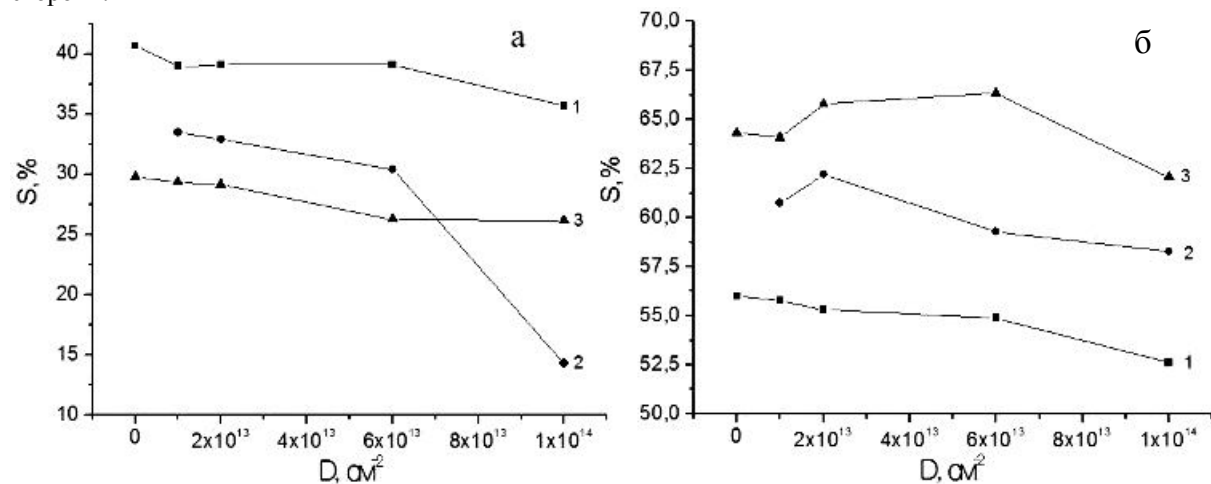


Рис. 11. Залежність інтегральної інтенсивності парціальних компонент мессбауерівських спектрів Fe^{57} від дози імплантації йонами F^+ для *a*-підґратки (а); для *d*-підґратки (б): 1 – до лазерного опромінення; 2 – після лазерного опромінення з імплантованої сторони; 3 – після лазерного опромінення з неімплантованої сторони.

Висновки

1. Встановлено, що максимально ймовірним під час йонної імплантації F^+ ($E = 90$ кеВ) ФГП складу $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,545}Ga_{0,455}O_{12}$ є процес генерації френкелівської пари аніонна вакансія-вкоріненений кисень; середній об'єм розвпорядкованої ділянки, утвореної при каскаді атом-атомних зміщень, становить $\sim 0,02$ нм³, усереднений радіус ділянки нестійкості дефектів становить $0,44 \pm 0,09$ нм; ефективний радіус дефекту $0,09 \pm 0,02$ нм; концен-

трація дефектів при дозі $(1-2) \cdot 10^{13}$ см⁻² становить $(2,6 \div 3) \cdot 10^{21}$ см⁻³, при цьому з регулярних положень зміщено $\sim 3\%$ загальної кількості йонів; дозі $(1-2) \cdot 10^{14}$ см⁻² відповідає $\sim 2,5 \cdot 10^{22}$ см⁻³ зміщених йонів ґратки, що становить $\sim 30\%$ загальної кількості йонів.

2. Показано, що при імплантації йонів F^+ структурне розупорядкування поверхневого шару ФГП та в її глибині відбувається за різними механізмами, які характеризуються різною швидкістю дефектоутворення з ростом дози імплантації. При

малих дозах переважний вклад у деформацію вносять дефекти, спричинені електронними енергетичними втратами у приповерхневій ділянці. При зростанні дози відбувається швидке накопичення дефектів у глибині порушеного шару, у результаті чого поле напруг у йонно-імплантованому шарі перерозподіляється і відбувається зміщення максимуму деформації у ділянку основних ядерних втрат. Встановлено, що товщина деформованого шару в межах точності обчислень становить від 250 нм до 310 нм для діапазону доз $1 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

3. Експериментально встановлено зростання ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} як в *a*-, так і *d*-підгратках ФГП, імплантованих йонами фтору з дозою $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, яке, очевидно, зумовлене зростанням ступеня перекриття хвильових функцій зовнішніх електронів за рахунок напруг стиску і зміни кількості магнітних «сусідів» внаслідок перерозподілу йонів Fe^{3+} і Ga^{3+} за підгратками. Подальше зростання величини дози йонів фтору обумовлює зменшення магнітних полів на ядрах Fe^{57} у результаті «руйнування» непрямой обмінної взаємодії.

4. Встановлено, що під час лазерного опромінення ФГП відбувається зменшення максимального значення деформації та її градієнта зі сторони поверхні. Це пояснюється, перш за все, рухом дефектів до поверхні півки, тобто під час лазерного опромінення визначальним фактором руху та релаксації дефектів є градієнт температур, який стимулює дифузію дефектів.

5. Шляхом аналізу даних КЕМ-спектроскопії на ядрах Fe^{57} показано, що під час лазерного опромінення La,Ga-заміщених йонно-імплантованих ФГП їх кристалічна структура і магнітна мікроструктура значною мірою відновлюються. Відбувається перерозподіл йонів Ga^{3+} і Fe^{3+} між тетраедричними й октаедричними позиціями у ґратці. Відносна кількість *d*-позицій, заповнених Fe^{3+} , зростає, у той час як число йонів Fe^{3+} в *a*-позиціях зменшується. Часткове відновлення кристалічної структури внаслідок лазерного опромінення приводить до впорядкування надобмінної взаємодії *a*- та *d*-підграток, що проявляється у збільшенні на ~ 5-20 % ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} при всіх використовуваних дозах імплантації.

Наукова новизна отриманих результатів

Аналіза результатів комплексних досліджень

Література

1. Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Копаєв О.В., Надутов В.М., Яблонь Л.С. Вплив незначних катіонних заміщень на магнітну мікроструктуру магній-цинкових феритів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2. – №3. – С.387-395.

ФГП з використанням методів математичної обробки отриманих результатів дозволила вперше встановити загальні закономірності розупорядкування кристалічної та магнітної мікроструктури La,Ga-заміщених ФГП у результаті імплантації йонів фтору та наступного їх відновлення під впливом імпульсного лазерного опромінення. При цьому отримано такі наукові результати:

1. Вперше шляхом моделювання процесу йонної імплантації визначено основні типи дефектів, утворених при імплантації йонів фтору в ФГП.

2. Вперше встановлено залежність величини деформації йонно-імплантованого шару від дози імплантації йонами фтору.

3. Експериментально встановлена оптимальна доза імплантації йонами фтору в $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ з енергією 90 кеВ, при якій на ядрах Fe^{57} ефективні магнітні поля зростають, що зумовлено зростанням ступеня перекриття хвильових функцій зовнішніх електронів.

4. Вперше встановлені залежності кристалічної структури та магнітної мікроструктури імплантованих ФГП від геометрії лазерного опромінення.

5. Вперше виявлено, що під час лазерного опромінення ФГП відбувається зменшення максимального значення деформації та її градієнта зі сторони поверхні, внаслідок лазерно стимульованої дифузії дефектів до поверхні.

Практичне значення отриманих результатів

Встановлені в роботі закономірності впливу йонної імплантації фтором та імпульсного лазерного випромінювання на профілі деформації у ФГП дають можливість оптимізувати режими йонної імплантації та лазерного відпалу, при яких властивості плівок ферит-гранату будуть прогнозованими. Одержані у роботі результати дозволяють пояснити особливості трансформації кристалічної структури йонно-імплантованого приповерхневого шару ФГП у процесі лазерного опромінення та виділити ряд особливостей, що сприяють відновленню їх кристалічної та магнітної мікроструктури. Встановлені зміни структурних параметрів порушеного шару під час лазерного опромінення мають важливе практичне значення для прогнозування поведінки магнітних характеристик ФГП у процесі експлуатації.

2. Остафійчук Б.К., Кравець В.І., Федорів В.Д., Яремій І.П., **Яблонь Л.С.** Дослідження структурних змін в монокристалах ГГГ, модифікованих іонами бору при різних енергіях // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т.3. – №3. – С.437-441.
3. Остафійчук Б.К., Федорів В.Д., **Яблонь Л.С.**, Яремій І.П., Яворський Б.І. Залежність ступеня деформації LaGa-заміщених ферит-гранатових плівок від дози іонної імплантації // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т.3. – №4. – С.687-693.
4. Остафійчук Б.К., **Яблонь Л.С.**, Коцюбинський В.О. Кристалічна і магнітна мікроструктура приповерхневих шарів монокристалічних плівок LaGa-заміщеного залізо-ітрієвого гранату, імплантованих іонами F^+ // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т.5. – №4. – С.744-749.
5. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Гасюк І.М., **Яблонь Л.С.** Лазерна модифікація La,Ga-заміщених ФГП, імплантованих іонами фтору // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – К., 2005. – Т.3. – Вип.4. – С.901-907.
6. Кравець В.І., Яремій І.П., Яремій С.І., **Яблонь Л.С.** Про можливість однозначного визначення профілів відносної деформації за даними двохкристалльної рентгенівської дифрактометрії // Матеріали III Всеукраїнської конференції молодих науковців “Інформаційні технології в науці, освіті і техніці” (ГОНТ-2002), 17-19 квітня 2002 р. – Черкаси, 2002. – С.24-25.
7. **Яблонь Л.С.** Визначення профілів деформації в іонно-імплантованих LaGa-заміщених ферит-гранатових плівках // Матеріали Всеукраїнської конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2003”, 21-23 травня. – Львів, 2003. – С.58.
8. Остафійчук Б.К., Федорів В.Д., Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., **Яблонь Л.С.** Вплив зовнішнього магнітного поля на магнітну мікроструктуру іонно-імплантованого шару ферит-гранатових плівок // Матеріали IX Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок”, 19-24 травня 2003 р. – Івано-Франківськ, 2003. – Т.1. – С.220.
9. Остафійчук Б.К., Федорів В.Д., **Яблонь Л.С.**, Яремій І.П. Дослідження впливу дози імплантованих іонів F^+ на кристалічну мікроструктуру LaGa-заміщених ферит-гранатових плівок // Матеріали IX Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок”, 19-24 травня 2003 р. – Івано-Франківськ, 2003. – Т.1. – С.221-222.
10. **Яблонь Л.С.**, Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Соловко Я.Т., Яремій І.П. Особливості дефектоутворення у ферит-гранатових плівках при імплантації іонами різних енергій // Матеріали Ювілейної X Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок”, 16-21 травня 2005 р. – Івано-Франківськ, 2005. – Т.1. – С.152-153.
11. Коцюбинський В.О., Пилипів В.М., **Яблонь Л.С.** Радіаційне дефектоутворення при імплантації іонів F^+ в монокристалічні плівки LaGa:3IG // Матеріали Ювілейної X Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок”, 16-21 травня 2005 р. – Івано-Франківськ, 2005. – Т.1. – С.328-329.
12. **Яблонь Л.С.**, Будзуляк І.М., Остафійчук Б.К., Соловко Я.Т. Поведення примесної підсистеми LaGa-заміщених ферит-гранатов, вызванное действием лазерного облучения // Mat. IV International Conference Neet-2005 “New electrical and electronic technologies and their industrial implementation”. – June, 21-24, 2005. – Zakopane, Poland, 2005. – P.158-159.
13. **Остафійчук Б.К.**, **Ткачук В.М.**, **Ворончак О.М.** О возможном механизме аморфизации поверхности феррит-гранатовых пленок вследствие ионной имплантации // Металлофизика и новейшие технологии. – 1994. – Т.16. – №8. – С.51-54.
14. **Остафійчук Б.К.**, **Олейник В.А.**, **Пыльпип В.М.** и др. Кристаллическая и магнитная структура имплантированных слоев монокристаллических пленок железо-иттриевого граната // Препринт 1.91. – К.: Ин-т металлофизики АН Украины, 1991. – 70 с.

Яблонь Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики Фізико-технічного факультету.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Я.П. Салій

Формування підсистеми дефектів структури і електричні властивості плівок сполук IV-VI

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

Стаття присвячена дослідженню кінетики формування підсистеми дефектів при вирощуванні, легуванні, опроміненні, термічному відпалі та її впливу на електричні властивості тонких напівпровідникових плівок на основі сполук IV-VI зі структурою типу NaCl експериментальними, теоретичними і методами комп'ютерного моделювання процесів. Для моделювання методом молекулярної динаміки кристалів та їх дефектної підсистеми однозначно вибрано потенціал міжатомної взаємодії з використанням запропонованого безрозмірного параметру. Встановлено, що кластери бінарної сполуки з протилежно зарядженими йонами набувають структури типу NaCl. Розраховано рівновагові концентрації дефектів у плівках PbSe, $Pb_{1-x}Sn_xTe$, PbTe<In> і PbTe<Ga> з апріорних сталих рівноваги квазіхемічних реакцій, взятих з зонної теорії. У рамках моделі захоплення рухливих міжвузловинних атомів на пастки пояснено потокові залежності електричних властивостей в α -опроміненних полікристалічних плівках p-PbSe, досліджено температурні залежності електричних властивостей опроміненних монокристалічних плівок n-PbSe. У наближенні теорії кінетики квазіхемічних реакцій визначені характерні часи і енергії активації процесів міграції дефектів під час ізотермічного відпалу на повітрі в полікристалічних плівках n-PbTe. На основі дифузійної кінетики пояснена неоднорідність розподілу концентрації дефектів в ізотермічно відпалених у вакуумі плівках p-PbS. Для обґрунтування розмірних ефектів запропоновано електротехнічну модель плівки. Методом кліткових автоматів змодельовано і досліджено процеси формування поверхневих острівців з фрактальною межею.

Ключові слова: плівки, сполуки IV-VI, дефектоутворення, сталі рівноваги, електричні властивості, кінетика, відпал, легування, хемічний зв'язок, молекулярна динаміка, моделювання, розмірний ефект.

Ya.P. Saliy

The Kinetics of Defects Subsystem Formation and Electrical Properties of Films on the basis of IV-VI Compounds

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

The dissertation is devoted to complex investigations of the kinetics of defects subsystem formation and electrical properties of films on the basis of IV-VI compounds. The kinetics of unstable crystal defects on the growth, annealing or by radiation influences is investigated both experimental, theoretical methods and the computer simulation of processes.

To study the structural and energetical parameters of the crystal and its defect subsystem by molecular – dynamics simulations it is necessary to define the interaction potentials and interacting structural particles. It is proposed the parameter K to determine the model of the potential – particle to investigate lead and tin chalcogenide crystals with the structure of NaCl. This parameter is calculated using the experimental data what are the nearest – neighbour distance, the lattice energy and the bulk modulus. The influence of the central interatomic potential on formation of the stable structure: NaCl and BaF_2 have been investigated. The type of structures produced depends on the charge of ions.

The equilibrium concentrations of vacancies and interstitial metal atoms in PbSe films have been calculated as a function of the precipitation. The calculation has been carried out on the basis of quasi-chemical reactions with a priori and posterior constants of the equilibrium of reactions. The equilibrium concentrations of donor and acceptor levels in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ films have been calculated as a function of the precipitation temperature. The calculation has been carried out on the basis of electro-physical relations for the alone dominant singly charged defects. The band parameters of semiconductor films have been determined on the basis of experimental technological data. This parameters are agreed with parameters of voluminous samples. The crystal-chemical mechanisms of the atomic defects formation in PbTe thin films

doped with In in the process of their growth from the vapour phase have been studied. The dependencies of the charge carriers concentration upon the equilibrium constants have been obtained.

The spatial distribution of ionization and nuclear energy loss of fast α -particle in IV-VI semiconductor are calculated. Effects α -particle bombardment (5.5 MeV) on the temperature dependencies of electrical properties of n-type PbSe have been investigated. The carrier density in most cases increased due to the bombardment. Mobilities of charge carriers decreased in samples that had lower initial density. Kinetic mechanism of electrical properties of p-type PbSe polycrystal films under low energy α -particle bombardment have been investigated. The carrier density p decreases and mobilities μ^{-1} increases linear over $\Phi^{1/2}$, Φ is a dose of α -particles. This behaviour are explained by a capture of interstitials on linear defects, that is dislocation and grain boundaries.

To define the characteristic relaxation time and the activation energy of migration processes of own unstable point defects in n - PbTe are used the approach of velocity quasi - chemical reactions theory and X-ray diffractometry data of isothermal annealing films on air. It is shown that the dominant atomic defects in films are both donor lead interstitials, Pb_i , and acceptor tellurium vacancies, V_{Te} , before annealing and acceptor lead vacancies, V_{Pb} , after annealing on air. It is shown that the thickness distribution of the defect concentration and formation of the p - n-structure in isothermally vacuum-annealed thin PbS films of p-type can be explained both by the fast diffusion of electrically neutral sulphur interstitials, by the low diffusions of electrically charged sulphur and lead vacancies and by the reactions between these defects. The defect evolution is described by the system of diffusion equations, that is solved numerically. The values of basic kinetic parameters of the vacuum isothermal annealing process are obtained by the comparison of theoretical and experimental results.

A new electro technical conductivity model of the size effect description in thin polycrystalline semiconductor films was proposed. It is assumed that a crystalite consists of the grains which are formed two regions with different electro physical properties. They regions are the core and surface. The development of this model allowed us to separate of the share of both one grain and grain surface electron scattering on size effect of conductivity of PbTe polycrystalline films. Simulation by cellular automata models of the epitaxial growth of films clusters and space correlations effects in the processes controlled by atom capture are considered. The influences of sink distribution upon the space distribution of immobile and mobile atoms and their capture rates have been studied. Fractal parameters of the brain line of the cluster are calculated. There signed this line is like on the Koch's curve.

Key words: films, semiconductors, IV-VI compounds, defects, constant of balance, electrical properties, kinetics, defects formation, annealing, doping, chemical bonding, molecular dynamics, simulation, size effect.

Стаття постуила до редакції 25.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

1. Вузькозонні напівпровідники типу IV-VI, зокрема халькогеніди Pb та Sn, відносяться до числа перспективних і на даний час базових матеріалів для створення термоелектричних перетворювачів, які функціонують в інтервалі температур 300–950 K, а також фотоприймальних і випромінювальних структур широкого діапазону інфрачервоного спектру 3,0–50,0 мкм [1–4]. Високі значення оптичного коефіцієнта поглинання ($10^3 - 10^4 \text{ см}^{-1}$) та статичної діелектричної проникливості дають можливість використовувати плівки цих сполук для створення багатоелементних матриць, гетероструктур різного типу, включаючи надгратки. На даних матеріалах реалізовані лазерні джерела випромінювання, спектрометри з високою роздільною здатністю та великою швидкістю.

2. Відомо, що структура та електронні властивості тонких плівок на основі сполук IV-VI у значній мірі визначаються технологічними факторами, що призводить до необхідності вивчення впливу на них умов вирощування та експлуатації. У тих ділянках концентрацій носіїв заряду і температур, які є робочими для приладо-

вих структур, електронні властивості самих матеріалів дуже чутливі до характеру і концентрації різного роду дефектів структури кристалу. Дефекти атомної кристалічної структури суттєво впливають на електрофізичні властивості власних і легованих напівпровідників [4–6]. Актуальними є фундаментальні дослідження кінетики формування – утворення, взаємодії, дифузії, просторового розподілу – підсистеми атомних дефектів з метою створення нових плівкових функціональних матеріалів під час епітаксійного вирощування, легування, радіаційного та термічного впливів.

3. Комп'ютерне моделювання класичних і квантових систем відкрило широкі можливості вивчення фізико-хемії поверхні твердого тіла і плівкового матеріалу. Узгодження результатів моделювання з перших принципів із даними експерименту може забезпечити глибоке розуміння фізичних процесів у досліджуваних об'єктах. Важливим моментом є побудова моделей, що змогли б пояснити процеси і явища, що спостерігаються, оперуючи кінетикою дефектів, їх здатностями мігрувати, поглинатись та рекомбінувати, змінюючи при цьому концентрацію і рухливість вільних носіїв заряду.

4. Точкові дефекти – вакансії і міжвузловинні атоми – дуже рухливі за кімнатної і нижчих температур, утворюючи комплекси з донорними і акцепторними домішками часто змінюють їх тип. Дефекти у напівпровідниках у більшості випадків характеризуються сильною деформацією кристалічної ґратки, малим радіусом хвильової функції локалізованого носія порядку сталої ґратки і відсутністю насичення хемічного зв'язку поблизу дефекту [7–9].

5. Аналіза стану проблеми становлення та еволюції підсистеми власних точкових дефектів халькогенідів Pb та Sn із структурою типу NaCl і їх впливу на електричні та термоелектричні властивості даних матеріалів, а також опис деяких методів комп'ютерного моделювання підсистеми дефектів привела до таких висновків:

А. Сьогоднішні уявлення про електричну активність власних дефектів у сполуках типу IV-VI базуються на розрахунку енергетичного спектра вакансій металу і халькогену в PbTe, виконаного з використанням функції Гріна, з якого слідує, що вакансії є двократними акцепторами і донорами, відповідно. Пізніше ці висновки були підтверджені кластерними та аналітичними розрахунками. Однак на даний час немає повної інформації щодо переважаючого типу дефектів у цих сполуках та зарядовий стан інших дефектів та їх комплексів. Часто для пояснення експериментальних результатів використовується певна модель, а іншими можливими дефектами нехтується.

Б. Формування вихідної підсистеми дефектів суттєво визначається технологією отримання матеріалу. Серед методів одержання плівкових структур широкого поширення набув метод вирощування епітаксійних шарів з парової фази, важливим параметром якого на стадії осадження конденсату на підкладку є її температура. Температурою в значній мірі визначається не тільки структурна досконалість шарів, але й ступінь відхилення від стехіометрії плівкового матеріалу і, таким чином, тип і концентрація власних дефектів, а отже і електричні властивості шарів.

В. Реалізувати нові методи керування підсистемою дефектів та надавати передбачуваних у широких межах властивостей напівпровідникам IV-VI дозволяє легування. Так, легування первнями третьої групи In та Ga характеризується зміною валентності та стабілізацією рівня Фермі в плумбум телурид. Однак, кожна з домішок має свої індивідуальні особливості. Кристали, що леговані In, є виключно просторово однорідними за концентрацією носіїв заряду, високо стабільні за властивостями і слабо чутливі до інших домішок і дефектів. Галій є єдиною домішкою, яка дає можливість реалізувати в PbTe напівізолюючий стан. Домішка Ga в PbTe дозволяє одержувати концентрації електронів на порядок більші ніж домішка In. У системі PbTe-GaTe при вмісті Ga 0,5 ат. % концентрація електронів, як правило,

значно менша концентрації атомів Галію, а в ряді випадків зразки мають діркову провідність. Уведення надстехіометричного Pb урівнює концентрації електронів і атомів Галію.

Г. Оскільки суттєві фізичні обмеження ефективності термоелектричного перетворення невідомі, пошуку нових способів покращення параметрів термоелектричних матеріалів приділяється зараз дуже велика увага. Питання полягає, проте, в тому, яким чином можна досягти збільшення ефективності перетворення.

Один з найпростіших технологічних прийомів використовується метод поліпшення термоелектричних властивостей напівпровідникового матеріалу шляхом вибору оптимального рівня легування, тобто такого, який забезпечує максимальне значення термоелектричної добротності. Відмічалось двократне збільшення термо-е.р.с. у спечених полікристалічних зразках PbTe n-типу при зменшенні розміру зерен від 4 до 0,7 мкм. При цьому провідність і теплопровідність зменшувалися, а термоелектрична добротність збільшувалася. Її максимальне значення в дрібнозернистих зразках стало приблизно на 15 % вище, ніж у грубозернистих зразках з тією ж концентрацією носіїв заряду (близько $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Цей позитивний результат зв'язувався, в основному, із зростанням термо-е.р.с. завдяки розсіянню електронів на потенційних бар'єрах біля меж зерен у спечених зразках. Такі бар'єри, мабуть, утворюються локалізованими станами, пов'язаними з точковими дефектами і дислокаціями на межах зерен.

Г. Технологічні можливості радіаційних методів у застосуванні до напівпровідникових кристалів і структур значні, можна сказати, що їх використання лише починається. У літературі вже з'явився термін «інженерія дефектів», означений як нерівновагова модифікація дефектно-домішкової підсистеми з метою отримання нової якості кристала, структури або приладів шляхом формування потрібних активних центрів або нанокластерів. Особливо цікавих результатів слід чекати під час формування радіаційними методами систем з нанооб'єктами. Звичайно, це вимагає нових досліджень, підвищення загального рівня технології, розробки нових методик і прийомів створення елементної бази твердотільної електроніки нового покоління.

Д. Дослідження кінетики і динаміки кристалічних дефектів здійснюють нарівні з експериментальними і теоретичними також методами комп'ютерного моделювання процесів. Нерівновагові точкові дефекти утворюються як при вирощуванні, легуванні, так і при радіаційному опроміненні або швидкому охолодженні нагрітих зразків, вони зумовлюють міграцію власних і домішкових атомів.

Для комп'ютерного моделювання твердого тіла з дефектами методом молекулярної динаміки

задають потенціали міжатомної взаємодії, умови для межових атомів кристаліту. Розрахунок триває від задання атомам вихідної швидкості і до затухання збурень, закінчення формування структури кристалу чи пошкодженого мікрооб'єму. Методом молекулярної динаміки було показано зокрема, що помітний вплив на просторовий розподіл дефектів, їх щільність має температура кристалу. Її збільшення веде до анізотропії порогової енергії зміщення атомів, зміни геометрії каскадів, перекриття яких змінює еволюцію радіаційного пошкодження.

Е. Вплив просторового розподілу дефектів і меж на характеристики плівки стає помітним, коли параметр розподілу, товщина плівки є порівняними з характерною довжиною. Розрізняють розмірні ефекти на довжині вільного пробігу носіїв заряду і тепла, на довжині остигання, рекомбінації нерівновагових носіїв, дебаївського екранування тощо. Зазначені ефекти вдається описати в рамках класичних уявлень із використанням кінетичного рівняння, вводячи під час його розв'язування відповідні граничні умови для нерівновагової функції розподілу.

Різноманітні розмірні ефекти по-своєму актуальні під час вивчення властивостей плівок. У плівках сполук IV-VI з великими концентраціями носіїв заряду мала довжина Дебая, дуже малі дифузійні довжини, тому складно створити помітні концентрації нерівновагових носіїв. Практично не можливо створити сильні електричні поля і розігріти електронний газ, тому спостерігати і досліджувати відповідні розмірні ефекти проблематично. Однак у плівках PbTe з $n \approx 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ вдалося спостерігати вплив розмірного ефекту на довжині вільного пробігу електрона на питому електропровідність. Вплив поверхневого розсіювання на питомий опір плівок уперше було кількісно розглянуто Фуксом (надалі теорія була удосконалена Зондхеймером).

6. Виходячи з аналітичного огляду стану проблеми, сформульовано мету і наукове завдання роботи.

7. У роботі представлено та на основі квазі-хімічних реакцій рівноваги пояснено експериментальні залежності технологічних процесів напilenня і легування, з використанням кінетичних рівнянь пояснено результати радіаційного опромінення і термічного відпалу напівпровідників халькогенідів Pb та Sn. Методом молекулярної динаміки показано необхідність використання йонної взаємодії для формування структури типу NaCl і потенціалу Ленарда – Джонса для моделювання властивостей кристалів IV-VI. Дослідження впливу розмірного ефекту на електрофізичні та структурні параметри виконувались з використанням моделі розподілених параметрів і методу кліткових автоматів.

Метою роботи є встановлення закономірностей формування, виникнення та еволюції

підсистем структурних дефектів і їх впливу на електрофізичні властивості поверхні та об'єму тонких плівок напівпровідникових сполук IV-VI у процесах напilenня, легування, радіаційної та термічної обробки.

Досягнення цієї мети вимагало вирішення наступних основних завдань:

- 1. Розробити** узагальнені кінетичні моделі процесу еволюції підсистем дефектів, застосувати їх для кількісного опису зміни дефектностлих електрофізичних властивостей тонких плівок сполук IV-VI.
- 2. Розробити** спосіб відбору потенціалу між-атомної взаємодії для моделювання методом молекулярної динаміки процесів вирощування сполук IV-VI і утворення дефектів в них.
- 3. Розробити** спосіб апріорного розрахунку сталих рівноваги квазіхімічних реакцій процесу напilenня та легування плівок, і на їх основі розрахувати рівновагові концентрації рівнів дефектів і домішок у сполуках IV-VI.
- 4. Розглянути** можливість створення уніфікованої моделі опису електрофізичних параметрів плівок халькогенідів Pb та Sn від технологічних параметрів.
- 5. Дослідити** особливості впливу α -опромінення на електрофізичні властивості, моно- і полікристалічних плівок напівпровідників IV-VI, запропонувати моделі механізму кінетики радіаційних дефектів, розрахувати просторовий розподіл йонізаційних та ядерних втрат енергії α -частинок.
- 6. У рамках** хемічної і дифузійної кінетики точкових дефектів пояснити зміни електрофізичних параметрів плівок IV-VI у процесах ізотермічного відпалу у вакуумі і на повітрі.
- 7. Запропонувати** єдину модель опису розмірного ефекту в тонких моно- і полікристалічних напівпровідникових і металічних плівках.
- 8. Змоделювати** методом кліткових автоматів і Монте – Карло формування плоского епітаксійного острівця і його нерівновагової підсистеми дефектів.

Об'єктом дослідження були фізичні процеси у підсистемі дефектів, що обумовлені впливом опромінення, легування, термічної обробки, які проявляються в структурних та електричних властивостях приповерхневих шарів напівпровідникових плівок.

Предметом дослідження були формування підсистеми переважаючих дефектів структури та їх вплив на електрофізичні властивості тонких монокристалічних і полікристалічних плівок PbS, PbSe, PbTe, PbTe: In, PbTe: Ga, SnTe, Pb_xSn_{1-x}Te.

I. Методи дослідження

Плівки халькогенідів Pb та Sn вирощували з парової фази методом гарячої стінки на сколах кристалів BaF₂ та аморфній поліамідній стрічці

ПМ-1. У роботі використано комплекс експериментальних методів досліджень поверхонь та поверхневих шарів: хемічний та X-проміневий аналізи хемічного складу; X-проміневий фазовий, металографічний, X-проміневий топографічний та атомносилової мікроскопії для визначення фазового складу і структурної досконалості, електрофізичні вимірювання (е.р.с Холла, термо-е.р.с., електропровідність) у постійних електричних і магнітних полях. Результати досліджень надійно відтворювались, чому сприяв контроль умов і режимів епітаксійного наплення, радіаційної обробки α -опроміненням, ізотермічного та ізохронного відпалу плівок. Теоретичні дослідження і моделювання процесів генерації, рекомбінації і дифузії власних, домішкових і радіаційних атомних дефектів виконано методами: квазіхемії реакцій рівноваги, зонної теорії, молекулярної динаміки, Монте-Карло, кліткових автоматів. Обробка та аналіза результатів реальних і комп'ютерних експериментів проводилась статистичними і фрактальними методами.

II. Результати та обговорення

2.1. Моделі взаємодії властивостей.

1. Запропоновано новий підхід до дослідження підсистеми рівновагових дефектів у сполуках IV-VI методами комп'ютерного моделювання. Вказано на необхідність і важливість вибору міжатомного потенціалу взаємодії виходячи з енергії утворення кристалу, сталої ґратки, модуля всебічного стискування. Представлено результати комп'ютерного моделювання утворення і стійкості йонних кристалітів і точкових дефектів у них методом молекулярної динаміки.

2. Проведена якісна аналіза типу хемічного зв'язку на основі відомих радіусів складових сполук IV-VI. Відомо, що PbS, PbSe, PbTe і SnTe відносяться до полярних напівпровідників зі змішаним йонно-ковалентно-металічним хемічним зв'язком і структурою типу NaCl, які мають високу ґраткову поляризаційну здатність і кристалізуються зі значним відхиленням від стехіометрії. Показано, що сполуки IV-VI слід вважати скоріше всього ковалентно-металічними, бо сума адитивних октаедричних ковалентних діаметрів є близькою до сталих ґратки з відхиленням, меншим за 1%, а сума йонних діаметрів є аж на 10% меншою, також за Полінгом ступінь йонності цих сполук не перевищує 10%. Відомо, що у металічних сполуках щільну упаковку створюють атоми більших розмірів, а атоми менших розмірів заповнюють порожнини, в сполуках IV-VI ковалентні та металічні радіуси металу більші ніж халькогену, отже метал – атоми Плюмбуму або Стануму – створює щільну ГЦК упаковку, а халькоген меншого атомного радіусу заміщує октаедричні порожнини. З цього витікає те, що, по-перше, міжвузловинний Te (Se) в PbTe

(PbSe) є практично нейтральним донором, тобто у міжвузловинному тетраедричному положенні він знаходиться в атомному нейтральному стані, а Pb у цьому положенні є донором, що легко йонізується. По-друге, халькоген легко дифундує у Pb- та Sn-металічні стрічки та плівки і призводить до утворення сполуки. Підтвердженням цього є технологія спікання з наступним гомогенізуючим відпалом. По-третє, донорна дія йонізуючого випромінювання на сполуки IV-VI легко пояснюється більшою стабільністю металічної підґратки.

3. З метою моделювання методом молекулярної динаміки фізичних процесів у кристалах халькогенідів Pb та Sn розглянуто можливі варіанти взаємодії структурних частинок: йонну, ковалентну і молекулярну. Для опису взаємодії йонів використано кулонівський потенціал з відштовхувальною серцевиною у степеневій та експоненціальній (Борна – Майєра) формі, атомів і молекул – потенціал Ленарда – Джонса.

4. Кількісною характеристикою внутрішньо-молекулярних сил є енергія дисоціації D_{AB} (атомізації D'_{AB}) молекул на йони (атоми) за стандартної температури, а кількісною характеристикою міжмолекулярних сил – енергія випаровування (сублімації) S_{AB} . Енергія дисоціації молекул халькогенідів Pb та Sn перевищує енергію випаровування у ~ 2 рази. Такі ґратки за [2] доцільно називати атомно-молекулярними.

Величина $m_{AB} = D_{AB}/S_{AB}$ характеризує міру близькості ґратки до молекулярної і перехід від дисперсійного зв'язку до ковалентного. Нами вперше запропоновано використовувати для оцінки типу зв'язку безрозмірний параметр:

$$K = -N_A B R_0^3 / U_0, \quad (1)$$

де B – модуль всебічного стискування;
 R_0 – рівновагова міжатомна відстань;
 U_0 – енергія ґратки.

5. Дані теоретичні оцінки параметра K для різних типів структур і взаємодій, які можна використати під час моделювання властивостей халькогенідів Pb та Sn.

Модель 1: Йон – йонна взаємодія, структура типу NaCl. Розглянуто потенціали з двома типами відштовхувальної серцевини:

$$\begin{aligned} \Phi(R) &= \pm e^2/R + b/R^n; \\ \Phi(R) &= \pm e^2/R + \lambda \exp(-R/\rho). \end{aligned} \quad (2)$$

Відповідні величини для першого потенціалу приймають вигляд:

$$\begin{aligned} U_0 &= -N \alpha e^2(1 - 1/n)/R_0; \\ B &= \alpha e^2(n - 1)/(18 R_0^4), K = n/18, \end{aligned} \quad (3)$$

Для другого потенціалу ці величини приймають вигляд:

$$\begin{aligned} U_0 &= -N \alpha e^2(1 - \rho/R_0)/R_0; B = \alpha e^2(R_0/\rho - 2)/ \\ &/ (18 R_0^4); K = (R_0/\rho - 2)/(18(1 - \rho/R_0)), \end{aligned} \quad (4)$$

де N – число молекул;

α – стала Маделунга.

Для йон – йонних кристалів значення n або $R_0/\rho \approx 9$, а отже $K \approx 0,5$.

Модель 2: Атом – атомна ковалентна взаємодія, структура типу α -Pо, потенціал Ленарда – Джонса:

$$\Phi(R) = 4\varepsilon((\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6). \quad (5)$$

Відповідні параметри будуть рівні:

$$R_0 = (2C_{12}/C_6)^{1/6} \sigma; U_0 = -N\varepsilon C_6^2/C_{12}; \\ V = 4\varepsilon C_6^2/(C_{12}R_0^3); K = 4, \quad (6)$$

де C_n – n – а граткова сума простої кубічної чарунки.

Модель 3: Молекулярна дисперсійна взаємодія, структура типу C_u , потенціал Ленарда – Джонса. Шукані величини прийняли значення:

$$R_0 = (2C_{12}/C_6)^{1/6} \sigma; U_0 = -N\varepsilon C_6^2/(2C_{12}); \\ V = 2^{5/2} \varepsilon C_6^2/(C_{12}R_0^3); K = 2^{7/2} = 11,31. \quad (7)$$

Розрахунки показали, що найгірше узгоджена з експериментальними даними модель 1 (йон – йонної взаємодії); відношення $K_{\text{експ.}}/K_{\text{теор.}} \approx 8$. Це можна пояснити тим, що значення модуля V у типових йонних кристалах приблизно у 8 разів менші, ніж у халькогенідів Pb та Sn при умові, що інші параметри близькі за значеннями. Добре узгодженими з експериментом виявились моделі 2 і 3 (ковалентної атомної та дисперсійної молекулярної взаємодії відповідно).

6. Представлено методику комп'ютерного моделювання методом молекулярної динаміки та її застосування під час вивчення утворення і взаємодії точкових дефектів у матеріалах. Однак виявилось, що без введення йонної взаємодії у комп'ютерне моделювання не можливо сформувавши структури характерні для йонних кристалів. Показано, що зі структури малих кластерів, утворених одно- і двозарядними катйонами з однозарядними аніонами є відповідно типу NaCl і BaF₂. Також виявлено вплив на стабільність йонної структури розміру відштовхувальної серцевини потенціалу взаємодії. Показано, що утворення великого кристаліта із стабільною конфігурацією залежить від початкової концентрації йонів, також підтверджено, що дефект вкорінення є протяжним, а не точковим порушенням.

2.2. Механізм дефектоутворення.

1. Дослідження механізму дефектоутворення та впливу власних і домішкових точкових дефектів на властивості епітаксійних шарів IV-VI, вирощених методом гарячої стінки, дозволило розрахувати рівновагові концентрації вакансій і міжвузловинних атомів металу в плівках PbSe, PbTe в залежності від температури осадження і температури додаткового джерела халькогену на основі квазіхімічних реакцій з апіорними сталими рівноваги реакцій.

2. Низькі температури топлення сполук IV-VI, а також незначний їх розклад під час випаровування, сприяють успішному розвитку термічних вакуумних способів. Використовувався спосіб вирощування плівок з парової фази методом гарячої стінки. Складовими частинами установи для здійснення методу гарячої стінки є кварцова рурка, у нижній частині якої розміщені резервуари основного і додаткового джерел, чотири нагрівники із незалежним підігрівом (нагрівники випарних чарунок, стінок камери і підкладок), радіаційний екран, фіранка. Резервуар основного джерела виготовляли потоншенням основної рурки з використанням у якості вихідної наважки синтезованого матеріалу. Якщо наважкою служила суміш компонентів, то резервуар у вигляді квазізамкнутого об'єму виготовлявся окремо і приварювався до основної камери. Резервуари додаткових джерел виготовляли у вигляді одного або двох тиглів, які суміщали з резервуаром основного джерела. Довжина кварцових рурок додаткових джерел вибиралась таким чином, щоби звести до мінімуму вплив теплового поля основного реактора. Трубочасті нагрівники випарників і стінок камери потужністю 80 Вт, виготовлені з листового танталу, забезпечували робочі температури в діапазоні (300 - 1200) ± 1 К. В якості підкладок використовувались сколи монокристалів (111) BaF₂, а в якості навісок – синтезовані сполуки PbSe та PbTe n- і p-типу, SnTe p-типу.

3. Вивчення електричних властивостей епітаксійних шарів проводили шляхом вимірювання електричних параметрів у постійних електричних і магнітних полях на установі з використанням потенціометра постійного струму Р363-3 класу точності 0,005, електромагніту постійного струму ФЛ-1. Геометрія зразка (чотири холлівські і два струмові зонди) давала можливість вимірювати холлівську напругу під час чотирьох комбінацій напрямку електричного і магнітного полів. Відносна похибка визначення електричних параметрів складала 5%.

4. Статистична обробка результатів експерименту полягала в апроксимації експериментальних даних теоретичними залежностями для визначення внутрішніх параметрів процесів. Розроблено програму для знаходження мінімуму функції багатьох змінних на основі комплексного методу. За допомогою цієї програми опрацьовані і проаналізовані всі експериментальні результати. Запропоновано і реалізовано на комп'ютері алгоритм розрахунку довірчого інтервалу для довільної апроксимуючої експериментальні дані нелінійної за параметрами функції.

5. Для фізико-хімічного опису процесу вирощування плівок PbSe та PbTe з парової фази використано квазіхімічний метод за Крегером. Вважалося, що концентрацію носіїв заряду

визначають однократноїонізовані міжвузловинні атомами і двократноїонізовані вакансії атомів Pb:

$$2[V_{Pb}^{2-}] + n = [Pb_i^+] + p, p_H = p - n, np = n_i^2, \quad (8)$$

де $n_i = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) – власна концентрація носіїв заряду в PbSe (PbTe) за температури вимірювання 300 К.

Іонізація міжвузловинних атомів Pb описується реакцією зі сталою рівноваги:

$$Pb_i^0 = Pb_i^+ + e^- - E_d, \\ K_a = N_c \exp(-E_d/kT) = [Pb_i^+] n / [Pb_i^0]. \quad (9)$$

Аналогічний зв'язок спостерігається між концентраціями заряджених і нейтральних вакансій. Щільності станів у валентній зоні N_v і зони провідності N_c розраховано за формулою:

$$N_c = 2 g_c (2p m_c(0) kT/h^2)^{3/2}, \\ m_c(0)/m_0 = 0.117 E_g(T) K^{1/3}, g_c = g_v = 4, \quad (10)$$

де $K = 12$;

g_v, g_c – число долин у валентній зоні та в зоні провідності;

ширина забороненої зони дорівнює:

$$E_g(T) = 0.157 + 4 \cdot 10^{-4} (0.187 + 4 \cdot 10^{-4} T). \quad (11)$$

Власну концентрацію носіїв одержано за виразом:

$$K_i = np = n_i^2 = N_c N_v \exp(-E_g(T)/kT). \quad (12)$$

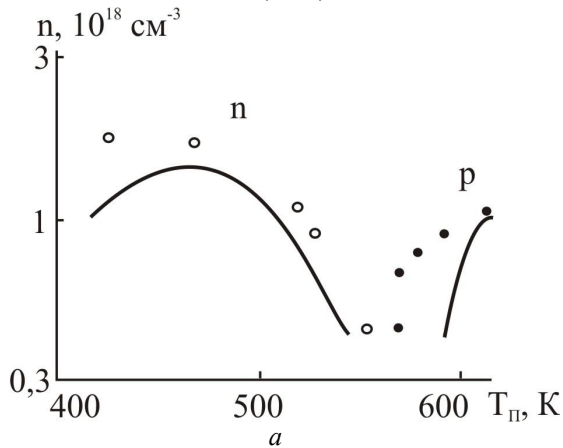
Процес проникнення атомів з газової фази Pb у міжвузловину ґратки і халькогену з утворенням металічної вакансії описується відповідними реакціями і сталими рівноваги:

$$Pb_{\Gamma} + V_{Pb}^0 = Pb_{Pb}, Pb_{Pb} = Pb_i^0 + V_{Pb}^0, \\ K_{Pb,v} = 1/[V_{Pb}^0] P_{Pb}, K_F = [Pb_i^0] [V_{Pb}^0]. \quad (13)$$

$$1/2 Se_{2\Gamma} = Se_{Se} + V_{Pb}^0, K_{Se2,v} = [V_{Pb}^0] P_{Se2}^{1/2}. \quad (14)$$

Передекспонентний множник K_F^0 у сталій рівноваги френкелівської пари рівний квадрату концентрації тетраедричних міжвузловин у структури типу NaCl:

$$K_F^0 = (4/a^3)^2, \quad (15)$$



де $a = 6,122 \cdot 10^{-8}$ ($6,452 \cdot 10^{-8}$) см – стала ґратки.

6. Результати, що представлені на рис. 1 свідчать про практичне співпадання експериментальних і розрахункових залежностей концентрації носіїв заряду від температури підкладки в інтервалі 420–620 К і від температури додаткового джерела Se для температур підкладки 520 і 580 К.

Експериментальні і розрахункові залежності концентрації носіїв заряду від температури конденсації T_{II} і тиску пари атомів телуру P_{Te2} зображені на рис. 2. Згідно цих розрахункових даних, при підвищенні температури і тиску спостерігається початкове зменшення концентрації електронів. При певних значеннях T_{II}^* і P_{Te2}^* відбувається інверсія типу провідності і надалі зростає концентрація дірок. Це відповідає тому, що з ростом T_{II} і P_{Te2} збільшується концентрація вакансій атомів Pb і зменшується концентрація міжвузловинних атомів Pb. Слід відмітити повне співпадання типу провідності і значень концентрацій в інтервалі температур підкладки 420–550 К і тисків пари Te 10^{-4} – 10^{-2} Па. Крім того, маємо добре співпадання експериментальних і розрахункових значень тиску P_{Te2}^* , при якому відбувається інверсія типу провідності.

7. Розраховано рівновагові концентрації донорних і акцепторних рівнів у плівках $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в залежності від температури осадження за електрофізичними співвідношеннями в рамках моделі одного переважаючого однозарядного дефекту. Вперше за технологічними експериментальними даними визначено зонні характеристики напівпровідникових плівок, які виявились близькими до параметрів об'ємних зразків, що свідчить про адекватність вибраної моделі енергетичного положення і зарядового стану дефектних рівнів. Показано, що у сполуках з малим вмістом Sn концентрація дефектів рівна концентрації носіїв струму, а у сполуках з великим – на порядок перевищує. Вперше виявлено, що у процесі наплення плівок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ концентрація основних носіїв струму є сталою для широкого температурного діапазону 420–620 К.

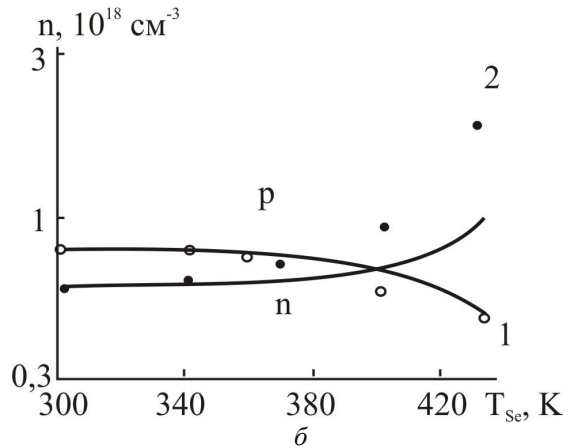


Рис. 1. Залежність концентрації носіїв заряду за 300 К плівок PbSe від температури осадження T_{II} (а) і від температури додаткового джерела Se T_{Se} (б) для температур підкладки 520 К (1) і 580 К (2). Неперервні лінії – розрахунок.

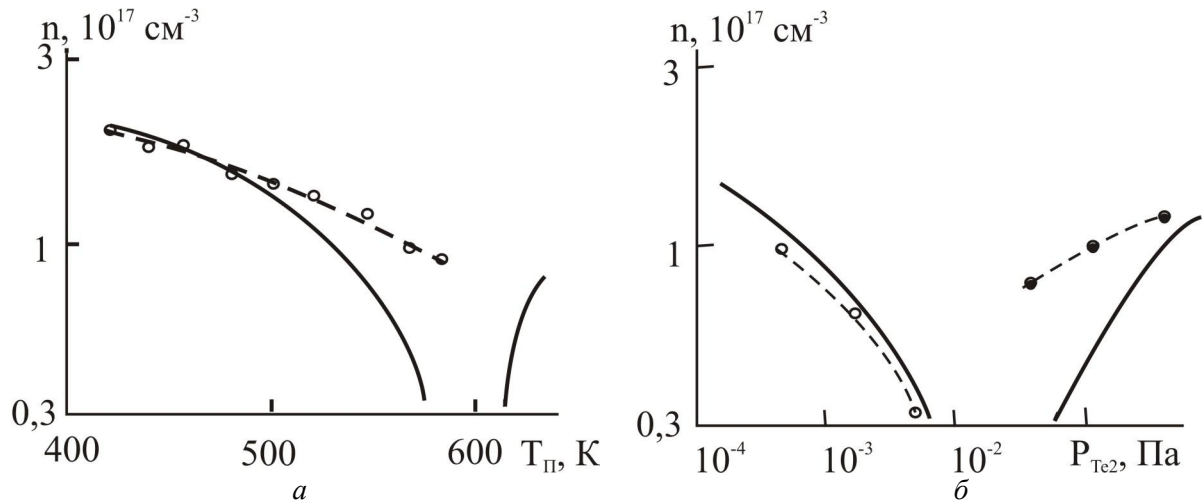


Рис. 2. Залежність концентрації носіїв заряду в плівках PbTe від: температури підкладки ($T_v = 820$ К) (а) та парціального тиску телуру ($T_p = 573$ К, $T_v = 833$ К) (б): суцільні лінії – розраховані дані, кришковані лінії – експериментальні дані.

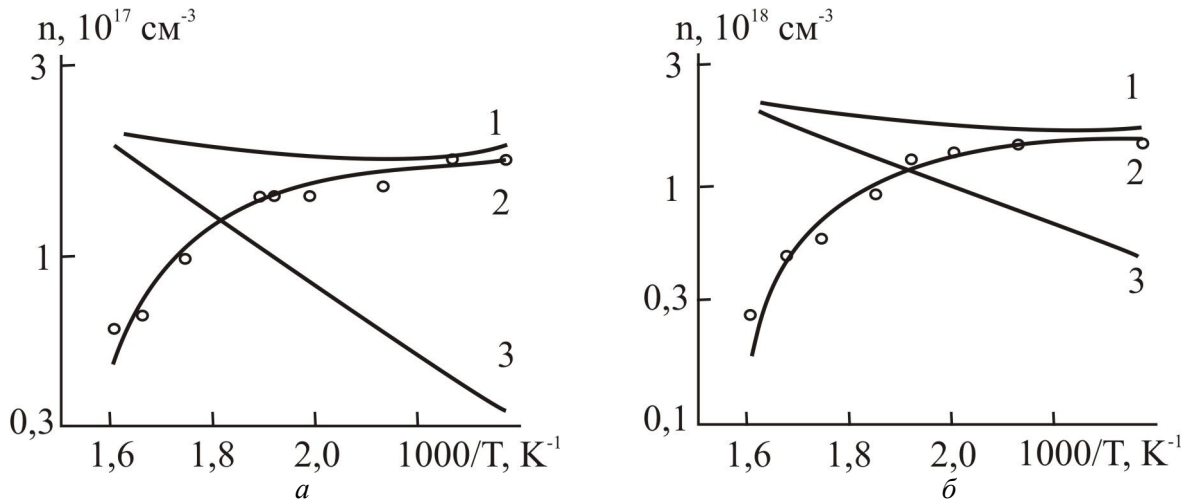


Рис. 3. Залежності концентрацій електронів (а), дірок (б) від температури вирощування плівок PbTe ($Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$): 1 – за температурою вирощування n (p); 2 – за температурою вимірювання n_{300} (p_{300}); 3 – власна концентрація електронів n_i (p_i).

8. Вважалось, що концентрація дефектів одного типу переважає і їх рівні знаходяться поблизу краю забороненої зони $E_d = 0$. Тоді умова електронейтральності і рівноваги йонізованих і нейтральних дефектів для напівпровідника n-типу, відповідно, становить:

$$n = p + N_d^+, \quad n N_d^+ = N_d^0 N_C, \quad (16)$$

де N_C густина станів у зоні провідності.

Згідно концепції про заморожування точкових дефектів під час охолодження до кімнатної температури плівок, вирощених за температури T_p виконується умова збереження повної концентрації дефектів N_d для температури одержання і температури вимірювання:

$$N_d^0 + N_d^+ = N_d^0_{300} + N_d^+_{300} = N_d. \quad (17)$$

Концентрацію електронів знайдено за системою рівнянь (12, 16). Інші концентрації носіїв струму p і дефектів N_d^0 , N_d^+ за температури вирощування одержано за формулами:

$$N_d^+ = N_C N_d / (n + N_C), \\ N_d^0 = n N_d / (n + N_C), \quad p = n_i^2 / n. \quad (18)$$

Залежність густини станів і власної концентрації від температури описується формулами (10, 12), $E_g(x, T)$ – ширина забороненої зони, що залежить від складу і температури:

$$E_g(x, T) = 0.187 - 0.543 x + 0.02 x^2 + 4 \cdot 10^{-4} T. \quad (19)$$

9. На рис. 3, 4 представлено експериментальні дані концентрації носіїв струму, що виміряні за 300 К, в залежності від температури вирощування епітаксійних плівок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ методом гарячої стінки для трьох значень $x = 0; 0,2; 1$. Для зручної у подальшому аналізі функціонального представлення експериментальних залежностей, точки апроксимовано різницею двох експонент від оберненої температури:

$$n_{300} = N_1 \exp(-E_1/kT) - N_2 \exp(-E_2/kT). \quad (20)$$

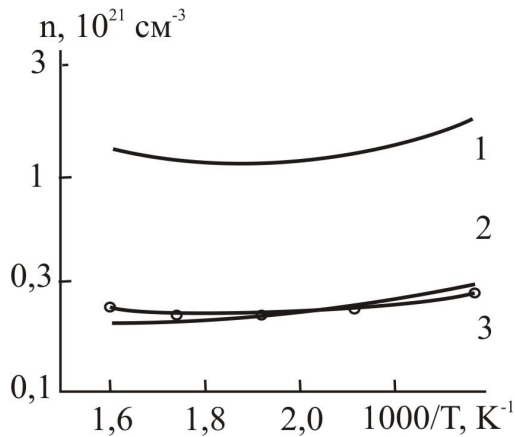


Рис. 4. Залежності концентрацій нейтральних акцепторів N_a^0 (1) і дірок від температури вирощування плівок SnTe: p – за температури вирощування (2); p_{300} – за температури вимірювання (3).

Згідно одержаних за методом найменших квадратів параметрів апроксимації для плівок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ за температурним інтервалом $T = 420-620$ К перший доданок у апроксимуючій функції для складів $x = 0; 0,2$ практично з температурою не змінюється ($E_1 \approx 0$ eV), другий доданок для $x = 1$ має знак мінус, тобто дані апроксимувались сумою експонент, що свідчить, про відмінну від перших двох випадків, поведінку температурної залежності концентрації переважаючих носіїв струму. На рис. 3, 4 також представлені концентрації переважаючих носіїв струму $n(p)$, власні концентрації n_i , концентрації йонізованих $N_d^-(N_a^+)$ для $x = 0; 0,2$ і нейонізованих дефектних станів N_a^0 для $x = 1$ у залежності від температури вирощування.

З вигляду апроксимуючої залежності одержимо:

$$n_i^2 = np = N_1 \exp(-E_1/kT) N_2 \exp(-E_2/kT) = N_C N_V \exp(-E_g(T)/kT). \quad (21)$$

Із порівняння розрахункових значень $N_C N_V$ і E_g за температур 420-620 К зі значеннями, одержаними з апроксимації експериментальних концентрацій, слідує, що розрахункові та апроксимаційні параметри близькі, що свідчить про адекватність реальній ситуації вибраного нами електрофізичного способу аналізу технологічних залежностей та моделі дефектних рівнів.

Із рис. 3, 4 видно, що, із збільшенням температури вирощування 420-620 К, концентрація дефектів у $PbTe$ і $Pb_{1-x}Sn_xTe$ зменшується в 4 і 8 разів відповідно. Про це свідчить покращення структурної досконалості плівок і зростання рухливості носіїв заряду.

Слід відмітити незмінність від температури вирощування концентрацій основних носіїв заряду, розрахованих за температури вирощування $n(T)$, $p(T)$, що, можливо, пов'язано із сталістю електрохімічного потенціалу системи пара – конденсат.

З рис. 4 видно, що в плівках SnTe концентрація нейтральних станів набагато більша за концентрацію йонізованих. З розрахунків витікає, що концентрація дірок за температури вирощування p є на два порядки більшою за власну концентрацію носіїв заряду і співпадає з концентрацією йонізованих акцепторів $N_a^-(T)$, максимальне відхилення 0,5% для температури вирощування 620 К. Також видно, що із збільшенням температури вирощування концентрація дефектів в SnTe не змінюється. Про це свідчить незмінність структурної досконалості плівок і рухливості носіїв заряду.

Так само, слід відмітити, що як і для попередніх складів, спостерігається незмінність від температури вирощування концентрації дірок розрахованої для температури вирощування. Про це можуть свідчити розраховані значення $E_1 = -0,037$ eV для $x = 0$ та $E_1 = 0,035$ eV для $x = 0,2$, які вказують на положення енергетичного рівня дефекту відносно країв забороненої зони. Про це також подано в [3].

10. Виходячи з попередніх робіт запропоновано узагальнену модель процесів дефектоутворення у плівках IV-VI під час вирощування з парової фази і на її основі аналітично представлено технологічні залежності електрофізичних параметрів плівок.

Більшість дефектів, утворених під час наплення плівки, термодинамічно нестійкі, а стан системи в цьому випадку нерівноваговий. Дефекти одних типів, взаємодіючи, можуть анігілювати або утворити інші.

11. Експериментальні залежності концентрації і рухливості вільних носіїв заряду від температури осадження плівок халькогенідів Pb та Sn розбито за складом на дві групи: перша група – солі плюмбуму; друга група – тверді розчини солей плюмбуму та стануму.

Для опису таких залежностей скористаємося функцією для концентрації дефектів, яка за видом близька до попередніх, але має ділянки незначеної зміни або насичення:

$$[M_i] = [M_i]_0 / (1 + \exp(-\Delta S_1 + \Delta H_1/kT_n)), \quad (22)$$

$$[V_M] = [V_M]_0 / (1 + \exp(-\Delta S_2 + \Delta H_2/kT_n)). \quad (23)$$

Обґрунтування залежностей здійснено у рамках активованих станів. Можливість врахування зміни ентропії ΔS у розрахунках рівновагових концентрацій запропоновано також у [2].

Подібними співвідношеннями пояснено залежності рухливості від температури осадження. По-перше, згідно правила Матіссена сумуються обернені величини до рухливостей, пов'язаних з різними процесами розсіювання. По-друге, рухливість, що пов'язана з розсіюванням на йонізованих дефектах, обернено пропорційна до їх концентрації:

$$1/\mu_i = 1/(\mu_{i0} (1 + \exp(-\Delta S_i + \Delta H_i/kT_n))). \quad (24)$$

Вважаємо, що фононова складова розсіювання не залежить від концентрації дефектів.

Виявилось, що для більшості сполук халькогенідів Pb і твердих розчинів халькогенідів Pb та Sn приріст ентропії та ентальпії визначені за концентраціями і за рухливостями практично близькі. З цих даних видно, що при заданих тисках халькогену і металу у паровій фазі зі зміною температури осадження концентрація вакансій металу слабо зростає, а міжвузловинних атомів різко зменшується. На це вказують знаки і величини змін ентальпій.

12. Для аналізу домішкових точкових дефектів у напівпровідникових плівках PbTe, легованих In, і кристалах, легованих Ga досліджено утворення атомних дефектів у тонких плівках PbTe, легованих In, на основі квазіхімічних реакцій процесу вирощування. У вибраній моделі процес вирощування плівок описується системою квазіхімічних реакцій і рівнянь з чотирма невідомими: $[V_{Pb}^{2-}]$, $[In_{Pb}^{3+}]$, n , p , преведену до кубічного рівняння:

$$K_{In} P_{In} p^2 / K_i + p^3 - K_i p - 2K_{Te2,V} P_{Te2}^{1/2} = 0. \quad (25)$$

З умов $n_H = 0$ можна знайти вираз, що зв'язує тиск пари Te, що задається у процесі росту плівок, і тиск пари In, що відповідає переходу від конденсації плівок р-типу провідності до конденсації плівок n-типу провідності ($P_{In, p-n}$):

$$\lg(P_{In, p-n}) = \lg(2K_{Te2,V} / (K_i K_{In})) + 1/2 \lg P_{Te2}. \quad (26)$$

Константи K_i , $K_{Te2,V}$ і K_{In} визначались з апроксимації експериментальних холівських концентрацій n_H (рис. 5) функціональною залежністю $n_H(P_{In})$.

13. Вибір моделі зарядового стану легуючого In серед альтернативних виконувався за мінімальним розкидом розрахованих сталей, які для трьох різних зразків PbTe мали бути однаковими, а також тим, що вони близькі до наявних у інших джерелах величин. Найменший розкид, що характеризує похибку сталей, які визначались, спостерігається для основної моделі, тобто In^{3+} . Стала $K_{In} = (0,2 - 4) 10^{43} \text{ см}^{-6} \text{ Па}^{-1}$ була визначена нами вперше. Показано, що концентрація електронів для великих тисків In змінюється за степеневим законом: $n \sim P_{In}^{1/3}$.

14. Розрахована концентрація вакансій атомів Pb зі збільшенням концентрації In, лінійно збільшується (рис. 6). Така закономірність відповідає самокомпенсації власними точковими дефектами легуючої дії домішки.

15. Розглянуто квазіхімічні моделі Ga-легування монокристалів PbTe, вирощених з розтопу. Одержано рівняння, що пов'язують сталі рівноваги утворення електроактивних атомних дефектів і концентрацію носіїв заряду, яку визначають експериментально. На основі співставлення розрахованих і експериментальних даних знайдені сталі рівноваги реакцій. Визначено розмір кластера атомів Ga, що входить у підгратку металу.

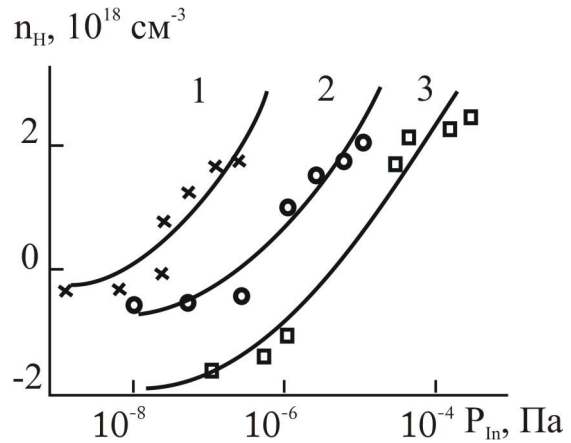


Рис. 5. Залежність різниці концентрації носіїв заряду ($n - p$) в плівках PbTe від тиску пари індію (суцільні лінії – розраховані дані; точки – експериментальні дані; номери кривих відповідають номерам зразків).

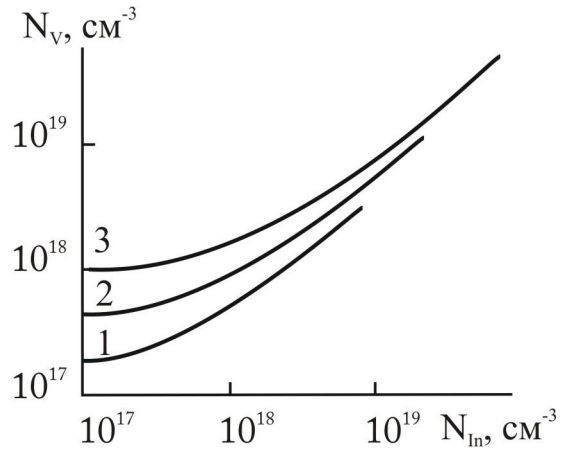
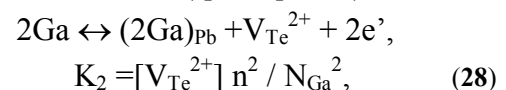
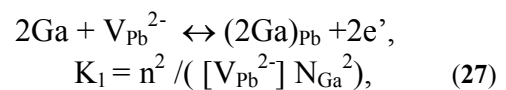


Рис. 6. Залежність концентрації двократно заряджених акцепторних вакансій атомів Pb N_V від концентрації домішки індію N_{In} в плівках PbTe (номери кривих відповідають номерам зразків).

У якості основної гіпотези приймали, що концентрація носіїв заряду визначається двократноіонізованими акцепторними вакансіями атомів Pb, донорними вакансіями атомів Te і нейтральним кластером у вигляді гантелі з двох, в силу їх малого діаметру, домішкових атомів Ga, що заміщає власний дефект гратки – вакансію атомів Pb, а при великому вмісті Ga – атоми Pb. Вплив міжвузловинних атомів Pb, що утворюються в процесі власного розвпорядкування або під час вкорінення з рідкої фази Pb, вважали несуттєвим у силу того, що надлишковим компонентом у розтопі є Te. У вибраній моделі процес легування під час вирощування кристалів описується системою квазіхімічних реакцій:



з невідомими: $[V_{Pb}^{2-}]$, $[V_{Te}^{2+}]$, n .

Концентрація електронів розраховувалась за рівнянням:

$$(K_3 + 2K_2 N_{Ga}^2 / n) / n = n(1 + 2n / (K_1 N_{Ga}^2)). \quad (29)$$

З умов $n_H = 0$ можна знайти вираз для концентрації Ga, що задається в процесі росту кристалів і відповідає переходу від вирощування кристалів р-типу провідності до вирощування кристалів n-типу провідності:

$$N_{Ga, inv} = (K_3 / (K_1 K_2))^{1/4}. \quad (30)$$

Сталі $K_1 = 1 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$, $K_2 = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $K_3 = 1 \cdot 10^{36} \text{ см}^{-6}$ визначались з апроксимації експериментальних холівських концентрацій n_H (рис. 7), одержаною функціональною залежністю $n_H(N_{Ga})$.

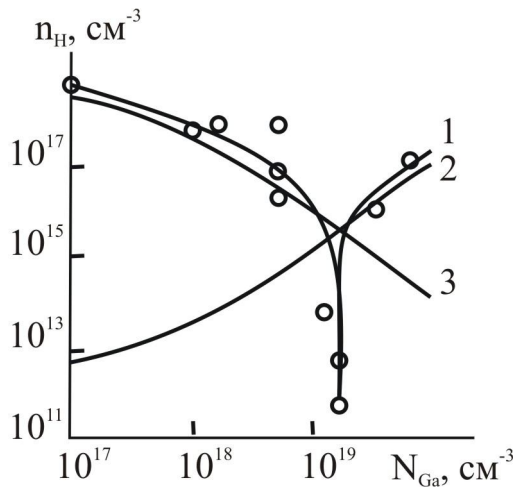


Рис. 7. Залежність холівської концентрації носіїв струму n_H (1), концентрацій вакансій атомів Te (2) і Pb (3) в плівках PbTe від концентрації Ga (суцільні лінії – розрахункові дані, точки – експериментальні дані).

16. Вибір моделі розміру кластера легуючого Ga серед альтернативних виконувалась за мінімальним відхиленням від експериментальних даних, а також близькістю сталих до наявних у інших джерелах величин. Найменше відхилення, що характеризує похибку сталих, які визначались, спостерігається для основної моделі двоатомного нейтрального кластера Ga. Величини сталих K_1 і K_2 визначені нами вперше.

Як видно з рис. 7, з підвищенням концентрації Ga спостерігається початкове зменшення концентрації дірок. При певному значенні $N_{Ga, inv}$ відбувається інверсія типу провідності і подальше зростання концентрації електронів. Це відповідає тому стану, коли з ростом N_{Ga} зменшується концентрація акцепторних електричноактивних вакансій атомів Pb і збільшується концентрація донорних вакансій атомів Te. Концентрація вакансій атомів Te (крива 2) у широкій ділянці зміни концентрації атомів Ga змінюється за квадратичним степеневим законом $[V_{Te}^{2+}] \sim N_{Ga}^2$, а вакансій Pb (крива 3) – за законом: $[V_{Pb}^{2-}] \sim N_{Ga}^{-2}$.

2.3. Кінетика радіаційного дефектоутворення.

1. Розраховано і представлено просторовий розподіл йонізаційних і ядерних втрат енергії швидкими α -частинками у напівпровідниках IV-VI. Досліджено температурні залежності електричних властивостей монокристалічних плівок n-PbSe і кінетику радіаційного дефектоутворення у полікристалічних плівках р-PbSe під час опромінення α -частинками.

Радіаційна обробка плівок проводилась на установці АОІС-17Б з джерелом α -випромінювання Pu^{238} . Устава містила протяжний випромінювач з α -джерелами, камеру опромінювання з вікном для візуального спостереження, системи вакуумування камери, тримача об'єктів із системами обертання і підігріву, пульта керування, блокування і контролю. Устава була укомплектована штатним радіометричним приладом з датчиком детектування α - і γ -випромінювання. Густина потоку від радіонуклідного джерела Pu^{238} складала $5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ α -частинок з енергією 4,5-5,0 MeV.

2. Представлено розрахунки пробігів і розподіли йонізаційних та ядерних втрат енергії α -частинок у сполуках IV-VI за табличними даними та емпіричними формулами моделей Бете – Блоха для високих енергій, Лінхарда – Шарфа для низьких і Пучерова для проміжної ділянок:

$$dE/dx_{\text{Bete}} = K_1 \ln(E/K_2)/E, \text{ MeV/мкм}, \quad (31)$$

де $K_1 = 2\pi n_e Z^2 e^4 m/m_e$, MeV²/мкм, $K_2 = 1 \text{ м} / 4m_e$, $I = 13.6 \cdot 10^{-6} Z_A$,

$$dE/dx_{\text{Lindhard}} = 8\pi a_B Z^{7/6} Z_{AX} \chi(Z^{2/3} + Z_A^{2/3})^{-3/2} N_{at} e^2 v/v_B. \quad (32)$$

$$dE/dx_{\text{aprox}} = S_e N_{at}.$$

$$S_e = 0,235 Z_{at} Z^2 T^{0,6} \ln(b(T^2 + 0,01 Z_{at} + 0,08)/(T + 0,003 Z_{at} + 0,024)) / (T^{1,6} + a) \quad (33)$$

Залежність енергії α -частинок та йонізаційні втрати від пробігу для сполук IV-VI згідно останньої моделі представлено на рис. 8. Видно, що максимальні втрати припадають на кінець пробігу і у ~ 2 рази перевищують втрати на початку пробігу.

3. Для нормованої ядерної гальмівної здатності використано аналітичний вираз:

$$S_n' = 0,5 \ln(1 + 1,1383\varepsilon) / (\varepsilon + 0,01321 \varepsilon^{0,21226} + 0,1959 \varepsilon^{0,5}), \quad (34)$$

де $\varepsilon = E a_B M_a / (1,13 Z_a Z(Z^{2/3} + Z_a^{2/3})^{1/2} e^2 (M + M_a))$.

На рис. 9 представлені ядерні втрати у підатках металу і халькогену для PbSe, PbTe і SnTe. З рис. 9 видно, що максимум втрат на важчих первнях сполуки знаходиться ближче до поверхні зразка. Ядерні втрати, що відповідають за дефектоутворення, на три порядки менші за йонізаційні.

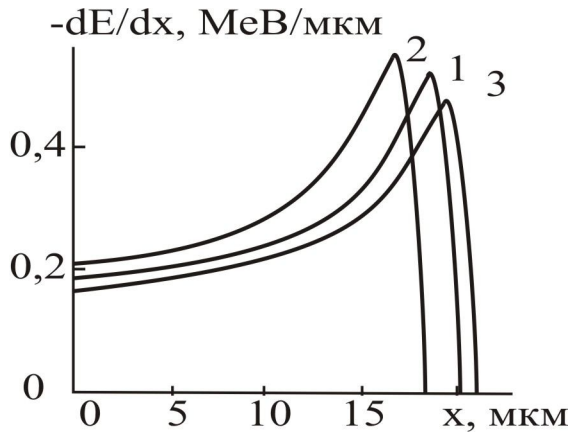


Рис. 8. Йонізаційні втрати енергії α -частинок вздовж пробігу для вихідної енергії частинок 5,5 MeV джерела Pu^{238} в PbSe – (1), PbTe – (2) і SnTe – (3).

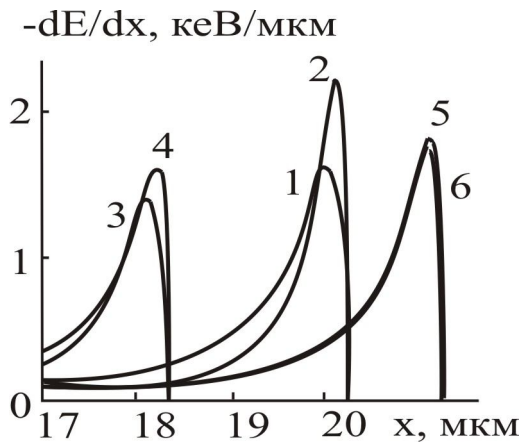


Рис. 9. Ядерні втрати енергії α -частинок у підгратках металу (1, 3, 5) і халькогену (2, 4, 6) для вихідної енергії частинок 5,5 MeV в PbSe – (1, 2); PbTe – (3, 4) і SnTe – (5, 6).

Вивчено вплив опромінення α -частинками енергією 5,5 MeV потоками до $4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ на температурні залежності концентрації і рухливості носіїв заряду монокристалічних плівок n-PbSe. Ізохронний відпал проводився на повітрі для зразків, електричні параметри яких змінювалися під час опромінення. Основна стадія відпалу відбувалася у температурному діапазоні 363-413 K, в якому зразки змінювали концентрацію і рухливість до вихідних.

Результати розділені на дві групи. Зразки №30, 31 першої групи мали відносно низькі вихідні концентрації носіїв струму $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Для цих зразків при достатньо низьких потоках α -частинок $1,8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ концентрація збільшувалась в 1,5 рази, рухливість носіїв зменшувалась у 3 рази. Друга група включала зразки №29, 32 з вихідними концентраціями електронів $\sim 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Для цих зразків зміни концентрації і рухливості носіїв практично не спостерігалось, навіть для потоків α -частинок $4,32 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

4. Експериментальні температурні залежності концентрації носіїв струму зразків першої

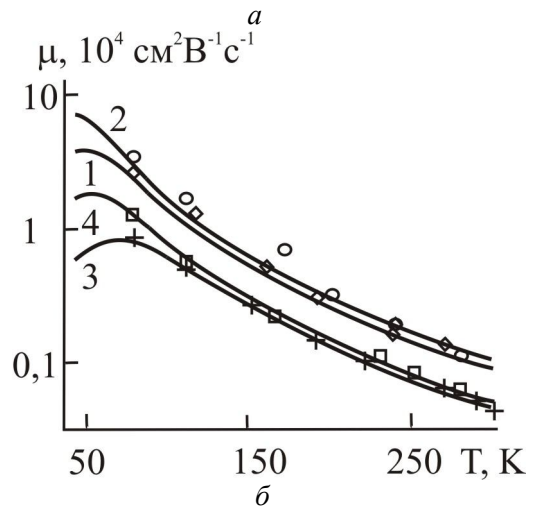
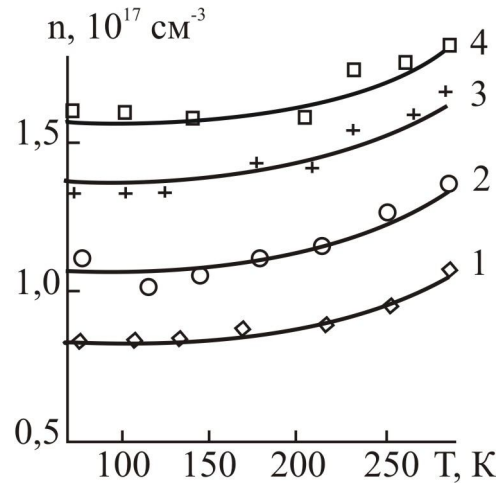


Рис. 10. Температурні залежності концентрації (а) і рухливості носіїв заряду (б) плівок n-PbSe до опромінення (1, 2) і під час опромінення α -частинками (3, 4); 1, 3 – зразок №31; 2, 4 – зразок №30.

групи до і після опромінення показані на рис. 10. Загальною закономірністю є те, що в ділянці низьких температур 77-250 K концентрація носіїв струму практично не змінюється, тобто проявляється домішкова провідність, а за більш високих температур – слабо зростає. Збільшення потоку опромінення веде до зміщення цієї залежності в сторону вищих концентрацій із стабілізацією за низьких температур. Основна зміна концентрації відбувається при малих потоках опромінення до 10^{11} см^{-2} , подальше збільшення потоку не веде до суттєвої зміни концентрації.

Одержані температурні залежності концентрації носіїв заряду можна пояснити зміною концентрації донорних рівнів N_D^+ у процесі опромінення і вкладом власної провідності за високих температур. Температурна залежність концентрації $n(T)$ одержана з рівняння електронейтральності:

$$n = N_D^+ + n_i^2(300) \exp(-(E_g(T) - E_g(300))/(kT))/n, \quad (35)$$

де ширина забороненої зони $E_g(T) = E_g(300) - 0,0004 \cdot (300 - T)$ eВ, $E_g(300) = 0,29$ eВ, $n_i(300) = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Концентрація донорних рівнів N_D^+ , визначена з апроксимації експериментальних температурних залежностей концентрації носіїв заряду. Зазначено, що концентрація донорних рівнів у зразках першої групи збільшувалась у два рази, а в зразках другої – змінювалась слабо, причому граничне значення складає $\sim 1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, що відповідає заземленню рівня Фермі на дефектному рівні $E_D^+ = E_{FC} = -0,024$ eВ.

5. На рис. 10 також представлені рухливості для зразків з малою вихідною концентрацією носіїв струму. На всьому температурному інтервалі для зразків після опромінення спостерігається зменшення у 2-3 рази рухливості носіїв заряду. За низьких температур це зменшення пов'язано з розсіюванням на великій кількості йонізованих дефектів, а при високих – на акустичних фононах.

У зразків з високою вихідною концентрацією носіїв струму i , відповідно, дефектів велика рухливість носіїв не змінюється у процесі опромінення. Температурні залежності рухливості носіїв заряду апроксимувались згідно правилу Матісена функцією виду:

$$\mu = 1 / (A / T^{3/2} + B T^{5/2}), \quad (36)$$

де перший доданок відповідає за розсіювання на йонізованих дефектах, а другий – на акустичних фононах. Відомо, що $B \sim E_{ac}^2 / C_1$, де E_{ac} – стала деформаційного потенціалу, C_1 – усереднена швидкість поширення акустичних коливань; $A \sim N_1$, N_1 – повне число йонізованих домішок як донорів, так й акцепторів [3].

Аналіза одержаних значень коефіцієнтів A і B свідчить про різну природу переважаючих дефектів в обох групах після опромінення: в першій групі переважають радіаційні дефекти, в другій групі – власні. В першій групі міжвузлові атоми, що утворюються при опроміненні, стабілізуються, в другій – рекомбінують з наявними власними вакансіями. Концентрація власних дефектів до опромінення в першій групі в два рази менше, ніж у другій. На температурну залежність концентрації носіїв заряду впливає зміна концентрації вакансій, а на залежність рухливості носіїв заряду – зміна концентрації міжвузловинних атомів.

6. Вивчено механізм кінетики електричних властивостей полікристалічних плівок р-PbSe при опроміненні α -частинками. Виявлено, що концентрація $r(\Phi)$ і рухливість $\mu(\Phi)$ носіїв заряду зменшується внаслідок опромінення. В інтервалі інтегральних потоків $10^{11} - 6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ проявляється лінійна залежність r і μ^{-1} від $\Phi^{1/2}$. Ця залежність пояснюється, виходячи з припущення, що міжвузловинні Pb та Se, які частково визначають електричні властивості плівки, захоплені власними протяжними дефектами – дислокаціями, міжзернними межами.

Одержані нелінійні поточкові залежності концентрації носіїв заряду можна пояснити зміною концентрації донорних вакансій атомів Se V_{Se}^{2+} і міжвузлових атомів Pb_i^+ , акцепторних вакансій атомів Pb V_{Pb}^{2-} і нейтральних міжвузлових атомів Se_i^0 у процесі опромінення. Рівняння електронейтральності свідчить про донорну дію опромінення. Однак, елементарне уявлення про те, що утворені під час опромінення пари Френкеля, не взаємодіють з дефектами інших типів, неправдиве, бо в цьому випадку концентрація дефектів повинна лінійно збільшуватися з потоком опромінення.

7. Нелінійна зміна концентрації дефектів з інтегральним потоком під час опромінення напівпровідників може відбуватися внаслідок наступних причин [4]: зміни ймовірності рекомбінації вакансії (V) і міжвузлового атому (I) при зміщенні рівня Фермі; взаємодії V та I з іншими дефектами і зміни цієї взаємодії під час зміщення рівня Фермі; зміни стійкості дефектних комплексів через їхню перезарядку.

Розглянемо модель. Для концентрації рухомих міжвузловинних атомів C_i^m і вакансій C_v кінетичні рівняння мають наступний вигляд:

$$\begin{aligned} dC_i^m / dt &= G\phi - R (r_t C_t + r_v C_v) C_i^m, \\ dC_v / dt &= G\phi - R r_v C_v C_i^m, \end{aligned} \quad (37)$$

де G – швидкість генерації міжвузлових атомів; ϕ – густина потоку α -частинок; r_t і r_v – радіуси захоплення міжвузлового атома пасткою і вакансією відповідно. C_t – концентрація ненасичених пасток; R – коефіцієнт, який пропорційний коефіцієнту дифузії рухомого міжвузлового атому.

Якщо міжвузлові атоми достатньо рухливі, то швидко встановлюється стаціонарний стан з $dC_i^m / dt = 0$, для якого одержимо залежність від інтегрального потоку концентрації захоплених пастками атомів:

$$C_i(\Phi) = q_t C_t [(2G\Phi / (q_t C_t) + 1)^{1/2} - 1], \quad (38)$$

де коефіцієнт $q_t = r_t / r_v$ враховує ефективність захоплення атома пасткою по відношенню до рекомбінації на вакансії.

При $G\Phi \gg q_t C_t$ розв'язок (4) приводиться до вигляду $C_i(\Phi) = (2q_t C_t G)^{1/2} \Phi^{1/2}$, а при умові $G\Phi \ll q_t C_t$ – до вигляду $C_i(\Phi) = G\Phi$.

Тому концентрація радіаційних дефектів, що збереглися від рекомбінації, а отже й концентрація носіїв струму r , згідно з (1), пропорційна або Φ або $\Phi^{1/2}$.

8. На рис. 11а представлена експериментальна залежність r від $\Phi^{1/2}$. Як видно з рис. 11, результати в цих координатах добре апроксимуються лінійною залежністю виду $r = r_0 - k \Phi^{1/2}$. Коефіцієнти r_0 і k , що визначені з експериментальних поточкових залежностей концентрації носіїв заряду для двох температур та одного зразка, близькі за величиною, що відповідає домішковій ділянці провідності.

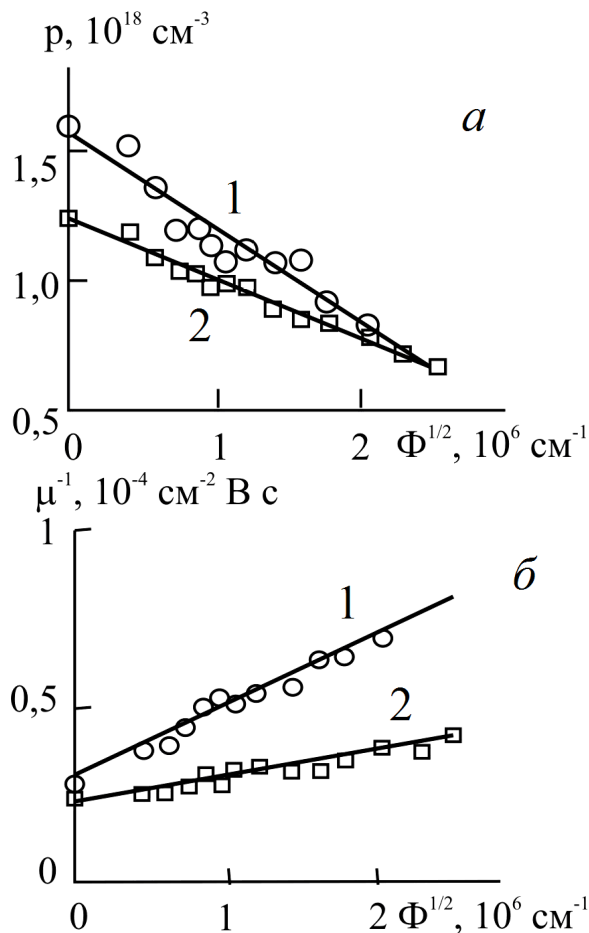


Рис. 11. Залежності концентрації p (а) і оберненої рухливості дірок μ^{-1} (б), від інтегрального потоку Φ для плівок p -PbSe, опромінених α -частинками ($T = 77$ К): 1 – зразок №1; 2 – зразок №2.

З кореневою залежністю концентрації дефектів в опромінених плівках пов'язана аналогічна залежність оберненої рухливості. Ці залежності від концентрації йонізованих дефектів і температури можна апроксимувати функцією виду $\mu^{-1} = A' N_1 + B$, вибраною згідно правила Матієна, де перший доданок відповідає за розсіювання на йонізованих дефектах, а другий – на акустичних фонах. Відомо, що $B \sim T^{-5/2}$, $A' \sim T^{-3/2}$, N_1 – повне число йонізованих домішок як донорів, так і акцепторів.

За вище викладеним доданок $A' N_1 = A\Phi^{1/2}$. На рис. 11б представлена експериментальна залежність μ^{-1} от $\Phi^{1/2}$. Як видно з рис. 11б, результати у цих координатах добре апроксимуються лінійною залежністю виду $\mu^{-1} = A\Phi^{1/2} + B$.

Зменшення рухливості пов'язано з розсіюванням на зрізшій кількості йонізованих дефектів. За кімнатної температури зміни недостатньо помітні, так як основне розсіювання відбувається на акустичних фонах (малий кутовий коефіцієнт при $T = 300$ К), однак за низьких температур ($T = 77$ К) вклад розсіювання на йонізованих центрах починає бути відчутним.

Відношення вільних доданків B за двома температурами приблизно однакове і дорівнює 30, що відповідає $(300/77)^{5/2}$, бо фонна складова рухливості в халькогенідах Pb пропорційна $T^{-5/2}$, відношення кутових коефіцієнтів $A \sim 7,7$, що відповідає $(300/77)^{3/2}$, бо складова рухливості пов'язана з розсіюванням на короткодючому вакансійному потенціалі в цих сполуках пропорційна $T^{-3/2}$.

Представлені результати свідчать про адекватність запропонованої моделі механізму кінетики радіаційних дефектів, що складається з захоплення рухливих міжвузловинних атомів на ненасичуваних пастках і виявляється як на потокових залежностях концентрації, так і на рухливості носіїв струму.

2.4. Кінетика ізотермічного відпалу.

Розглянуто дифузію власних, домішкових та радіаційних дефектів, кінетику ізотермічного відпалу на повітрі власних нерівновагових точкових дефектів у епітаксійних полікристалічних плівках PbTe n-типу, також розраховано профіль концентрації точкових дефектів у тонких плівках PbS під час ізотермічного відпалу.

1. На основі аналізу результатів дослідження структурних характеристик полікристалічних плівок n-PbTe, відпалених при 600–800 К на повітрі ідентифіковано нерівновагові точкові дефекти та вивчено особливості кінетики процесу їх відпалу.

2. Дифракційні спектри від епітаксійних шарів під час θ - 2θ сканування (одночасне обертання зразка і лічильника з подвоєною швидкістю) і ω -сканування (обертання зразка під час нерухомого лічильника) вимірювали на двокристальному спектрометрі ДРОН-3,0. В якості джерела X-променів використовували X-проміневі рурки типу 2.5.БСВ-29 з мідним антикатодом. Зйомки проводились із монохроматором, яким був досконалий кристал кремнію з відбиваючою гранню (111). Інтенсивність дифрагованого випромінювання реєструвалась сцинтиляційним лічильником БДС-6. Зйомки проводились за схемою (n, -m) в режимі симетричного відбивання за Бреггом.

Для визначення сталості ґратки епітаксійних шарів досконалої кристалічної структури використовувався метод Бонда, який забезпечує точність, близьку до точності табличних даних довжин хвиль випромінювання $1 \cdot 10^{-4}$ нм.

3. Плівки PbTe, вирощені методом парофазної епітаксії на слюдяних підкладках, відпалювались у муфельній печі за заданої температури та на протязі певного часу. Розраховані з кривих дифракційного відбивання середні неоднорідні деформації ϵ представлено у вигляді залежностей $\epsilon = f(t)$ від часу відпалу за різних температур відпалу (рис. 12).

Одержані експериментальні результати можна пояснити генераційно-рекомбінаційними та міграційними процесами еволюції нерівновагових

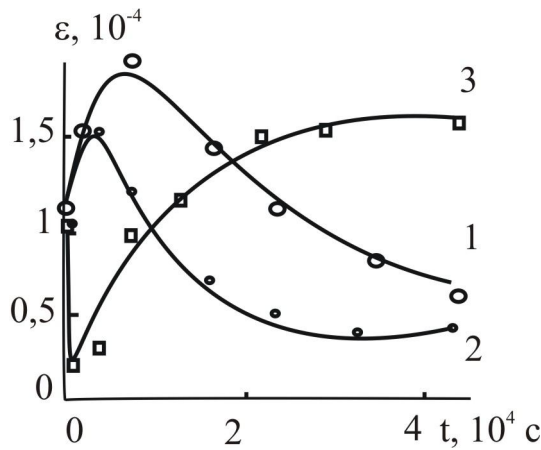
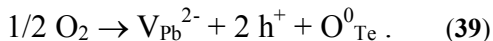


Рис. 12. Експериментальні і розрахункові залежності неоднорідної мікродеформації полікристалічних плівок n - PbTe від часу відпалу на повітрі за різних температур: 1 – 600; 2 – 630; 3 – 800 К.

точкових дефектів, що створюють різні за знаком деформації. Такими дефектами у плівках n-типу можуть бути наявні одночасно донорні міжвузловинні атоми Плюмбуму та вакансії атомів Телуру, що забезпечують відхилення від стехіометрії в бік металу.

4. Відпал призводить до міграції та рекомбінації донорних дефектів на межах зерен, дислокаціях, що проявляється у знятті деформацій відповідного знаку, при цьому Оксиген, реагуючи з PbTe, утворює акцепторні вакансії у підґратці Pb V_{Pb}^{2-} , кількість яких спочатку зростає та з часом перестає змінюватися. Кристалохемічну реакцію для останнього процесу можна записати у вигляді:



Можливість розрахунку кінетичних параметрів ґрунтується на: по-перше, співвідношеннях теорії кінетики квазіхемічних реакцій, так для мономолекулярних реакцій:

$$N = N_0 \exp(-t/\tau), \quad \tau = \tau_0 \exp(E_a/kT), \quad (40)$$

де N_0 – вихідна концентрація дефектів одного типу;

τ – час існування дефекта;

E_a – енергія активації процесу міграції;

та, по-друге, твердження про те, що деформація ґратки ϵ залежить від розміру та концентрації дефектів:

$$\epsilon = \beta N, \quad (41)$$

де $\beta = [1 - (R_i/R_0)^3] N_i^{-1}/3$ – коефіцієнт стиску (розтягу) ґратки;

R_i – радіус дефекта;

R_0 – радіус атомів або міжвузловинних порожнин матриці;

N_i – концентрація вузлів (міжвузловин) матриці.

Невідомі параметри E_{ai} і τ_{0i} для трьох можливих типів дефектів одержали у результаті

апроксимації експериментальних даних ізотермічних відпалів функціонально залежністю:

$$\epsilon = \epsilon_{01} \exp(-t/\tau_1) - \epsilon_{02} \exp(-t/\tau_2) + \epsilon_{03} (1 - \exp(-t/\tau_3)), \quad (42)$$

де ϵ_{01} і ϵ_{02} – модулі вихідних парціяльних деформацій викликаних вакансіями і міжвузловинними атомами відповідно;

ϵ_{03} – модуль парціяльної деформації, що встановиться під впливом вакансій у підґратці Pb V_{Pb}^{2-} , генерованих киснем, який знаходиться у підґратці телуру.

Останній доданок слідує з розв'язку диференціального рівняння, що описує генерацію і рекомбінацію дефектів викликаних Оксигеном:

$$dN/dt = N_\infty/\tau - N/\tau, \quad (43)$$

де N_∞ – гранична концентрація.

5. Час релаксації τ_0 точкового дефекту визначається характерною частотою ν стрибків дефектів з одного рівновагового положення у сусіднє, відстанню між цими положеннями a та, наприклад, розмірами кристаліту b :

$$\tau_0 = (b/a)^2 1/\nu. \quad (44)$$

Максимальна частота коливань вузлових атомів залежить від маси вузлового атома M та силової сталої C :

$$\nu_{max} = (2C/M)^{1/2} / 2\pi. \quad (45)$$

Оцінку частоти $2,6 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ коливань атомів PbTe одержано за температурою Дебая $\theta_D = 125 \text{ K}$. Отримані енергії активації процесів міграції корелюють із значеннями, наведеними в [5] для V_{Te} $E_a = 1,04 \pm 0,02 \text{ eV}$ і в [6] для дефектів Плюмбуму $E_a = 0,60 \pm 0,05 \text{ eV}$.

Таким чином, у процесі відпалу на повітрі плівок PbTe n-типу беруть участь три типи дефектів: два типи власних донорних дефектів (Pb_i^+ та V_{Te}^{2+}), пов'язаних з надлишком атомів Pb, та один акцепторний тип (V_{Pb}^{2-}), пов'язаний з O_2 атмосфери.

6. Далі показано, що неоднорідність розподілу за товщиною концентрації точкових дефектів і пов'язане з цим утворення р-n-структури в ізотермічно відпалених у вакуумі тонких плівок PbS р-типу можна пояснити швидкою дифузиею електрично-нейтральних міжвузловинних атомів S та повільними дифузиею електрично активних вакансій Pb та S, а також реакціями між цими дефектами.

7. Методом пошарового травлення показано, що під час відпалу в глибину плівки з боку вільної поверхні поширюється ділянка n-типу. Одержані експериментальні результати якісно пояснені переважаючим утворенням донорних вакансій у підґратці халькогена в результаті випаровування у вакуум надстехіометричних атомів S.

Для одержання якісного та кількісного узгодження теоретичних залежностей з експериментальними даними запропоновано модель, що враховує взаємодію дефектів, пов'язаних з надстехіометричними атомами S, акцепторних вакансій атомів Pb V_{Pb}^- і практично нейтральними міжвузловинними атомами S_i^0 та їх дифузією на вільну поверхню, а також з дифузією стехіометричного S на цю ж поверхню, що еквівалентно зворотній дифузії донорних вакансій атомів S V_S^+ в глибину плівки і одержано залежності просторово-часового розподілу концентрації точкових дефектів у тонкій моноблочній плівці PbSe при її ізотермічному вакуумному відпалі.

8. З умови локальної електронейтральності однозначно визначається різниця концентрацій вільних носіїв заряду через різницю концентрацій електроактивних дефектів. Атоми Сульфору, що спричиняють дефекти, будемо класифікувати трьома ознаками: два надстехіометричних S_{ni} і S_{nv} , що пов'язані з міжвузловинними атомами S_i^0 і вакансіями атомів Pb V_{Pb}^- , відповідно, та один стехіометричний S_{sv} , що пов'язаний з вакансіями атомів S V_S^+ . Концентрації цих частин S, позначені n_{ni} , n_{nv} і n_{sv} , пов'язані з концентраціями дефектів наступним чином:

$$[V_S^+] = n_{sv,0} - n_{sv}, [V_{Pb}^-] = n_{nv}, [S_i^0] = n_{ni}.$$

Представимо кінетичні рівняння, що описують зміну концентрацій частин S через дифузії відповідних компонент і реакції переходів атомів з вузлового положення у міжвузловинне, і навпаки:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{sv}}{\partial t} &= D_{sv} \frac{\partial^2 n_{sv}}{\partial z^2} - \alpha_{sv} n_{sv} (n_{ni,0} - n_{ni}), \\ \frac{\partial n_{nv}}{\partial t} &= D_{nv} \frac{\partial^2 n_{nv}}{\partial z^2} - \alpha_{nv} n_{nv} (n_{ni,0} - n_{ni}), \\ \frac{\partial n_{ni}}{\partial t} &= D_{ni} \frac{\partial^2 n_{ni}}{\partial z^2} + (\alpha_{sv} n_{sv} + \alpha_{nv} n_{nv}) (n_{ni,0} - n_{ni}), \end{aligned} \quad (46)$$

де D_{sv} , D_{nv} і D_{ni} – коефіцієнти дифузії атомів S у процесах міграції, пов'язаних з вакансією атомами S, вакансією атомів Pb і міжвузловинним S, відповідно;

α_{sv} і α_{nv} – сталі реакцій прямого і зворотного переходів, стехіометричних і надстехіометричних, вузлових атомів S у міжвузловинне положення, відповідно.

Вихідні умови завдання задають рівномірний розподіл трьох компонент S: $n_{sv}(z, 0) = n_{sv,0}$, $n_{nv}(z, 0) = n_{nv,0}$, $n_{ni}(z, 0) = n_{ni,0}$, $0 < z < d$. Крайові умови на межі підкладка – плівка описують відсутність потоку S: $\partial n_{sv}(0, t)/\partial z = 0$, $\partial n_{nv}(0, t)/\partial z = 0$, $\partial n_{ni}(0, t)/\partial z = 0$, $t > 0$, на межі плівка – вакуум – випаровування S: $n_{sv}(d, t) = 0$, $n_{nv}(d, t) = 0$, $n_{ni}(d, t) = 0$, $t > 0$.

9. Рівняння інтегрувались чисельно, параметри підбирались за апроксимацією експериментальних залежностей розрахованими. Профіль розподілу концентрації носіїв струму за товщиною (рис. 13) визначався за вимірюваннями ефекту Холла під час пошарового травлення зразків. Точність вимірювання товщини становила

0,1 мкм, а концентрації не перевищувала 5%. З рис. 13 видно, що розрахункові та експериментальні дані добре узгоджуються, що свідчить про адекватність моделі.

Коефіцієнт дифузії атомів S за міжвузлами D_{ni} виявився найбільшим, а пов'язаний з вакансіями атомів Pb D_{nv} – найменшим. Відношення у три порядки цих коефіцієнтів дифузії є правдиве й вірне для більшості Pb-халькогенідів. Із порівняння сталих реакцій зроблено висновок, що вихід надстехіометричного S у міжвузловинне положення є у 2000 раз ймовірнішим актом, ніж стехіометричного, що також видається правдивим, бо надстехіометричний вузловий S оточують вакансії атомів Pb, які ослаблюють зв'язки цього Сульфору.

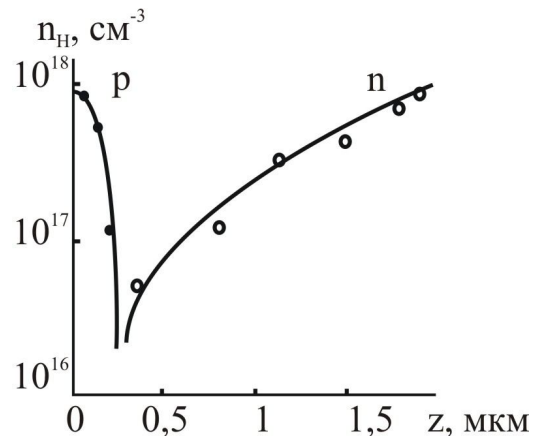


Рис. 13. Профілі експериментального розподілу концентрацій носіїв заряду за товщиною епітаксialьної плівки PbS р-типу провідності, віддаленої у вакуумі за температури 643 К протягом 1,5 год., і розрахованого розподілу концентрацій електроактивних дефектів ($z=0$ відповідає межі підкладка – плівка).

2.5. Розподіл дефектів у тонких плівках Pb-халькогенідів і атомів на їх поверхні.

1. Досліджено вплив розміру зерна на електрофізичні властивості тонких полікристалічних плівок PbTe у рамках представленої електро-технічної моделі електропровідності і вивчено розподіл власних дефектів у монокристалічних епітаксialьних плівках PbTe. Змодельовано клітковим автоматом ріст епітаксialьного острівця та досліджено ефекти просторових кореляцій у процесах контрольованих захопленням на пастки.

2. У випадку полікристалічних плівок доцільніше досліджувати залежність параметрів не від товщини плівки, а від середнього розміру зерен, оскільки розсіювання носіїв заряду буде вже визначатися сумарною поверхнею зерен у зразку, яка може на кілька порядків перевищувати поверхню плівки. Вважалось, що плівка однорідна і утворена з кристалітів, кубічних за формою і однакових за розмірами. Куб кристаліта із стороною l складається з центральної кубічної серцевини розміром d і оболонки. Питомий опір серцевини ρ_0 пов'язаний із розсіюванням на

фононах і дефектах, питомий опір оболонки ρ_{gb} , пов'язаний із розсіюванням на межах зерен і примежевому дефектному шарі товщиною $h=(1-d)/2$.

Опір кристаліту розраховали, розділивши його на серцевину опором $R_0=\rho_0/d$, оболонку попереду і позаду серцевини (вздовж струму) опором $R_{gb1} = \rho_{gb}(1-d)/d^2$ і оболонку, паралельну лінії струму опором $R_{gb2} = \rho_{gb}l/(l^2 - d^2)$. Очевидно, що опори R_0 і R_{gb1} з'єднані послідовно, а опір R_{gb2} паралельний до них. Питомий опір кристаліту становитиме $\rho=RI$, де R – опір кристаліту, розрахований за трьома складовими опорів.

На рис. 14 представлено експериментальні дані залежності питомого опору полікристалічних плівок р-PbTe, отриманих методом гарячої стінки у вакуумі на поліаміді, від розмірів кристалітів і апроксимуючу криву, одержану згідно запропонованої моделі. У результаті розрахунку одержано $\rho_0 = 0,95$ Ом·см, $\rho_{gb} = 8,7$ Ом·см і товщину поверхневого кристалітного шару $h = 0,135$ мкм.

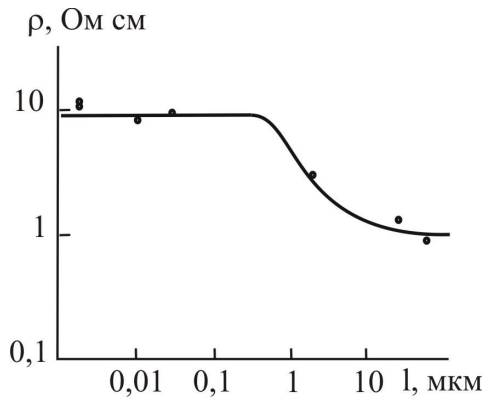


Рис. 14. Залежність питомого опору ($T=300$ К) полікристалічних плівок PbTe від середнього розміру кристалітів (суцільна лінія – аналітична крива для електротехнічної моделі).

Розраховане значення ρ_0 перевищує відоме значення питомого опору об'ємних монокристалічних зразків PbTe всього у 5 разів, що, ймовірно, пов'язано з неоднаковістю розмірів кристалітів у різних напрямках. Величина h , що близька за значенням до довжини вільного пробігу дірок $\lambda_0 = 0,15$ мкм у монокристалічних об'ємних зразках.

3. Оскільки представлена модель дозволяє описати залежність σ від l у ділянці великих значень, що перевищують на два порядки вільний пробіг носіїв у PbTe, то стає зрозумілим, що розсіювання здійснюється за участю ділянок просторового заряду, які утворюються внаслідок локалізації вільних носіїв на межах зерен. Ширина шару визначається виразом:

$$L = (2\varepsilon\varepsilon_0 U_k / (e\rho_0))^{1/2},$$

де ε – діелектрична проникливість матеріалу;
 U_k – висота потенціального бар'єру;
 ρ_0 – концентрація основних носіїв заряду.

PbTe має $\varepsilon = 400$, $L = (1,0 - 1,4)$ мкм для $\rho_0 = 10^{17}$ см⁻³.

4. Таким чином, незважаючи на значні спрощення, запропонована модель достатньо адекватно відображає суть явища і плавно описує залежність питомого опору від розміру кристалітів, а одержані у результаті апроксимації параметри мають фізично обґрунтовані значення.

Показано, що електротехнічна модель дає можливість пояснити зміни електричних властивостей полікристалічних плівок PbTe при їх ізотермічному відпалі у вакуумі. Виявлено, що зміна питомого опору пов'язана із процесами перебудови кристалітів, що утворюють плівку, визначено залежність лінійних розмірів кристалітів від часу відпалу.

Виявлено, що розмірні ефекти в монокристалічних плівках PbTe n-типу, вирощених на слюдяних підкладках методом гарячої стінки, пов'язані з розподілами як донорних станів, так і центрів розсіювання вільних носіїв заряду. Виконана апроксимація експериментальних ефективних залежностей від товщини провідності $\sigma(d)$ і добутку коефіцієнта Холла і провідності $R(d)\sigma(d)^2$ теоретичними залежностями, які є інтегралами від комбінацій локальних концентрацій $n(x)$ і рухливостей $\mu(x)$, що визначаються розподілами донорів і центрів розсіювання, представлених сумами гавсових кривих і горизонтальної прямої. Одержано просторові параметри розподілів дефектів росту на межі підкладки – плівка і дислокацій у наступному шарі.

Виходячи з шаруватої неоднорідності тонких напівпровідникових плівок PbTe, вирощених методом гарячої стінки, виявлено три шари, що збагачені вільними електронами до різних значень концентрації і два шари центрів розсіювання, пов'язаних з різними типами кристалічних дефектів: міжфазними межами, дислокаціями, точковими дефектами тощо.

Зрозуміло, що у шарувато-неоднорідному зразку, величини густини струму змінюються з координатою x по товщині плівки. Інтегруючи ліві і праві частини кінетичних рівнянь по x для ефективних коефіцієнтів можна записати вирази через усереднені по товщині у такий спосіб:

$$\bar{\sigma}(d) = \int_0^d \sigma(x) dx / d,$$

$$\bar{R}(d)\bar{\sigma}^2(d) = \int_0^d R(x)\sigma^2(x) dx / d. \quad (47)$$

Представимо ці значення через розподіли концентрацій вільних носіїв заряду $n(x)$, пов'язаних з донорними центрами, і розподілами рухливостей $\mu(x)$, пов'язаних з центрами розсіювання:

$$\bar{\sigma}(d) = \int_0^d en(x)\mu(x)dx / d,$$

$$\bar{R}(d)\bar{\sigma}^2(d) = \int_0^d en(x)\mu^2(x) dx / d. \quad (48)$$

Залежність питомої провідності і сталої Холла від товщини плівки представлена на рис. 15.

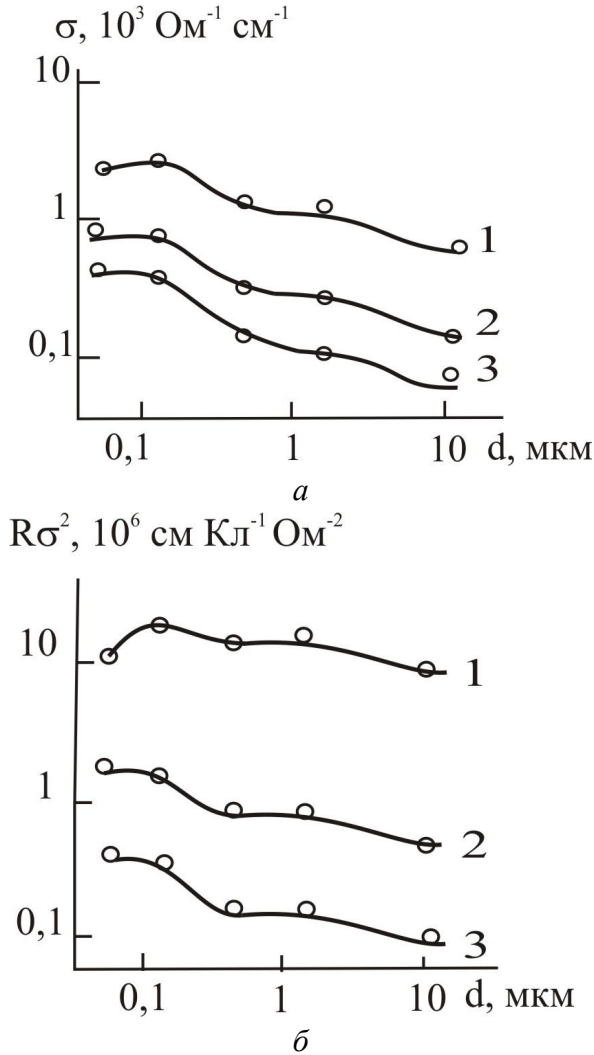


Рис. 15. Залежності провідності σ (а) і добутку коефіцієнта Холла на квадрат провідності $R\sigma^2$ (б) ($T = 100, 200$ і 300 К, криві 1, 2 і 3 відповідно) монокристалічних плівок РbТе n-типу провідності від товщини.

Згідно попередньої аналізи і відбору серед кількох моделей локальні концентрації донорних дефектних станів представлено сумою двох гавсових і рівномірного розподілів:

$$N_d(x) = N_1 \exp(-(x - d_1)^2/2b_1^2) + N_2 \exp(-(x - d_2)^2/2b_2^2) + N_3, \quad (49)$$

а локальні концентрації центрів розсіювання – одним гавсовим розподілом на однорідному фоні:

$$N_s(x) = N_4 \exp(-(x - d_3)^2/2b_3^2) + N_5. \quad (50)$$

При зазначених температурах вимірювання дефектні стани повністю йонізовані, тому концентрація вільних носіїв заряду дорівнює їх концентрації:

$$n(x) = N_d(x). \quad (51)$$

Рухливість вільних носіїв заряду обернено пропорційна до концентрації центрів розсіювання:

$$\mu_i(x) = k_i / N_i(x), \quad (52)$$

де k_i – коефіцієнт пропорційності, або:

$$\mu(x)^{-1} = \mu_1^{-1} \exp(-(x - d_3)^2/2b_3^2) + \mu_2^{-1}. \quad (53)$$

5. Одержано параметри апроксимації, з яких видно, що просторові характеристики d і b розподілів слабо залежать від температури, що проілюстровано на рис. 15. Також просторові характеристики розподілу приміжевих джерел вільних носіїв заряду і центрів розсіювання близькі за величинами. Максимуми розподілу центрів знаходяться на глибині $d_3 = 0,033$ мкм, що у 1,5 рази ближче до підкладки, ніж максимуми розподілу джерел $d_1 = 0,050$ мкм. Ці величини близькі за величиною до вільного пробігу носіїв струму $\lambda = 0,04$ мкм і дебаєвської довжини екранування $L_D = 0,025$ мкм. Край обох розподілів $d+b$, в яких знаходиться основна частина дефектів, розташовуються на глибині 0,1 мкм від підкладки, відмінність між ними становить 0,01 мкм. Розподіл дефектів другого типу поширюється від 0,6 до 2,1 мкм, їх амплітудна концентрація у 15 раз менша, ніж дефектів першого типу.

Концентрація донорних станів поблизу підкладки на порядок перевищує концентрацію у проміжному шарі і у ~ 20 раз – рівномірно розподілених за товщиною плівки точкових дефектів. Амплітудне значення розподілу приповерхневих центрів розсіювання з температурою змінюються інакше, ніж фонових, що вказує на їх різну природу: $\mu_1^{-1} \sim T^{1/2}$, а $\mu_2^{-1} \sim T^{3/2}$ (перший механізм – це розсіювання на поверхні плівки або дислокаціях, а другий – це фононне розсіювання).

Також досліджено ефекти, що зумовлені просторовими кореляціями центрів зародження і їх впливом на кінетику накопичення і агрегації адатомів. Запропоновано використовувати метод кліткових автоматів для моделювання росту епітаксціальних плівок.

6. Розглянуто найпростіший випадок накопичення малорухомих реагентів під час їх неконтрольованої генерації, контрольованого захопленням на центри зародження кластерів (реакція $A + B \rightarrow A$, а ймовірність заповнення поверхні центрами захоплення r_A стала). Моделювання виконано методом кліткових автоматів. Задавались λ – локальна швидкість осадження адатомів на поверхні, σ – швидкість елементарного акту реакції, v_p – об'єм ділянки захоплення.

Для хаотичного неконтрольованого розподілу центрів зародження кластерів при високій густині r_A заповнення ними поверхні, коли зони впливу

можуть перекриватись, для середньої швидкості захоплення адатомів одержано залежність $k = \lambda (1 - \exp(-\rho_A v_p))$, а у випадку корельованого розподілу центрів захоплення із зонами впливу, що не перекриваються – залежність $k = \lambda c_A v_p$, де c_A – концентрація центрів.

7. Розглянуто також інший найпростіший випадок, коли накопичення адатомів обмежено дифузійно-контрольваним захопленням на центрах із рівномірним розподілом і малою концентрацією ($c_A v_p \ll 1$). Вважали, що у квадратній ділянці із стороною L міститься в середньому один центр. Під час моделювання використано періодичні граничні умови. Встановлено, що величина коефіцієнта дифузії D суттєво впливає на форму розподілу по поверхні адатомів. Для перевірки програми у одновимірному випадку одержано стаціонарний розподіл локальної концентрації адатомів, що описується залежністю:

$$C(x) = C_{\max} \sin(\pi x/L).$$

На рис. 16 представлено концентраційну поверхню для наближеного аналітичного розв'язку, одержаного з точного для однієї пастки на необмеженій площині:

$$C(r) = \ln(r/r_p) / \ln(L_{\max}/r_p).$$

Це розв'язок рівняння Лапласа для граничних умов:

$$C(r_p) = 0 \text{ і } C(L_{\max}) = 1.$$

Наближений аналітичний розв'язок для періодичної квадратної сітки одержали як суму чотирьох розподілів для стоків розташованих у вершинах квадрата. Зазначимо, що форма розподілу залежить від двох параметрів: r_p і L_{\max} .

8. Просторова кореляція центрів захоплення у випадку нерухомих атомів, тобто за низьких температур, веде до якісних змін швидкості їх захоплення, причому, відповідний вклад зростає з ростом концентрації центрів, а у випадку рухомих атомів, тобто за високих температур, флуктуації у просторовому розподілі центрів захоплення можуть, при певних співвідношеннях кінетичних параметрів, призвести до нового якісного ефекту – локальної просторової неоднорідності розподілу адатомів і їх малих кластерів.

9. Відомо, що епітаксійний ріст здійснюється через наступні стадії: зародження центру, коалесценція, поверхневе зростання ділянок, ріст товщини плівки. Процес поверхневого росту плівки зіставлено з формуванням кластера методом кліткових автоматів. Двовимірний кластер утворюється на плоскій квадратній сітці шляхом приєднання нових частинок до наявного кластера.

Кінограми зростання клітинок кластера представлено на рис. 17, з яких видно, що змодельовані кластери мають ізомеричну колову площинну форму з дендритною структурою поверхні, внутрішня частина кластерів є суцільним бездефектним середовищем, далі назовні простягається

дефектний об'єм, який насичений вакансіями, а на межі спостерігаємо фрактальний об'єкт. За локальною концентрацією частинок можна відстежити еволюцію кластера, а також розбити його на згадані вище три ділянки.

Розраховано характерні значення довжини берегової лінії L і лінійного максимального розміру l . Довжину межевої лінії апроксимує залежність $L_{\text{approx}} = M_L = 5,6 l^{1,16}$, а теоретична – такою $L_{\text{theor}} = 2\pi l^{d_f}$. Встановлено, що ця замкнута межева лінія подібна до регулярного фрактала – кривої Коха, що має розмірність $d_f = \ln 5 / \ln 4 = 1,16$. Даний регулярний фрактал можна утворити видаленням на кожному відрізку четвертої частини і одночасним доповненням двома такими ж частинами у вигляді кута. Збільшення характерного лінійного розміру такого фрактала у 4 рази збільшує його довжину у 5 разів. Відома рівностороння трикутна крива Коха, що має $d_f = \ln 4 / \ln 3$, а килимок Серпінського – $d_f = \ln 8 / \ln 3$.

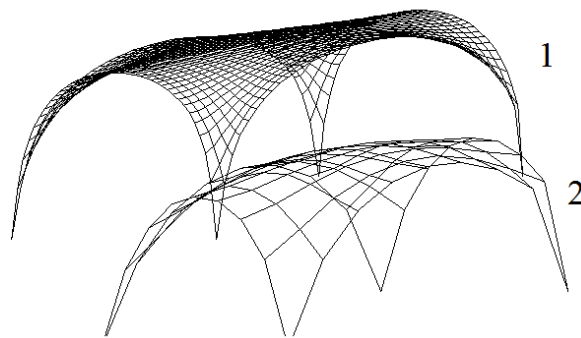


Рис. 16. Стаціонарні розподіли адатомів на площинах, які одержані для однакових умов комп'ютерним моделюванням методом ґраткових автоматів (2) та за наближеною аналітичною залежністю (1).

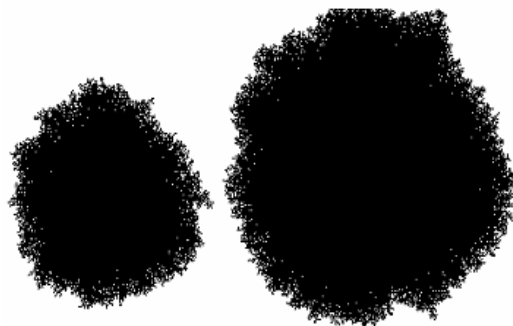


Рис. 17. Кінограми змодельованого на полі 256x256 клітинок кластера, що зростає і набуває різних характерних розмірів $l = 80, 120$.

Висновки

1. Запропоновано ряд нових аналітичних, диференціальних і дискретних моделей хемічної і дифузійної кінетики процесу формування та еволюції підсистеми дефектів і підтверджено їх застосування під час опису експериментальних

електрофізичних властивостей тонких плівок сполук IV-VI після напилення, легування, опромінення і відпалу.

2. Вперше запропоновано спосіб відбору потенціалу взаємодії, що враховує три різні фізичні величини: міжатомну відстань, енергію ґратки, модуль всестороннього стискування. Показано, що потенціал Ленарда – Джонса є добрим наближенням міжатомної взаємодії у сполуках IV-VI під час комп'ютерного моделювання методом молекулярної динаміки, однак йонна взаємодія є необхідною для утворення стабільних кластерів із структурою типу NaCl.

3. Запропоновано використовувати параметри зонної теорії для розрахунку сталих квазіхемічної рівноваги власних атомних дефектів епітаксійних плівок PbSe, PbTe під час парофазної епітаксії за різних температур випаровування і осадження. Проведено розрахунок концентрації вільних носіїв заряду для моделі френкелівських дефектів V_{Pb}^{2-} , Pb_i^{1+} у катйонній підґратці.

4. Виконано електрофізичний розрахунок рівновагової концентрації рівнів дефектів у плівках $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0.2; 1$), вирощених з парової фази за різних температур підкладки з використанням зонних параметрів напівпровідникових сполук і експериментальних концентрацій носіїв заряду. Вказано на те, що дефектні акцепторні і донорні рівні в сполуках $Pb_{1-x}Sn_xTe$, пов'язані з одним і тим же дефектом – вакансією атомів Телуру, яка, у залежності від складу x , проявляє амфотерні властивості.

5. Проведено квазіхемічний розрахунок рівноваги власних атомних дефектів і легуючої домішки In для парофазної епітаксії PbTe при різних парціальних тисках пари Te та In, а також для легуючого Ga при вищевказанні з розтопу PbTe. Визначена модель зарядового стану йонів індію In^{3+} і нейтрального двоатомного кластера Ga. Вперше визначені константи втілення In і кластера Ga у катйонну підґратку.

6. Досліджено вплив α -опромінення за енергій 5,5 MeV на температурні залежності (77-300 K) електричних властивостей монокристалічних плівок n-PbSe. Ідентифіковано розсіювання на йонізованих дефектах, і акустичних фонах. Показано, що на температурну залежність концентрації носіїв заряду впливає зміна концентрації вакансій, а на залежність рухливості носіїв заряду – зміна концентрації міжвузловинних атомів. У рамках об'єднання моделей Бете – Блоха і Лінхарда – Шарфа розраховано просторовий розподіл йонізаційних і ядерних втрат енергії α -частинок у напівпровідниках IV-VI. Показано, що ядерні втрати, які відповідають за дефектоутворення, на три порядки менші за йонізаційні.

7. Запропонована модель механізму кінетики радіаційних дефектів – захоплення рухливих міжвузловинних атомів на ненасичуваних пастках – проявляється на потокових залежностях концен-

трації і рухливості носіїв струму, відповідає одержаним експериментальним потоковим залежностям α -опромінених полікристалічних плівок p-PbSe.

8. У рамках кінетики квазіхемічних реакцій на основі часових залежностей неоднорідної мікродформації за різних температур ізотермічного відпалу (600-800 K) на повітрі полікристалічних плівок n-PbTe встановлено, що переважаючими дефектами у свіжовирощених плівках n-типу можуть бути дефекти одночасно Pb_i^{1+} та V_{Te}^{2+} , а після відпалу у плівках p-типу мають переважати V_{Pb}^{2-} , що пов'язані з атмосферним киснем. Вперше розраховано характерний час та енергія активації процесів міграції власних нерівновагових точкових дефектів.

9. Пояснено утворення p-n-структури в ізотермічно відпалених у вакуумі тонких плівках p-PbS неоднорідністю розподілу за товщиною концентрації точкових дефектів, зумовленою дифузією міжвузлового Сульфуру і повільними дифузійними вакансій, а також реакціями між ними. Еволюцію дефектів описано системою неоднорідних дифузійних рівнянь. З експерименту одержано параметри процесу еволюції точкових дефектів під час вакуумного відпалу.

10. У рамках моделі вдалося відділити внески в питомий опір полікристалічних плівок p-PbTe власного об'ємного розсіювання від зерномежового, а монокристалічних – від поверхневого. Показано, що розмірні ефекти в монокристалічних плівках n-PbTe, вирощених на слюдяних підкладках, пов'язані з розподілами як донорних станів, так і центрів розсіювання вільних носіїв заряду. Температурна залежність амплітуди розподілу центрів розсіювання вказує на поверхневе або дислокаційне розсіювання у приповерхневому шарі та на фонне в об'ємі.

11. Проведено моделювання методом клітковивих автоматів накопичення малорухомих реагентів при їх некорельованій генерації, контрольованого захопленням на центри зародження кластерів. Показано, що при високих температурах флуктуації у просторовому розподілі центрів захоплення можуть, при певних співвідношеннях кінетичних параметрів, призвести до локальної просторової неоднорідності розподілу адатомів і їх малих кластерів. Змодельовано ріст плоского епітаксійного острівця моноатомної речовини, встановлено, що він має аморфно-фрактальну примежеву смугу, яка, під час переміщення межі, кристалізується. Розмірність межі 1,16 є близькою до розмірності регулярного фрактала – кривої Коха $\ln 5 / \ln 4$.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Запропонована низка нових моделей хемічної і дифузійної кінетики процесу еволюції

підсистеми дефектів і підтверджено їх застосування під час опису експериментальних електрофізичних властивостей тонких плівок сполук IV-VI.

2. Розроблений новий спосіб відбору модельного потенціалу міжатомної взаємодії за запропонованим безрозмірним параметром, що містить експериментально визначені міжатомну відстань, енергію ґратки, модуль всебічного стискування. Методом молекулярної динаміки виявлено, що структури малих кластерів, утворених одно- і двозарядними катйонами з однозарядними аніонами ϵ , відповідно, типу NaCl і BaF₂.

3. Використано параметри зонної теорії для визначення сталих квазіхімічної рівноваги у розрахунках концентрації власних атомних дефектів епітаксійних плівок PbSe, PbTe, Pb_{1-x}Sn_xTe під час парофазної епітаксії.

4. Вперше показано на можливість квазіхімічного розрахунку рівноваги власних дефектів для визначення зарядового стану, розмірності кластера легуючої домішки та сталих вкорінення на прикладі PbTe<In> і PbTe<Ga>.

5. Ідентифіковано розсіювання на йонізованих дефектах та акустичних фононах α -опроміненних монокристалічних плівок n-PbSe. У рамках моделі захоплення рухливих міжвузловинних атомів на ненасичуваних пастках розкриті механізми потокових залежностей концентрацій і рухливостей вільних носіїв заряду в опроміненні полікристалічних плівках р-PbSe.

6. Вперше розраховано характерний час та енергія активації процесів міграції власних нерівновагових точкових дефектів під час відпалу на повітрі полікристалічних плівок n-PbTe і пояснено утворення р-n-структури в ізотермічно відпалених у вакуумі тонких плівках р-PbS неоднорідністю розподілу за товщиною концентрації точкових дефектів зумовленою дифузією міжвузловинного Сульфуру і повільними дифузійними вакансіями, а також реакціями між ними.

7. Для опису розмірного ефекту в тонких моно- і полікристалічних напівпровідникових плівках запропоновано модель кристаліту з розподіленими електрофізичними параметрами.

Практичне значення отриманих результатів

Експериментально отримані та теоретично обґрунтовані результати та виявлені ефекти, спричинені дією радіаційного опромінення та термічного впливу в вакуумі та середовищі кисню дають підстави стверджувати про перспективність застосування джерел α -випромінювання і технологій відпалу для цілеспрямованої модифікації монокристалічних та полікристалічних плівок і поверхневих шарів власних і легованих вузькозонних напівпровідникових сполук IV-VI. На основі цих результатів:

1. Оптимізовано способи вирощування з парової фази плівок халькогенідів Pb та Sn для одержання плівок n- і р-типу провідності.

2. Визначено умови технологічного процесу створення р-n-переходів у плівках халькогенідів Pb та Sn під час вирощування з парової фази методом гарячої стінки з наступним відпалом у вакуумі та середовищі кисню, а також з використанням опромінення α -частинками.

3. Запропоновано спосіб модифікації приповерхневого шару плівок халькогенідів Pb за допомогою вакуумного відпалу.

4. Розроблено способи легування плівок PbTe з високою анізотропією електрофізичних параметрів і низькою концентрацією носіїв струму.

5. Визначено розподіл радіаційних дефектів у плівках при опроміненні ізотропним потоком α -частинок, а також розроблено способи створення різких р-n-переходів (патент України).

Література

1. **Сизов Ф.Ф.** Твердые растворы халькогенидов свинца и олова и фотоприемники на их основе / Ф.Ф. Сизов // Зарубежная электронная техника. – 1977. – Т. 24. – С. 31–48.
2. **Добровольський В.Н.** Перенос електронів і дірок у поверхні напівпровідників / В.Н. Добровольський, В.Г. Литовченко. – Київ: Наукова думка, 1985. – 192 с.
3. **Шперун В.М.** Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів / В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 300 с.
4. **Рогачова Е.И.** Температурные и концентрационные зависимости подвижности носителей заряда в твердых растворах PbTe – MnTe / Е.И. Рогачова, И.М. Кривулькин // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, № 9. – С. 1040–1044.
5. **Заячук Д.М.** Власні дефекти та електричні процеси в A^{IV}B^{VI} / Д.М. Заячук, В.А. Шендеровський // Український фізичний журнал. – 1991. – Т. 36, № 11. – С. 1692–1713.
6. **Равич Ю.Н.** Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. / Ю.Н. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова. – Москва: Наука, 1968. – 383 с.
7. **Тележкин В.А.** Теория радиационных дефектов в полупроводниках / В.А. Тележкин. – Київ: Наукова думка, 1988. – 132 с.

8. **Ормонт Б.Ф.** Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. – Москва: Наука, 1982. – 528 с.
9. **Структура и свойства соединений $A^{IV}B^{VI}$** под ред. Ковалева А.Н. – Москва: Металлургия. – 1990. – 144 с.
10. Фреик Д.М. Зарядовое состояние собственных атомных дефектов в пленках селенида свинца / Д.М. Фреик, **Я.П. Салий**, В.В. Прокопів // Журнал технической физики. – 1994. – Т. 64, № 11. – С. 197–200.
11. Фреик Д.М. Моделирование и идентификация атомных дефектов в слоях $A^{IV}B^{VI}$ при α -облучении / Д.М. Фреик, **Я.П. Салий**, И.Й. Перкатюк, Г.Д. Матеїк, И.М. Лищинский, В.Н. Купчак // Кристаллография. – 1995. – Т. 40, № 5. – С. 913–915.
12. Фреїк Д.М. Генераційно-рекомбінаційний механізм утворення і зарядовий стан радіаційних дефектів у шарах PbSe / Д.М. Фреїк, О.М. Возняк, **Я.П. Салій**, Г.Д. Матеїк, М.А. Лоп'янок, І.М. Ліщинський // Украинский физический журнал. – 1995. – Т. 40, № 8. – С. 874–875.
13. Фреїк Д.М. Моделювання атомних дефектів у ГЦК-кристалах $A^{IV}B^{VI}$ / Д.М. Фреїк, **Я.П. Салій**, І.Й. Перкатюк, Г.Д. Матеїк, І.М. Ліщинський // Украинский физический журнал. – 1995. – Т. 40, № 9. – С. 951–953.
14. Фреик Д.М. Зарядовое состояние собственных атомных дефектов и термодинамический p-n переход в пленках селенида свинца / Д.М. Фреик, В.В.Прокопів, **Я.П. Салий**, Г.Д. Матеїк, И.М. Лищинский, А.М. Добровольская // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32, № 5. – С. 546–550.
15. Фреик Д.М. Свойства тонких пленок PbTe и квазихимическое моделирование их парофазной эпитаксии / Д.М. Фреик, **Я.П. Салий**, И.М. Лищинский // Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71, № 12. – С. 2135–2137.
16. **Салій Я.П.** Рівноважні концентрації точкових дефектів в плівках PbSe / Я.П. Салій // Український фізичний журнал. – 1998. – Т. 43, № 8. – С. 968–971.
17. Фреїк Д.М. Розмірний ефект у температурній залежності електричного опору тонких полікристалічних плівок Ct і Cu / Д.М. Фреїк, **Я.П. Салій**, М.В. Калинюк // Український фізичний журнал. – 2000. – Т. 45, № 11. – С. 1375–1377.
18. **Салій Я.П.** Рівноважні концентрації рівнів дефектів в плівках $Pb_{1-x}Sn_xTe$ / Я.П. Салій // Український фізичний журнал. – 2000. – Т. 45, № 2. – С. 203–206.
19. **Салій Я.П.** Свойства пленок PbTe, легированных индием, и квазихимическое моделирование их эпитаксии / Я.П. Салий // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74, №6. – С. 1060–1063.
20. **Салій Я.П.** Температурные зависимости электрических свойств монокристаллических пленок p-PbSe при облучении α -частицами / Я.П. Салий, Р.Я. Салий // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, № 6. – С. 667–669.
21. **Салій Я.П.** Міжатомна взаємодія у кристалах халькогенідів свинцю і олова із структурою типу NaCl / Я.П. Салій // Український фізичний журнал. – 2001. – Т. 46, № 10. – С. 1070–1072.
22. Коцюбинский В.О. Кинетика відпалу радіаційних дефектів в епітаксійних плівках залізо-ітрієвого гранату / В.О. Коцюбинский, В.В. Немошкаленко, Б.К. Остафійчук, **Я.П. Салій**, В.Д. Федорів, П.І. Юришин // Металлофизика. Новейшие технологии. – 2001. – Т. 23, № 11. – С. 1449–1454.
23. **Салій Я.П.** Кінетика ізотермічного відпалу на повітрі власних нерівноважних точкових дефектів в епітаксійних полікристалічних плівках телуриду свинцю n-типу / Я.П. Салій // Український фізичний журнал. – 2002. – Т. 47, № 9. – С. 852–854.
24. **Салій Я.П.** Механизм кинетики электрофизических свойств поликристаллических пленок p-PbSe при облучении α -частицами / Я.П. Салий // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, № 2. – С. 177–179.
25. **Салій Я.П.** Свойства монокристаллов PbTe, легированных галлием, и квазихимическое моделирование их выращивания / Я.П. Салий // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80, № 2. – С. 368–370.
26. **Салій Я.П.** Профіль концентрації точкових дефектів в тонких плівках PbS при ізотермічному відпалі / Я.П. Салій // Український фізичний журнал. – 2007. – Т. 52, № 9. – С. 861–863.
27. **Салій Я.П.** Утворення і активація дефектів в плівках $A^{IV}B^{VI}$ у процесі напилення / Я.П. Салій, І.М. Фреїк, В.В. Прокопів // Фізика напівпровідників, квантова електроніка і оптоелектроніка. – 2008. – Т. 11, № 3. – С. 307–310.
28. Бабушак Г.Я. Фізичні процеси та технологічні режими формування міжелементної ізоляції на напівпровідниках АЗВ5 та А4В6 методом поліенергетичної йонної імплантації / Г.Я. Бабушак, В.В. Борик, Б.С. Дзундза, Л.Й. Межиловська, Л.І. Никируй, В.В. Прокопів, **Я.П. Салій** // Пріоритети наукової співпраці ДФФД і БРФФД. Матеріали спільних конкурсних проектів Державного фонду фундаментальних досліджень і Білоруського республіканського фонду фундаментальних досліджень (“ДФФД – БРФФД – 2005”). – Київ: ДІА. – 2007. – С. 260–273.
29. **Saliy Y.P.** Formation and self-compensation of defects in the process of doping of PbTe thin films by In during their growth from vapour phase / Y.P. Saliy, I.M. Lishchynsky, M.O. Galuschak, G.D. Mateik //

- Фізика і хімія твердих тіл. Вісник Івано-Франківського крайового відділення УФТ та Прикарпатського університету ім. В. Стефаника. – 1998. – № 6. – С. 80–86.
30. **Салій Я.П.** Зарядовий стан і розмірність кластера In в PbTe / Я.П. Салій // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. Хімія. – 1999. – Т. 2. – С. 62–66.
 31. Остафійчук Б.К. Радіаційні точкові дефекти в епітаксійних шарах SnTe / Б.К. Остафійчук, **Я.П. Салій**, В.М. Чобанюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2000. – Т. 1, № 1. – С. 71–76.
 32. Фреїк Д.М. Зонна структура і механізм розсіювання носіїв струму в n-PbTe при 4.2K / Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, **Я.П. Салій** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2000. – Т. 1, № 1. – С. 95–100.
 33. **Салій Я.П.** Побудова довірчої області нелінійної за параметрами залежності / Я.П. Салій // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2000. – Т. 1. – С. 109–113.
 34. **Салій Я.П.** Розмірні ефекти в полікристалічних плівках PbTe / Я.П. Салій, П.І. Мельник, О.Я. Довгий, В.М. Калинюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 1. – С. 161–163.
 35. Фреїк Д.М. Ефективні і локальні значення електричних параметрів у полікристалічних плівках телуриду свинцю / Д.М. Фреїк, **Я.П. Салій**, О.Я. Довгий, М.О. Галушак, І.В. Калитчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 4. – С. 711–718.
 36. **Салій Я.П.** Параметри процесу міграції точкових дефектів в епітаксійних плівках n-PbTe / Я.П. Салій, І.М. Ліщинський, І.Й. Перкатюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 2. – С. 309–312.
 37. **Салій Я.П.** Ефекти просторових кореляцій у процесах контрольованого захоплення на пастки / Я.П. Салій, Р.Я. Салій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 4. – С. 653–655.
 38. **Салій Я.П.** Моделювання адсорбційного росту епітаксійного острівця / Я.П. Салій, Р.Я. Салій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 3. – С. 485–487.
 39. **Салій Я.П.** Електротехнічна модель електропровідності тонких полікристалічних плівок PbTe / Я.П. Салій, І.М. Фреїк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 1. – С. 94–95.
 40. **Салій Я.П.** Комп'ютерне моделювання іонних кластерів із дефектами / Я.П. Салій, І.М. Фреїк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 6, № 3. – С. 428–434.
 41. Фреїк Д.М. Моделі процесів відпалу у полікристалічних плівках телуриду свинцю / Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, **Я.П. Салій** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 1. – С. 45–49.
 42. **Салій Я.П.** Розподіл енергетичних витрат α -частинок в $A^{IV}B^{VI}$ / Я.П. Салій, І.М. Фреїк, І.Й. Перкатюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 2. – С. 253–255.
 43. **Салій Я.П.** Власні радіаційні дефекти та електричні властивості плівок $A^{IV}B^{VI}$ / Я.П. Салій, Л.Й. Межиловська, В.М. Чобанюк, І.М. Фреїк // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. 2007. – Т. 3. – С. 72–75.
 44. **Салій Я.П.** Комп'ютерне моделювання утворення і дифузії дефектів / Я.П. Салій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 2. – С. 235–239.
 45. **Салій Я.П.** Деформаційні ефекти в кристалах зі структурою флюорита під час стискання / Я.П. Салій, І.М. Фреїк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 341–343.
 46. **Saliy Ya.P.** Distribution of radiation defects on thickness of IV-VI thin films at α -irradiation / Ya.P. Saliy, W. Wojcik, N.Ya. Stefaniv // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 889–892.
 47. Фреїк Д.М. Вплив власних атомних дефектів на параметри ґратки ГЦК-кристалів $A^{IV}B^{VI}$ / Д.М. Фреїк, **Я.П. Салій**, С.Д. Кирста // Вісник Прикарпатського університету. – 1995. – Т. 1. – С. 79–94.
 48. **Салій Я.П.** Кристалітна модель електропровідності тонких плівок PbTe / Я.П. Салій // Вісник Прикарпатського університету. – 2001. – Т. 2. – С. 91–95.
 49. **Пат. 52322** А Україна, H01L2/00. Спосіб отримання р-n-p структури / Я.П. Салій, В.М. Кланічка; Прикарпатський університет імені Василя Стефаника. – № 2002042841; заявл. 09.04.02; опубл. 16.12.2002, Бюл. №12.
 50. Фреїк Д.М. Механізм утворення і зарядовий стан дефектів у епітаксійних шарах телуриду олова / Д.М. Фреїк, А.І. Остапчук, **Я.П. Салій**, Г.Д. Матеїк, Р.І. Запихляк // V Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 1995. – С. 130.
 51. Фреїк Д.М. Розрахунок рівноважних концентрацій точкових дефектів у твердих розчинах $PbxSn_{1-x}Te$ / Д.М. Фреїк, **Я.П. Салій**, Т.І. Озарко, В.Д. Іванішак, Р.Ф. Дуткевич // V Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 1995. – С. 131.
 52. **Салій Я.П.** Моделювання і ідентифікація точкових дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$ структурного типу NaCl / Я.П. Салій, О.М. Возняк, І.Й. Перкатюк, М.А. Лоп'янко, І.М. Ліщинський // V Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок.: тези доп. – Івано-Франківськ, 1995. – С. 160.
 53. **Салій Я.П.** Розрахунок впливу параметрів відпалу на зміну концентрації точкових дефектів у з'єднаннях $A^{IV}B^{VI}$ / Я.П. Салій, В.М. Кланічка, Р.І. Собкович, Р.Ф. Федорак, В.А. Шепетюк // V Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 1995. – С. 161.

54. **Салій Я.П.** Константи рівноваги квазіхімічних реакцій процесу вирощування з парової фази халькогенідів свинцю і олова / Я.П. Салій // VI Міжнародна конференція “Фізика і технологія тонких плівок.”: тез. доп. – Івано-Франківськ, 1997. – С. 12.
55. **Салій Я.П.** Моделювання ізохронного відпалу тонких плівок халькогенідів свинцю / Я.П. Салій, Р.І. Собкович, В.М. Чобанюк, І.Й. Перкатюк, Л.В. Тітова // VI Міжнародна конференція “Фізика і технологія тонких плівок.”: тез. доп. – Івано-Франківськ, 1997. – С. 81.
56. Фреїк Д.М. Зарядовий стан і розмірність легуючого кластеру домішки індію в телуриді свинцю / Д.М. Фреїк, **Я.П. Салій**, І.М. Ліщинський, Г.Д. Матеїк, А.Л. Семенген // VI Міжнародна конференція “Фізика і технологія тонких плівок.”: тез. доп. – Івано-Франківськ, 1997. – С. 82.
57. **Салій Я.П.** Радіаційні дефекти в телуриді свинцю / Я.П. Салій // VII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 1995. – С. 106.
58. **Салій Я.П.** Електропровідність і коефіцієнт Холла тонких монокристалічних плівок PbTe / Я.П. Салій, Д.М. Фреїк, В.М. Калинюк, О.Я. Довгий // Матеріали II міжнародного Смакулового симпозіуму Фундаментальні і прикладні проблеми сучасної фізики”: тез. доп. – Тернопіль, 2000. – С. 183–184.
59. **Салій Я.П.** Кристалітна модель електропровідності тонких плівок PbTe / Я.П. Салій // VIII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2001. – С. 107.
60. **Салій Я.П.,** Салій Р.Я. Довірчі області нелінійних за параметрами технологічних залежностей вирощування плівок селеніду свинцю / Я.П. Салій, Р.Я. Салій // VIII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок.: тез. доп. – Івано-Франківськ. – 2001. – С. 129.
61. **Салій Я.П.** Тип зв'язку у сполуках AIVBVI / Я.П. Салій // II Міжнародна конференція “Фізика неупорядкованих систем.” 14-16 жовтня, 2003 р.: тез. доп. – Львів, 2003. – С. 43–44.
62. **Салій Я.П.** Міжатомна взаємодія у сполуках AIVBVI / Я.П. Салій // IX Міжнародна конференція “Фізика і технології тонких плівок.” 19-24 травня, 2003 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2003. – С. 112–114.
63. **Салій Я.П.** Розрахунок за кінетичною теорією профілю деформації за кривою дифракційного відбивання / Я.П. Салій // IX Міжнародна конференція “Фізика і технології тонких плівок.” 19-24 травня, 2003 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2003. – С. 114–115.
64. **Салій Я.П.** Моделювання клітинковим автоматом росту епітаксійного острівця / Я.П. Салій, Д.М. Фреїк // Нанорозмірні системи: електронна, атомна будова і властивості, 12-14 жовтня 2004 р.: тез. доп. – Київ, 2004. – С. 149.
65. **Салій Я.П.** Комп'ютерне моделювання іонних кластерів і дефектів в них / Я.П. Салій, І.М. Фреїк // Матеріали Ювілейної X Міжнародної конференції “Фізика і технології тонких плівок.” 16-21 травня 2005 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2005. – С. 143.
66. **Салій Я.П.** Концентрація точкових дефектів в плівках селеніду свинцю / Я.П. Салій // Матеріали Ювілейної X Міжнародної конференції “Фізика і технології тонких плівок.” 16-21 травня 2005 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2005. – С. 356.
67. **Салій Я.П.,** Прокопів В.В., Фреїк І.М. Утворення і стабілізація дефектної підсистеми при вирощуванні плівок AIVBVI / Я.П. Салій, В.В. Прокопів, І.М. Фреїк // Матеріали XI Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем.” 7-12 травня 2007 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2007. – С. 141.
68. **Салій Я.П.** Моделювання методом Монте - Карло рівноважного стану при синтезі бінарної сполуки / Я.П. Салій, І.М. Фреїк, В.В. Прокопів // Матеріали XI Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем.” 7-12 травня 2007 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2007. – С.246.
69. **Салій Я.П.** Розподіл власних дефектів в монокристалічних епітаксійних плівках PbTe / Я.П. Салій, В.В. Прокопів // Матеріали XII Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем.” 18-23 травня 2009 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2009. – С. 91–92.
70. **Салій Я.П.** Комп'ютерне дослідження деформації і руйнування кристалів із структурою флюориту при стискуванні / Я.П. Салій, І.М. Фреїк // Матеріали XII Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем.” 18-23 травня 2009 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2009. – С.442.
71. **Saliy Ya.P.** Distribution of concentration, mobility of free charge carriers and own defects in monocrystal epitaxial films PbTe / Ya.P. Saliy, N.Ya. Stefaniv // Electronic processes in organic and inorganic materials. 8-th international conference, May 17 – 22, 2010.: abstrats. — “Synyogora residence” Ivano-Franrivs'k region, Ukraine, 2010. – P. 104–105.
72. Zukowski P. Distribution of radiation defects on thickness of IV-VI thin films at a-radiation / P. Zukowski, D.M. Freik, **Ya.P. Saliy**, N.Ya. Stefaniv, L.Y. Mezhylovska // Ion implantation and other applications of ions and electrons. Ion 2010 VIII-th international conference, 2010.: abstrats. – Kazimierz Dolny, Poland, 2010. – P. 127.

73. Wojcik V. Calculation of concentration and mobility of free charge carriers and own defects in monocrystal epitaxial films PbTe at α -irradiation / V. Wojcik, **Ya.P. Saliy**, P. Zukowski, D.M. Freik // Ion implantation and other applications of ions and electrons. Ion 2010 VI-th international conference, 2010.: abstrats. – Razimierz Dolny, Poland, 2010. – P. 161.
74. **Салій Я.П.** Формування підсистеми точкових дефектів у плівках сполук IV-VI / Я.П. Салій // Чотирнадцята відкрита науково-технічна конференція Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету "Львівська політехніка" з проблем електроніки 5-7 квітня 2011 р.: тез. доп. – Львів, 2011. – С. 58.
75. **Saliy Ya.P.** Formation of defects subsystem of films on the basis of IV-VI compounds / Ya.P. Saliy / Матеріали XIII Міжнародної конференції "Фізика і технологія тонких плівок та наносистем." 16-21 травня 2011 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2011. – С. 51.
76. **Saliy Ya.P.** Diffusion instability of homogeneous distribution of lead in lead tin teluride / Ya.P. Saliy, N.Ya. Stefaniv / Матеріали XIII Міжнародної конференції "Фізика і технологія тонких плівок та наносистем." 16-21 травня 2011 р.: тез. доп. – Івано-Франківськ, 2011. – С. 193.

Салій Я.П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 541.136

І.М. Гасюк

Синтез та фізико-хімічні властивості катодних матеріалів літійових джерел струму на основі складних ферумвмісних оксидів

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

У роботі здійснене комплексне дослідження фізико-хімічних характеристик катодних матеріалів літійових джерел струму на основі складних ферумвмісних оксидів. Вперше реалізовано системи експериментальних джерел струму з катодами на основі ферумвмісних шпінелей, модифікованих ізо- та гетеровалентними йонами.

Показано, що високі інтеркаляційні Li^+ параметри шпінелевмісних катодів ЛДС забезпечуються за рахунок існування у катоді просторово розділених об'ємів із різними типами провідності (йонної та електронної), формування яких забезпечується утворенням твердоколоїдної системи із досконалих зерен шпінельної матриці, що існує у розвиненій сітці меж зерен, утворень інших фаз та мезоструктурних внутрізеренних формувань, отриманих внаслідок заміщень і синтезної термообробки. Квазірівноваговими умовами синтезу забезпечується контакт об'ємів з високим значенням йонної провідності, а, отже, і електростимульована дифузія Li^+ у всьому об'ємі зерна.

Експериментально обґрунтовано кінетичну модель електрохімічної інтеркаляції літію у катодні системи. Встановлено, що блокування інтеркаляції літієм об'єму зерна шпінельної фази зумовлено невисокими значеннями коефіцієнта дифузії та його спадною залежністю від катод-анодної різниці потенціалів, а також пріоритетною перевагою першочергового заповнення літієм тетраедрично скоординованих гостьових позицій шпінелі і наступною фазовою трансформацією поверхневих ділянок інтеркаляту.

Доведено існування мезоскопічної структури в шпінельній фазі алюміній-заміщеного літій-залізного фериту, що проявляється в наявності в межах одного зерна просторово розділених об'ємів існування фериту, збагаченого або збідненого Ферумом і первнем заміщення.

Вперше показано, що формування йонно- та електронно-транспортної системи можливе в єдиному циклі керамічного синтезу матеріалу. Визначено експлуатаційні параметри лабораторних зразків ЛДС на синтезованих катодах.

Ключові слова: керамічний синтез, літійове джерело струму, катодна система, оксид, шпінель, електрохімічна інтеркаляція, питома ємність, провідність, мессбауерівська спектроскопія, електричний імпеданс.

І.М. Hasyuk

Synthesis and Physico-Chemical Properties of the Lithium Power Sources Cathode Material based on the Complex Iron-Containing Oxides

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

A comprehensive investigation of the physicochemical characteristics of the lithium power sources cathode material based on the complex iron-containing oxides is carried out in the thesis. For the first time systems of experimental current sources with cathodes based on iron-containing spinel modified by iso- and heterovalent ions have been implemented.

It is shown that high intercalation Li^+ parameters of LPS iron-containing cathodes are provided by the existence of spatially separated regions in the cathode with different types of conductivity (ionic and

electronic), forming of which is provided by the formation of hard-colloidal system from spinel matrix perfect grains, which exists in the developed grid of grains boundaries, formations of other phases and mesostructural intergrains units obtained from substitutions and synthesis treatment. Quasi-equilibrium synthesis conditions enhance the contact of high ionic conductivity areas, and hence Li^+ electrostimulated diffusion in the whole volume of grain.

Kinetic model of lithium electrochemical intercalation in the cathode system is experimentally substantiated. It was found out that blocking of lithium intercalation the grain volume of spinel phase is caused by low values of diffusion coefficient and its decreasing dependence on the cathode-anode potential difference, and the benefit of priority lithium filling of tetrahedral coordinated guest positions in spinel with the following phase transformation of the surface areas of intercalation compounds.

The existence of mesoscopic structures in spinel phase of aluminum-substituted lithium iron ferrite, which is manifested in the presence within a single grain of spatially separated regions of the ferrite existence, enriched or depleted by iron and substitution element.

For the first time it was shown that the formation of ion-and electron-transport system is possible in a single proposed cycle of the material ceramic synthesis. Operating parameters of LPS laboratory samples on synthesized cathode are defined.

Key words: ceramic synthesis, lithium power source, cathodic system, oxide, spinel, electrochemical intercalation, the specific capacitance, conductivity, Mossbauer spectroscopy, electrical impedance.

Стаття постуила до редакції 14.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

1. Удосконалення хемічних джерел струму (ХДС), а особливо електрохемічних акумуляторів, в останні роки зумовило гігантський технологічний стрибок від виробництва батарей на основі водних розчинів електролітів і аж до сучасних елементів з апротонними літій-провідними електролітами та літєвим анодом. Реалізація таких пристроїв у великих промислових масштабах зумовлена широким попитом на всі типорозміри: від зовсім мініятурних акумуляторів для живлення компонент мікроелектроніки і аж до високоємнісних батарей для транспортних засобів різного призначення. Проте виробництво таких пристроїв вимагає все нових компонент елементів, особливо для електродів літєвих джерел струму (ЛДС), вдосконалення яких здійснюється як шляхом підбору нових функціональних матеріалів, так і модифікацією та вдосконаленням існуючих і використовуваних речовин. Таким чином, науково-обґрунтований пошук нових, доступних, дешевих та екологічно-безпечних катодних матеріалів для літєвих джерел струму, що зберігають стабільну структуру протягом тривалого часу роботи пристрою і забезпечують його прийнятні експлуатаційні характеристики, є однією з основних завдань технології літєвих акумуляторів струму. Зважаючи на поширеність у Природі та високу структурну стабільність оксидів металів, застосування їх у ролі електродів літєвих первинних елементів та акумуляторів струму набуло значного поширення, особливо за використання модифікації оксидів металів літєм і реалізації нового класу катодних матеріалів – літійованих оксидів.

2. У ролі анодних підсистем все частіше здійснюються спроби використання альтернативи вуглецевим інтеркалятам, наприклад, літєвого

оксиду-титанату із шпінельною структурою, що характеризується малою (до 1%) деформацією кристалічної ґратки під час інтеркаляційного вкорінення літію. Найбільш вивченими на сьогодні катодні системи реалізуються на основі кобальтиту літію LiCoO_2 та літійованої манганової шпінелі LiMn_2O_4 . Попри високі експлуатаційно-технічні характеристики традиційний кобальтит літію LiCoO_2 залишається дорогим та високо-токсичним, а переваги простішого у виробництві та дешевшого шпінельного манганату літію нівелюються низькою стабільністю структури: втрата ємності під час циклюванню елемента струму зумовлена протіканням бічних реакцій, причиною яких є як трансформація структури внаслідок зміни зарядового стану йонів Mn, так і розчинення матеріалу катоду в електроліті, що сильно залежить від природи і дисперсності електропровідної добавки у складі катодної речовини. Попри такі проблеми, перспективність застосування оксидних сполук шпінельного типу як інтеркаляційної матриці для йонів Li^+ вже не викликає сумніву у науковців, в той же час необхідно знайти такий матеріал, який за великих значень «гостьового» навантаження Li^+ одночасно характеризувався би стабільними значеннями розряд/зарядних характеристик за достатньо високих струмів обміну й великого числа циклів роботи елемента.

3. Літературний огляд основних наукових публікацій про сучасний стан вивчення фізико-хемічних аспектів застосування оксидних сполук у ролі катодних та анодних матриць літєвих джерел струму дозволив визначити основний понятійний апарат досліджень фізико-хемічних властивостей електродних матеріалів, акцентувати увагу на проблемах вибору електродно-активних речовин з оптимальними технологічними та експлуатаційними характеристиками, наголосити

на тому, що за своїми інтеркаляційними властивостями складні оксидні системи не поступаються більш дорогим, інколи токсичним та технологічно невідповідним стопам, інтерметалідам, сполукам вкорінення.

4. Окрема увага зосереджена на розгляді електродних властивостей складних оксидів зі структурою шпінелі. Розгорнута система незаповнених кристалографічних позицій цієї структури розглядається як тривимірна сітка каналів для інтеркаляційного вкорінення Li^+ , а практично необмежені можливості ізо- та гетеровалентних заміщень йонів металів у катйонній підґратці дають змогу організувати систему з необхідним електродним потенціалом відносно $\text{Li}^\circ/\text{Li}^+$ та, керуючи умовами синтезу, досягнути необхідних електронно- та йонно-транспортних характеристик за рахунок трансформації кристалічної, зонної структури та морфології матеріалу.

5. Велика кількість робіт, присвячених вивченню катодних характеристик літій-манганової шпінелі, зумовлена можливістю заміни такими системами поширеного у виробництві ЛДС дорогого і токсичного кобальтиту літію. В основному в цих роботах здійснено спроби позбутися негативних впливів Ян-Теллерівських збурень у структурі Li-Mn-шпінелі та досягти, з одного боку, зростання експлуатаційних характеристик до рівня теоретично розрахованих, а з другого – стабілізувати розрядний потенціал і підвищити циклічність роботи джерела. З точки зору концепції електронної стабілізації ефекти ізо- та гетеровалентного заміщення у літій-манганової шпінелі можна пояснити з наступних позицій. У високодефектній $\lambda\text{-MnO}_2$ зі структурою нормальної шпінелі $[\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4]$ катіони Mn^{4+} скоординовані октаедричними полем лігандів. Зона провідності включає три вироджені t_{2g} -орбіталі, кожна з яких заповнена одним незв'язуючим d-електроном, що робить цю шпінельну структуру оптимально електронно стабілізованою. При заповненні 8a-вакансій до ступеня «гостьового» навантаження літієм $x = 1$ на формульну одиницю шпінелі можливе Ян-Теллерівське збурення і незворотна трансформація структури із пониженням симетрії. Обернена шпінель передбачає існування мангану в тетрапозиціях, а інтеркаляція здійснюється при заповненні вищих електронних рівнів матриці, тому циклювання оберненої шпінельної структури з високим вмістом катйонів Mn^{3+} також супроводжуватиметься фазовим переходом. У проміжному типі шпінелі йони Mn^{3+} і Mn^{4+} неупорядковані за тетраедричними 8a- та октаедричними 16c-позиціями, процес інтеркаляції із лінеаризованою формою розрядної кривої може здійснюватись завдяки статистичному розподілу катйонів. Таким чином, ефекти лінеаризації спостерігаються для матеріалу з дефектною структурою оберненої шпінелі, в якій концентрація Mn^{4+} є максимальною. Аналогічні дослідження

для складних літійованих ферумвмісних оксидних шпінелей носять тільки фрагментарний апріорний характер.

В той же час, ферумвмісні шпінельні оксиди та тверді колоїди на їх основі, незважаючи на суттєво нижчий потенціал відносно $\text{Li}^\circ/\text{Li}^+$, за решту експлуатаційними характеристиками фактично не поступаються, а інколи і перевищують Li-Mn-шпінель. Незначна кількість робіт за темою дослідження електродних параметрів та механізмів інтеркаляції-деінтеркаляції літію у складні ферумвмісні оксиди, а також їх дешевизна, практично абсолютна нетоксичність, доступність сировинної бази та апробована гнучка технологія керамічної синтези дозволяють розглядати ці матеріали як об'єкти системного вивчення їх фізико-хімічних властивостей та механізмів поведінки у ролі первнів електрохімічних літєвих пристроїв.

6. Крім того, формування катодних підсистем електрохімічних пристроїв передбачає низку технологічних операцій, серед яких на особливу увагу заслуговує організація матрично-транспортної системи, різні компоненти якої покликані забезпечити як високу здатність накопичувати електрохімічно-інтеркальований літій, так і здійснювати ефективне транспортування електронів провідності до місця електрохімічної реакції. Розв'язання цієї проблеми у сучасних дослідженнях вбачається двома способами. Згідно з апробованою технологією, у ролі інтеркаляційної матриці – «господаря» використовується високодисперсний низькопровідний матеріал із шаруватою або каналною структурою, змішаний із високопровідним електронно-транспортним агентом та мінімальною кількістю зв'язуючої речовини. Це призводить до зменшення питомих експлуатаційних характеристик та ускладнення процесу виготовлення катодів. Другий, більш революційний шлях, передбачає організацію твердої провідно-матричної колоїдної системи в одному технологічному циклі, при цьому різні структурні фрагменти такої системи виконують ту чи іншу роль у електрохімічному пристрої. Чутливість фазового складу, параметрів кристалічної структури, морфології, а отже і властивостей складних оксидів зі структурою шпінелі до вмісту первнів та умов твердофазної синтези можуть дозволити підібрати найоптимальніші умови для формування активних речовин електродів електрохімічної системи літєвого джерела струму.

7. Ізоморфність структури із літій-мангановою шпінеллю (Li – Mn – шпінель), доступність і дешевизна сировини, висока екологічність компонент та апробованість керамічного способу синтезу дозволили запропонувати для використання у ролі інтеркаляційних матриць ЛДС шпінельних ферумвмісних оксидів. Тому, актуальним виявилось завдання дослідження зв'язку фізико-хімічних характеристик модифікаційних фаз літій-

ферумної шпінелі та електрохімічних параметрів катодів ЛДС, побудованої на її основі, що і стало причиною вибору теми дослідження.

8. Об'єктом дослідження були ферумвмісні шпінельні оксиди, що отримані шляхом модифікації магнетиту та літійового фериту як катодні інтеркаляційні матриці літійових джерел струму, а також твердоколоїдні системи із шпінельними складними оксидами у ролі катодноактивних підсистем.

9. Предметом дослідження була структура, фізико-хімічні властивості чистих ферумвмісних шпінельних оксидів, фазовий склад, морфологія і електричні властивості твердих колоїдних оксидних композитів з парціальним вмістом шпінельних фаз, а також електрохімічні характеристики літійових джерел струму з катодами на їх основі.

10. Мета дослідження полягала у тому, щоби знайти залежність кристалохімічних та морфологічних характеристик і електрофізичних властивостей катодних матеріалів літійових джерел струму на основі літійованих ферумвмісних оксидів зі шпінельною структурою від їх модифікації шляхом катйонних ізо- та гетеровалентних заміщень та вибору термочасових режимів керамічної синтези.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати такі конкретні наукові завдання:

1. Дослідити механізми електрохімічної інтеркаляції літію у структуру магнетиту та виявити основні кінетичні характеристики дифузії Літію в об'єм зерен шпінельної структури.
2. Виявити та оптимізувати технологічні умови синтези та отримати системи однофазних літійованих ферумвмісних шпінелей та синтезно-сформованих багатофазних твердих колоїдів на їх основі, вплив заміщення катйонів та термодинамічної рівноваговості умов синтези на фазовий склад, кристалічну структуру та морфологію отриманих систем.
3. Установити закономірності впливу заміщення йонами Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} на трансформацію фазового складу літійового фериту $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, структурної будови зерен і міжзеренних об'ємів зразків.
4. Знайти концентраційну залежність електрофізичних властивостей ферумвмісних складних оксидних систем, отриманих у різних температурних умовах завершального етапу синтези.
5. Виявити причинно-наслідковий зв'язок провідності, діелектричної проникності з фазовим складом, морфологією і структурою матеріалу у широкому температурному і частотному діапазонах дослідження електрофізичних параметрів.
6. Розкрити механізми літійової інтеркаляції-деінтеркаляції та процеси перенесення заряду в електрохімічних чарунках на основі розроблених систем, визначити кінетичні

коефіцієнти процесу струмотворчого вкорінення літію у структуру шпінелі, встановити роль додаткових фаз колоїдних утворень у процесах перенесення заряду та ізофазного інтеркалювання літієм.

7. Дослідити можливості та перспективи використання чистих високодефектних шпінелей та шпінелевмісних багатофазних комплексів на основі ферумвмісних літійованих оксидів для створення як первинних ЛДС, так і літійованих акумуляторів.

I. Технологія синтези та методи дослідження

1.1. Технологія синтези складних ферумвмісних літійованих оксидів із шпінельною фазою.

1. Твердофазна керамічна синтеза складних ферумвмісних шпінелей здійснюється відповідно до дифузійних законів, що передбачають виконання квадратично-часової залежності кількості утвореної речовини. Таким чином, короткотривалі процеси синтези із швидким охолодженням (гартуванням) від температури спікання передбачають заморожування термодинамічно нерівновагового стану, який відбивається на термочасовій кривій утворення шпінелі, а, отже, і фіксацію визначеного співвідношення вихідних компонент, проміжних продуктів твердофазної реакції, термодинамічно рівновагового кінцевого продукту та продуктів його розпаду, які в комплексі утворюють складну твердоколоїдну систему, кожен із елементів якої має певні електричні та транспортні (відносно Li^+) характеристики. Разом із катйонними заміщеннями такий спосіб формування катодної системи дає змогу в одному технологічному циклі отримати складну одно- чи багатофазну систему для використання її у ролі катодноактивного матеріалу без застосування додаткових струмопровідних чи зв'язуючих інгредієнтів. Крім того, значною перевагою керамічної синтези, у порівнянні, наприклад, із хемічним осадженням чи золь-гель методом, є утворення частинок мікрометричних розмірів із низькорозвинutoю поверхнею, що приводить в цілому до стабілізації структури, її нижчої хемічної активності у апротонному електроліті та зменшенні впливу синтезних гідроксильних груп і літійових пасиваційних шарів на поверхні мікрокристалів. У результаті експериментально підібраних у роботі режимів твердофазної синтези складних ферумвмісних оксидів дозволили отримати широкий спектр речовин із необхідними електрохімічними параметрами.

У роботі досліджувались зразки кристалічного магнетиту, вихідної та катйон-заміщеної Li-Fe-оксидної шпінелі, а також багатофазних систем складних ферумвмісних оксидів, отриманих за стандартною керамічною технологією із порошків

Ферум (III) оксиду, оксиду металу заміщення ($Me \equiv Mg, Zn, Al, Ti$) та гідрооксиду літію. Наважки прекурсорів у вихідному співвідношенні первнів згідно хемічних формул з очікуваною нестехіометрією $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Me_yO_4$ розмішувались і подрібнювались у кульовому млинку з додаванням дистильованої води до отримання гідрозолу, після чого воду випаровували, суміш брикетували і після просушування на повітрі за 393 К піддавали 5-ти годинному попередньому відпалу за температури 1173 К. Охолоджені разом з пічкою брикети ретельно розтиралися у ступці до отримання високодисперсного порошку і разом з пластифікатором (10% водний розчин полівінілового спирту) одержана пульпа протиралася через калібрувальну сітку з розміром отворів $0,6 \times 0,6$ мм для гомогенізації. У результаті був одержаний преспорошок із середнім розміром частинок $\sim 0,1-0,2$ мкм. З отриманої маси пресувалися циліндричні таблетки діаметром 17 мм і висотою 4 мм. Для видалення пластифікатора сформовані зразки просушувалися на повітрі за температури 393 К на протязі 8 год. Отримані таким способом вироби спікали в печі за температури 1273-1473 К (в залежності від складу) на протязі 5 год. З метою виявлення впливу швидкості охолодження на фізико-хемічні властивості керамік, зразки охолоджувалися двома способами: 1) зразки серії 1 охолоджувалися до кімнатної температури разом з пічкою (зразки негартовані, квазірівновагові); 2) зразки серії 2 охолоджувалися у воді за температури синтези (зразки гартовані).

1.2. Методи дослідження.

Для вирішення поставлених завдань використано низку взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів та методик, серед яких: X-проміневий, мессбауерівський та електроімпульсний методи дослідження, хронопотенціометрія, електрохемічні вимірювання, математична обробка результатів експерименту.

Обґрунтованість та достовірність результатів забезпечується застосуванням комплексу адекватних до поставлених завдань сучасних методів дослідження. Викладені в роботі завдання, наукові положення та висновки обґрунтовані з точки зору положень фізики твердого тіла, фізики та хемії колоїдних систем, теоретичних основ використаних методів дослідження. Достовірність запропонованих моделей підтверджується їх узгодженістю з експериментальними результатами.

Для дослідження фізико-хемічних властивостей синтезованих речовин і джерел струму на їх основі застосовано комплекс взаємодоповнюючих та контролюючих методів, зокрема:

1. X-проміневі дифрактограми отримували на дифрактометрі ДРОН-3 у геометрії Бреґґа-Брентано з використанням $CuK\alpha$ та $CrK\alpha$ – випромінювання. Реєстрація дифрактограми проводилася в автоматичному режимі на ПК з кроком $2\theta = 0,05 \dots^\circ$, час експозиції точки – 6 с. Аналітична

обробка дифрактограм здійснювалася за методом Рітвельда у програмному пакеті FullProff.

2. Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} отримували на спектрометрі MS 1104EM. Джерелом γ -квантів служив Co^{57} у матриці хрому, активність якого складала 100 мКю, діаметер активної плями 8 мм. Розділення спектрів на парціальні компоненти та визначення їх параметрів здійснювалися програмою “UnivemMS” (версія 2.07).

3. Мікроскопічні дослідження проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6490LV виробництва компанії JEOL Ltd (Японія), обладнаного енергодисперсійним спектрометром (ЕДС) INCA Energy 350 Premium з кременієвим дрейфовим детектором, спектрометром із хвильовою дисперсією INCA Wave 500 та детектором дифракції зворотно відбитих електронів HKL Channel 5 EBSD виробництва OXFORD Instruments Analytical Ltd (Великобританія). Прискорююча напруга становила 20 кВ, струм пучка 7 нА. Розрахунок концентрацій первнів за отриманими спектрами проводився методом матричних виправлень (XPP-метод, розроблений компанією OXFORD Instruments Analytical Ltd.).

4. Дослідження провідних та діелектричних параметрів зразків реалізовано за конденсаторною схемою на імпульсному спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 у діапазоні частот 0,01 Гц – 100 кГц та у температурному інтервалі 298-648 К.

5. Вимірювання інтеркаляційно-розрядних характеристик електрохемічної системи |катод| органічний електроліт |металічний літій| здійснювалося за двоелектродною схемою. Електрохемічна експериментальна чарунка збиралася у герметичному боксі з осушеним аргонним середовищем, електролітом служив 1-молярний розчин $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні. Розрядні та зарядні характеристики знімалися за допомогою спеціально сконструйованого приладу, електрохемічна інтеркаляція проводилася у гальваностатичному режимі за умов високоточного контролю густини струму.

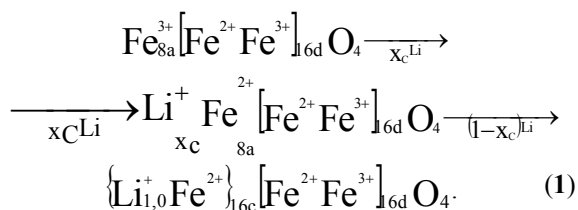
II. Результати та обговорення

2.1. Дифузія Літію у нанодисперсний магнетит.

1. У цьому розділі представлено результати дослідження електрохемічно стимульованої дифузії літію у нанодисперсний магнетит як модельну вихідну систему із шпінельною структурою та стехіометричний літійовий ферит, отриманий гетеровалентним синтезним заміщенням частини йонів Fe^{3+} на Li^+ .

2. Однофазний магнетит синтезувався хемічним осадженням із водних розчинів Ферум (III) сульфату та Ферум (III) хлориду з наступним спіканням в інертній атмосфері і характеризувався вираженою на X-проміневих дифрактограмах

досконалою кристалічною структурою, підтвердженою характерним для магнетиту мессбауерівським спектром поглинання Fe^{57} , який підтверджує існування $\sim 4\%$ частинок речовини у суперпарамагнітному стані. Виготовлені електрохімічні чарунки з катодом на основі Fe_3O_4 та літєвим анодом розряджались у гальваностатичному режимі за різних значень струму розряду. Експериментальні криві електрохімічної інтеркаляції (рис. 1), апроксимовані за структурними моделями акумулятора з урахуванням бертолітного типу перетворень, показали, що зростання струму розряду приводить до зменшення глибини проникнення електрохімічного процесу у катод, і, як наслідок, питома ємність зменшується через зниження маси ефективної робочої частини катоду, задіяної в процесі інтеркаляції. Наявність релаксаційної компоненти структурної моделі свідчить про перебіг електрохімічної релаксації паралельно з основною струмоутворюючою реакцією під час розряду чарунки. На користь такого механізму свідчать і визначені різними методами коефіцієнти електростимульованої дифузії D Літію у структуру магнетиту в процесі роботи джерела: за значень $D = (3-4) \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ швидкість перебігу струмотворчої реакції вища за швидкість міграції Літію вглиб структури магнетиту, що створює передумови для виникнення запірних шарів і зниження ємності джерела. Досягнення рівноважного стану в інтеркальованих Літєм ділянках магнетиту здійснювалося за рахунок структурних трансформацій шпінелі згідно рівняння (1) при насиченні Li^+ дозами, більшими за $x = 1$ на одну формульну одиницю шпінелі і, таким чином, виникнення у поверхневих об'ємах кристалітів блокуючої фази типу NaCl, якій не властива зворотня літєва деінтеркаляція:



Отже, створення джерела циклічного типу за (1) неможливо.

3. Формування стехіометричної системи літій-ферумної оксидної шпінелі і спроба застосування її у ролі катодної речовини ЛДС показали на можливість отримання первинного джерела струму високої питомої ємності та енергії, які для модельних зразків складають значення до 420 А·год./кг та 928 Вт·год./кг відповідно, за робочої напруги джерела $\sim 2,2$ В. Перебіг електрохімічно-стимульованих процесів визначається характером синтезу на його завершальному етапі, оскільки квазірівноваговий процес охолодження забезпечує надвпорядкування у октапідградці

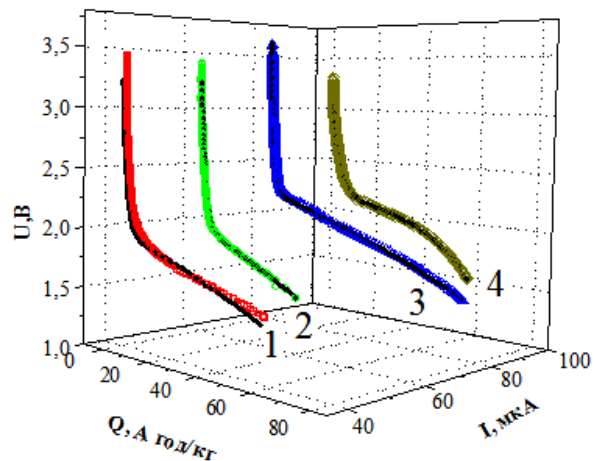


Рис. 1. Гальваностатичні інтеркаляційні криві магнетиту за різних значень струму розряду: 1, 2, 3, 4 – струми розряду.

шпінелі із визначеним чергуванням катіонів Li^+ та Fe^{2+} у кристалографічному напрямі [110]. Доведено, що у струмоутворюючих процесах на катодах електрохімічних чарунок беруть участь як процеси перенесення електронів завдяки перкаляції електронів між йонами змінної валентності, так і механізми перенесення заряду-маси за рахунок електростимульованої дифузії Li^+ .

4. Аналіза мессбауерівських спектрів поглинання Fe^{57} від речовини катоду до і після інтеркаляції (рис. 2) та спостережуване зростання числа нееквівалентних положень октакоординованих йонів Феруму у процесі насичення Li^+ підтверджує висновок про те, що вкорінення йонів Li^+ здійснюється у тетраедрично скоординовані незаповнені позиції з наступним витісненням йонів Феруму в октапідградку та формування у граничному випадку (доза інтеркаляції $x \geq 1$, аж до $x \approx 3$ на формульну одиницю шпінелі) стабільної кубічної фази типу NaCl. При цьому практично незмінним (1,6-2,0%) залишається парціальний вміст компоненти спектру від низько спінового стану Феруму (Fe^{2+}), що свідчить про відсутність локальних взаємодій електронів провідності, інжектованих із зовнішнього кола, з октаедрично скоординованими катіонами.

5. Результати дослідження електричного імпедансу літєвого фериту у широкому частотному інтервалі свідчать про можливість представлення синтезованої речовини як твердої колоїдної системи із різними значеннями провідностей та діелектричних проникностей окремих об'ємів, якими є системи зерен і міжзерених меж з різним розподілом за розмірами. Таким чином, показано, що електричні та дифузійні параметри підсистем твердого колоїду, яким представлено катодну речовину, є визначальними критеріями придатності системи до літєвої інтеркаляції та визначають, в основному, експлуатаційні характеристики джерела струму з літєвим анодом.

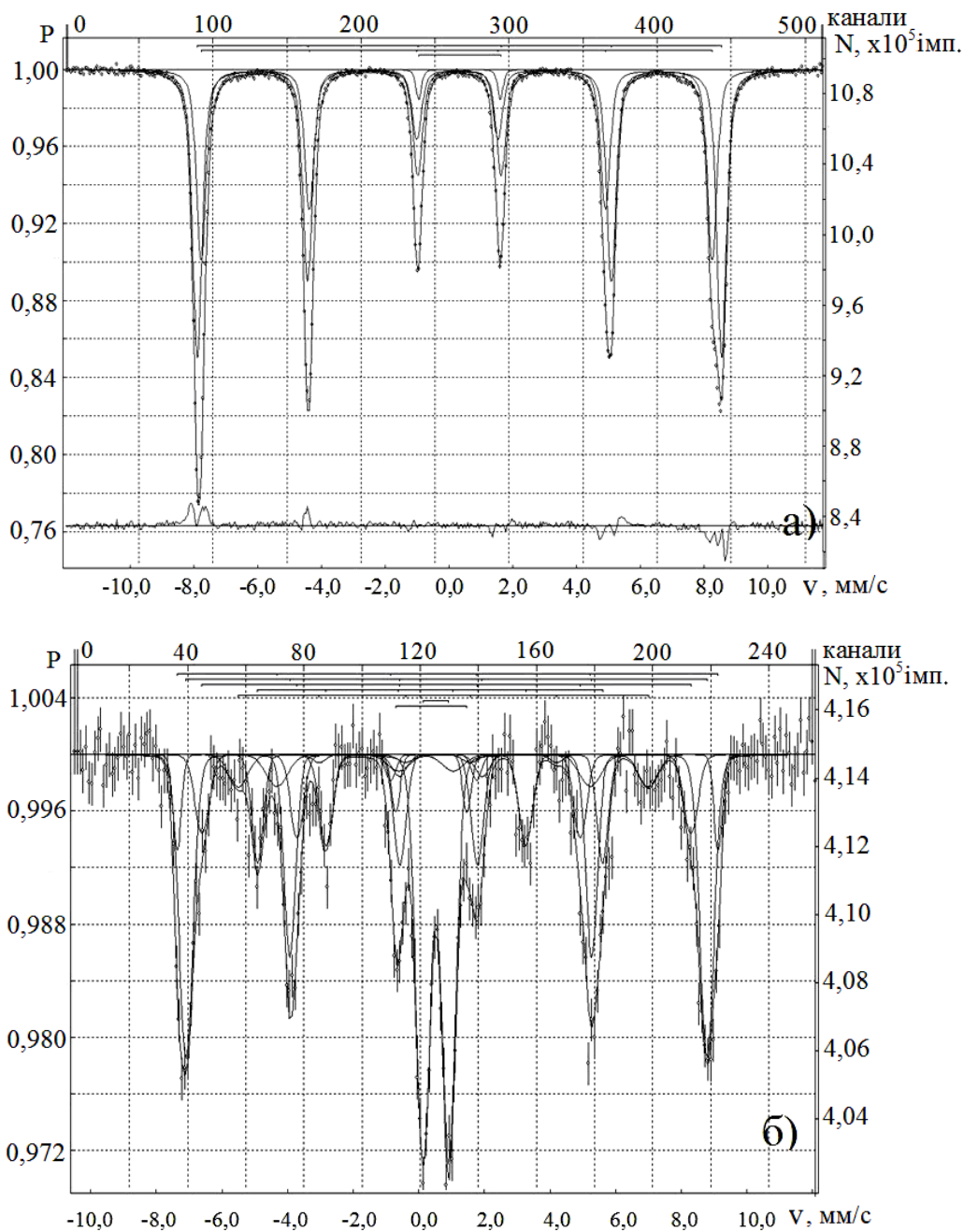


Рис. 2. Мессбауерівський спектр поглинання Fe^{57} від літійового фериту до (а) та після (б) інтеркаляції літію у гальваностатичному режимі.

6. У координатах Арреніуса $\ln\sigma_{dc} = f(10^3/T)$ (рис. 3) температурна залежність провідності літій-ферумної шпінелі добре апроксимується прямими в ділянці високих (523-773 K) і низьких (295-373 K) температур, що є свідченням прояву активаційного і стрибкового механізмів провідності, для яких характерне зростання провідності із збільшенням температури (від'ємний нахил апроксимуючої прямої). Різний кут нахилу апроксимуючих прямих у цих температурних діапазонах визначає різні значення енергії активації електропровідності: $\Delta E = 0,19$ eV (низькотемпературна ділянка) і $\Delta E = 0,71$ eV (високотемпературна

ділянка); в околі температур (295-373 K) домінуючим механізмом провідності є стрибковий, енергія активації якого не є високою.

7. На рис. 4 наведено температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності, яка в цьому ж температурному діапазоні має виражений максимум. Очевидно, таку поведінку дійсної частини діелектричної проникності можна пояснити утворенням і подальшою переорієнтацією в електричному полі об'ємних кластерів, подібно до сегнетоелектричних доменів, що є причиною зростання діелектричної сталості і, відповідно, зменшення провідності з температурою.

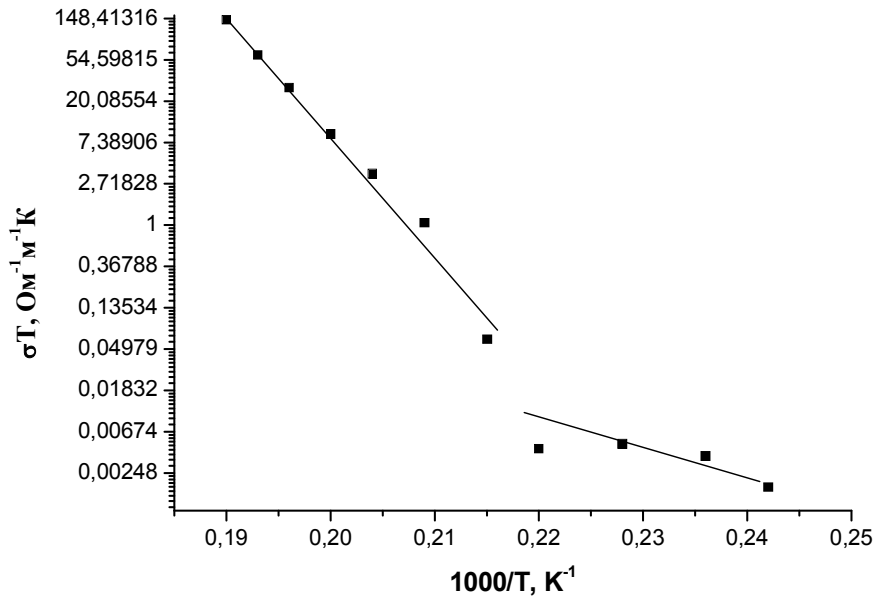


Рис. 3. Крива Арреніуса $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ системи 1.

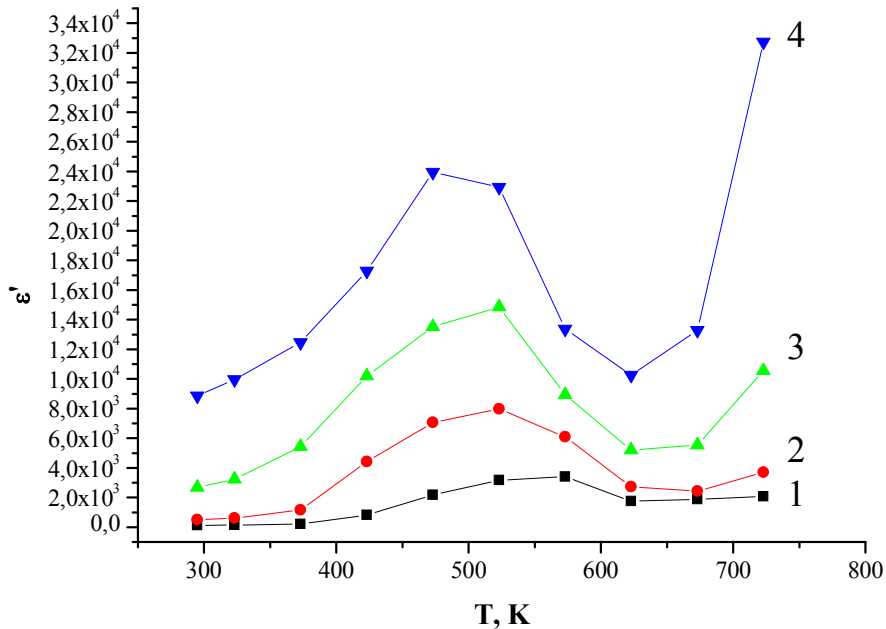


Рис. 4. Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності при різних частотах: 1 – 10^5 Гц; 2 – 10^4 Гц; 3 – 10^3 Гц; 4 – 10^2 Гц.

8. Залежність провідності від температури в координатах Мотта:

$$\ln \sigma T^{1/2} = f(T^{-1/4})$$

також добре апроксимується прямою (рис. 5). У цьому випадку для провідності можна скористатись виразом:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T^{1/2}} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right], \quad (2)$$

де параметр T_0 визначається за формулою:

$$T_0 = \frac{18(1/a)^3}{kN(E_F)}; \quad (3)$$

σ_0 – провідність матеріалу при $T \rightarrow \infty$ знаходиться з виразу:

$$\sigma_0 = e^2 a v_{fn} N(E_F),$$

де e – заряд електрона;

a – радіус локалізації носія заряду;

v_{fn} – частота коливань ґратки;

$N(E_F)$ – густина станів поблизу рівня Фермі.

Для визначення параметрів σ_0 , T_0 використовується екстраполяція лінійної функції $\ln \sigma T^{1/2} = f(T^{-1/4})$ до точки перетину з віссю ординат, що відповідає значенню T_0 (рис. 5).

9. Виконання даної залежності в інтервалі температур $T=295-373$ К свідчить про те, що

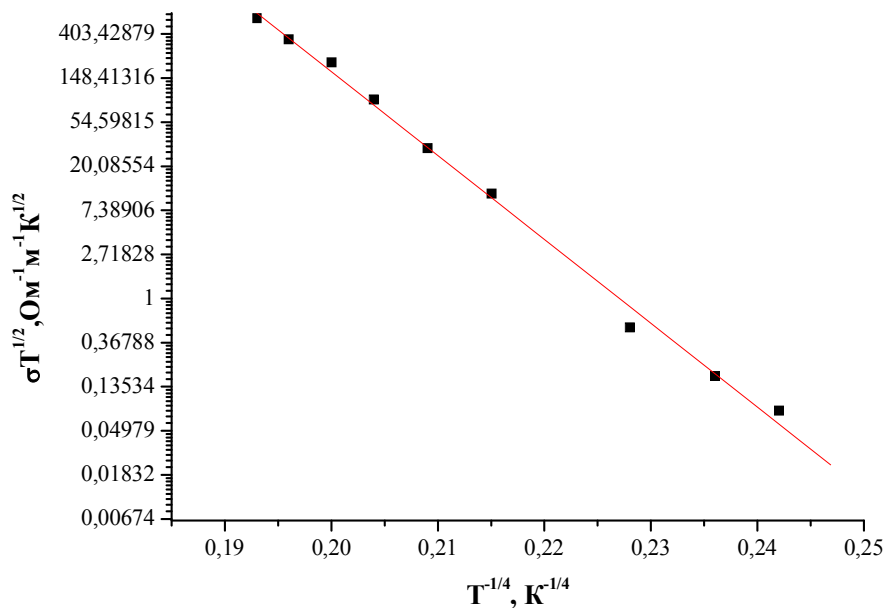


Рис. 5. Провідність системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ в координатах Мотта.

перенесення заряду в досліджуваних системах здійснюється шляхом стрибкової провідності електронів із змінною довжиною стрибка по локалізованих станах, які лежать у вузькій смузі енергій поблизу рівня Фермі. У феритах-шпінелях такі стани створюються наявністю у еквівалентних кристалографічних позиціях ґратки однойменних йонів з валентністю, що відрізняється на одиницю (в даному випадку це йони Fe^{2+} і Fe^{3+}). Відповідні валентні стани мігрують кристалом, і, при достатньо високій концентрації йонів із змінною валентністю, електропровідність має високе значення і характеризується низькою енергією активації.

10. У рамках моделі стрибкового механізму середня довжина стрибка носія заряду для певної температури знаходиться з виразу:

$$R = \frac{3}{8} a \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad (4)$$

звідки випливає, що з пониженням температури величина параметра R зростає. При цьому відбувається швидке спустошення локальних станів у

забороненій зоні і помітну роль в процесах електропровідності починають відігравати перескоки носіїв по окремих домішкових рівнях без активації в зону провідності. У результаті зростає ймовірність стрибків носіїв заряду на просторово більш віддалені, але енергетично більш близькі центри локалізації (йони Fe^{2+} і Fe^{3+}), що є причиною зменшення енергії активації стрибка.

Величина дисперсії енергії локальних станів у цьому випадку визначається за формулою:

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 N(E_F)}. \quad (5)$$

При цьому величина концентрації центрів захоплення знаходять із співвідношення:

$$N_t = N(E_F) \Delta E. \quad (6)$$

На основі визначеного катйонного розподілу розраховувалась середня відстань d локалізації йонів Fe^{2+} і Fe^{3+} у підґратках шпінелі. Значення параметрів, що характеризують процес стрибкового перенесення заряду в Li-Fe-шпінелях наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Параметри стрибкового перенесення заряду у літій-залізній шпінелі

$T_0, \cdot 10^8 \text{ K}$	Густина станів поблизу рівня Фермі $N(E_F), \cdot 10^{17} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$	Довжина стрибка R, нм		Середня відстань між йонами Fe^{2+} і Fe^{3+} d, нм	ΔE , eV	$N_t, \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
		295 K	373 K			
0,2	205	4,80	4,56	6,04	0,21	43,2

Сильна кореляція між довжиною стрибка електрона R і середньою відстанню між дво- і тривалентними йонами Феруму d підтверджує той факт, що стрибок здійснюється шляхом обміну електроном між еквівалентними різновалентними йонами.

10. Модифікацію інтеркаляційних і електричних характеристик шпінельних оксидів найефективніше можна здійснити за рахунок створення додаткових «гостьових» позицій в йонних підсистемах структури.

2.2. Вплив неізовалентного синтезного заміщення Феруму двоювалентними йонами Zn^{2+} та Mg^{2+} на інтеркаляційні характеристики літій-ферумної шпінелі.

1. За результатами структурної аналізи, заміщення йонами Цинку створює суттєву нестехіометрію за високої концентрації точкових дефектів при збереженні однофазної шпінельної структури аж до $y < 0,6$ у системі $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Zn_yO_4$. Подальше зростання ступеня заміщення призводить до виокремлення незначної кількості фази $LiFeO_2$ ($Fm\bar{3}m$), а при досягненні $y = 1,0$ залишається непрореагованою у процесі твердофазної синтезу велика кількість (до 15%) оксиду ZnO . При цьому катіони Zn^{2+} у шпінелі очікувано тетралокалізовані, маючи високу енергію переваги до тетраедричного оточення лігандами. Спостережуване для чистого літійового квазірівновагового фериту надвпорядкування руйнується вже за малих значень заміщення ($y=0,1$), а стала ґратки шпінелі із заміщенням зростає, що створює передумови для розширення інтеркаляційних каналів. Зміна локального оточення октаїонів Феруму приводить до значної трансформації мессбауерівських спектрів поглинання Fe^{57} у результаті заміщення, що проявляється у появі декількох магнітовпорядкованих підспектрів. Заміщення йонів Феруму та тетралокалізація йонів

Zn^{2+} є бар'єром для трансформації шпінельної підґратки внаслідок інтеркаляції за механізмом дифузії Феруму в октапідґратку, визначеної для чистої літій-ферумної $Li-Fe$ -шпінелі.

2. На рис. 6 зображено гальваностатичні криві першого процесу розряду електрохімічних чарунок на основі модифікованих цинком літій-ферумних шпінелей. При цьому високі експлуатаційні параметри мають катоди, що отримані в умовах гартування від температури синтезу (питома ємність $C \approx 527$ А·год./кг та питома енергія $E \approx 1339$ Вт·год./кг) із ступенем заміщення $y = 0,8$, тобто у випадку сильно нерівновагової двофазної системи. Слід зазначити, що практично всі макети джерел показали широкі і пологі ділянки розрядної кривої з невеликими періодичними осциляціями напруги, що свідчать про практичну відсутність виражених фазових переходів у процесі інтеркаляції від інтеркаляту до впорядкованої стабільної фази. Аналогічні ефекти згладжування розрядної кривої та висока відтворюваність катоду у процесах заряду-розряду внаслідок незначних катіонних заміщень і порушень стехіометрії були підтверджені дослідниками і для $Li-Mn$ -систем.

3. Аналіза спектрів електричного імпедансу, поряд з мессбауерівськими дослідженнями, дозволяє сформувати уявлення про цинк-заміщені нестехіометричні літій-ферумні оксидні кераміки як багаторівневу твердоколоїдну систему, елементами якої є зерна, межі зерен та мезоструктурні формування всередині кристалітів, що проявляються у різнопараметричних статистичних законах заповнення катіонами окта- та тетралокалізацій шпінельної ґратки. Йонна провідність Li^+ квазірівновагових систем під час заміщення $Fe^{3+} \rightarrow Zn^{2+}$ зростає, про що свідчить кінетика зміни із заміщенням значення параметра елемента Варбурга (W) (рис. 7), обернено пропорційного до

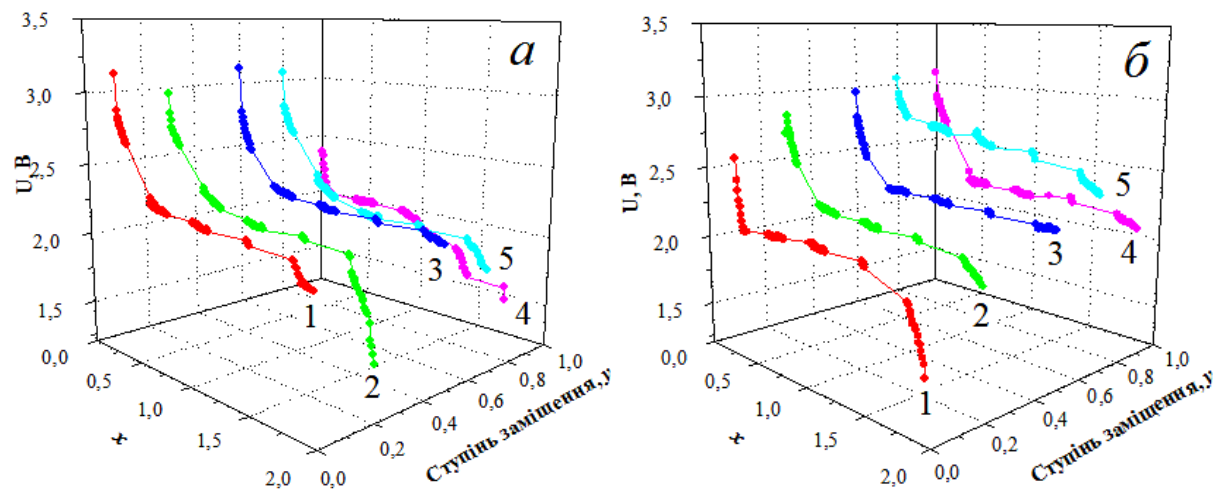


Рис. 6. Розрядні криві електрохімічної чарунки з катодами на основі $Li-Fe$ -шпінелі, заміщеної йонами Цинку: а) система 1; б) система 2, x – «гостьове» навантаження йонами літію на формульну одиницю шпінелі (криві 1 – 5 – ступені заміщення).

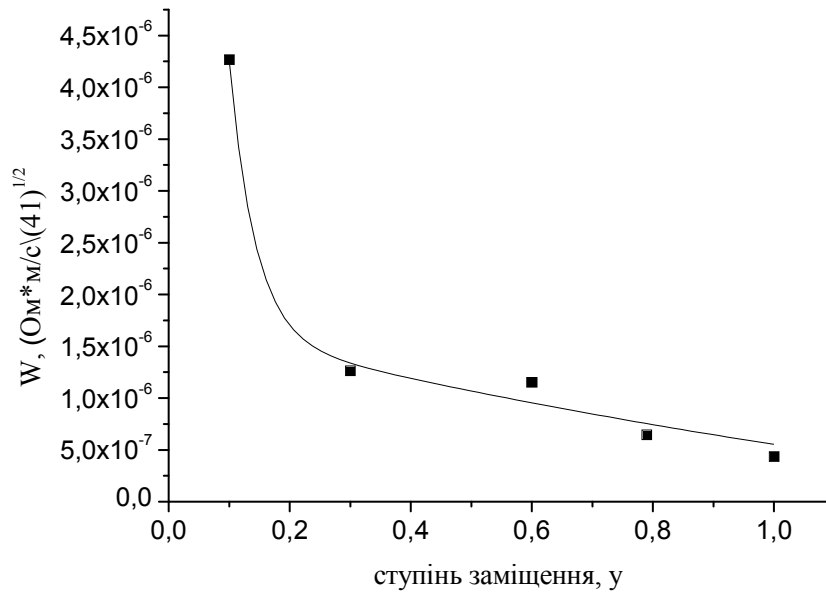


Рис. 7. Коефіцієнт Варбурга цинк-заміщених літій-ферумних шпінелей (система 1).

кореня квадратного із коефіцієнта дифузії D:

$$W = \frac{RT}{nF^2 c_{Li} \sqrt{2D}}, \quad (7)$$

де c_{Li} – об’ємна концентрація літію при заданому електродному потенціалі;
 $n = 1$ для Li^+ ;
 F - стала Фарадея.

4. Зменшення електродної провідності із заміщенням можна пов’язати із блокуванням руху електронів на межах перехідних об’ємів, утворених у наслідок заміщення. До того ж, еквівалентні схеми електричного імпедансу загартованих зразків не містять елементу W , що можна пов’язати із утворенням мікротріщин у результаті швидкого охолодження. Таким чином, легування літій-ферумної шпінелі схильними до тетралокалізації йонами Zn^{2+} блокує внутрішньозеренні дифузійні процеси; інтеркаляційно вкорінені йони Li^+ локалізуються у тетрапозиціях шпінельної ґратки і не спроможні деінтеркалюватися у процесі заряду джерела струму.

5. На противагу Zn^{2+} , йони Mg^{2+} не мають чітко вираженої енергії локалізаційної переваги до визначених кристалографічних позицій, мають співмірний з Fe^{3+} йонний радіус, а за поєднання у шпінелі із йонами Феруму спричиняють статистично-впорядкований перерозподіл катіонів за підґратками системи. Відносно малий йонний радіус йона Mg^{2+} дозволив отримати під час заміщення $Fe^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, високодефектні нестехіометричні однофазні шпінелі в усьому діапазоні концентрацій заміщення $Li_{0.5}Fe_{2.5-y}Mg_yO_4$ ($0,1 \leq y \leq 1,0$). На рис. 8 наведено приклад розшифровки X-променевої дифрактограми зразка $y = 0,8$, що синтезувався у квазірівновагових умовах, а у табл. 2 показано перерозподіл первнів за підґратками шпінелі внаслідок заміщення.

Характерно, що зростання параметра ґратки супроводжується локалізацією значного числа літєвих йонів у нехарактерних для них тетраедричних позиціях шпінельного оксиду. Порушення електронейтральності синтезованих систем, пов’язане з високою нестехіометрією, забезпечується літєвими та вкоріненням катіонів у нерегулярні позиції, що приводить до формування F-центрів, наявність яких має пріоритетний характер у природі перенесення заряду.

6. Провідність Mg-заміщених літєвих феритів є суперпозицією двох механізмів – електронного та йонного, причому електронна складова реалізується на основі перкаляційних процесів, зумовлених наявністю підтверджених мессбауерівськими спектрами поглинання Fe^{57} йонів Fe^{2+} у октапозиціях шпінелі. Цей тип провідності характерний для самих кристалітів, а наявність характерної вітки напівскінченної дифузії спектрів електричного імпедансу свідчать про високий коефіцієнт електростимульованої дифузії йонів Mg^{2+} у рамках міжзеренних меж та по каналах, створених незаповненими катіонними позиціями і вакансіями зерен. Зростання кількості йонів вкоріненого Mg^{2+} і квазірівновагові умови синтезу сприяють збереженню високих значень провідності на постійному струмі внаслідок участі у стрибковому механізмі стабільних комплексів $[Li^+_{тетра} Fe^{3+}_{окта}]$, утворених внаслідок тетралокалізації Li^+ . Аналіза кривих Ареніуса (рис. 9), отриманих на основі апроксимації параметрів комплексного імпедансу до постійної різниці потенціалів показала, що електропровідність магній-заміщених Li-Fe-шпінелей за кімнатної температури σ_{dc} складає величину порядку $\sigma_{dc} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, що значно перевищує провідність чистої літєвої шпінелі, а температурна залежність

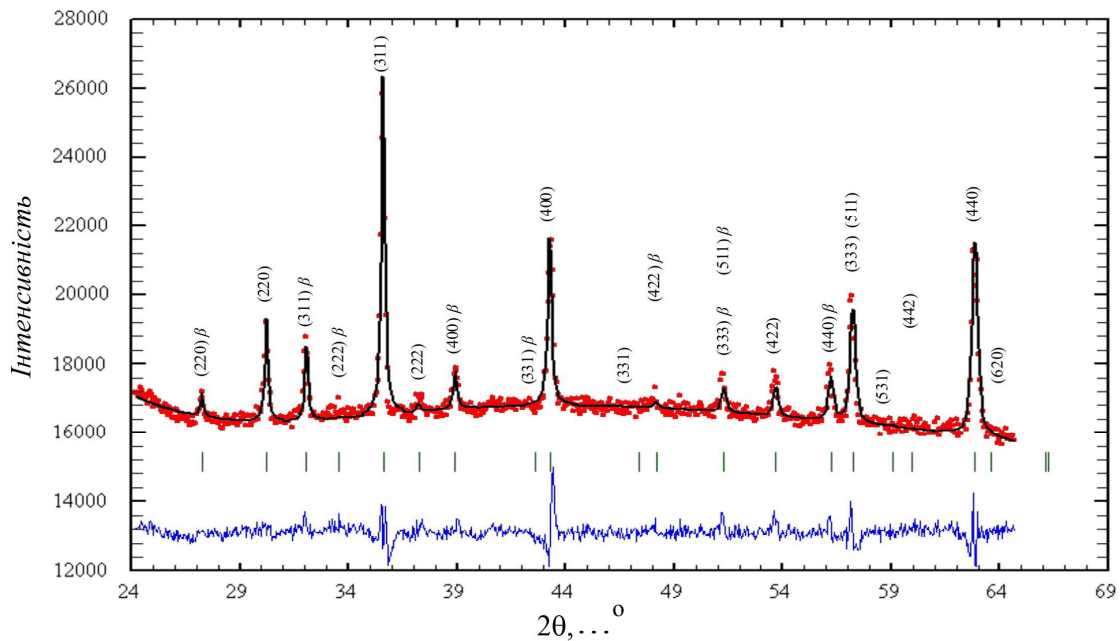


Рис. 8. X-промінева дифрактограма від зразка літій-ферумної шпінелі $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$, $y=0,8$, зразок отримано у квазірівновагових умовах (дані опрацювання пакета програм FullProf).

Таблиця 2
Розподіл первнів за підгратками дефектної шпінелі за різних режимів синтезної термообробки зразків (серія 1 – зразки повільно охолоджені разом з пічкою; серія 2 – зразки, що гартовані у воді) у залежності від температури синтези

	y	Катйонний розподіл та фазовий склад	Стала ґратки шпінельної фази, нм
Серія 1	0,0	$(\text{Fe}_{1.00})(\text{Fe}_{1.59}\text{Li}_{0.41})\text{O}_{4\pm\delta}$	$0,83197\pm 0,0013$
	0,1	$(\text{Li}_{0.17}\text{Fe}_{0.76}\text{Mg}_{0.06})(\text{Fe}_{1.146}\text{Li}_{0.46}\text{Mg}_{0.08})\text{O}_{4\pm\delta}$	$0,83272\pm 0,00013$
	0,3	$(\text{Li}_{0.16}\text{Fe}_{0.74}\text{Mg}_{0.09})(\text{Fe}_{1.57}\text{Li}_{0.33}\text{Mg}_{0.10})\text{O}_{4\pm\delta}$	$0,83490\pm 0,00013$
	0,6	$(\text{Li}_{0.14}\text{Fe}_{0.66}\text{Mg}_{0.19})(\text{Fe}_{1.33}\text{Li}_{0.31}\text{Mg}_{0.36})\text{O}_{4\pm\delta}$	$0,83581\pm 0,00013$
	0,8	$(\text{Li}_{0.19}\text{Fe}_{0.50}\text{Mg}_{0.31})(\text{Fe}_{0.94}\text{Li}_{0.41}\text{Mg}_{0.65})\text{O}_{4\pm\delta}$	$0,83564\pm 0,00013$
	1,0	$(\text{Li}_{0.22}\text{Fe}_{0.35}\text{Mg}_{0.44})(\text{Fe}_{0.68}\text{Li}_{0.44}\text{Mg}_{0.88})\text{O}_{4\pm\delta}$	$0,83571\pm 0,00013$
Серія 2	0,0	$(\text{Fe}_{1.00})(\text{Fe}_{1.62}\text{Li}_{0.38})\text{O}_{4\pm\delta}$	$0,83230\pm 0,00013$
	0,1	$(\text{Li}_{0.12}\text{Fe}_{0.85}\text{Mg}_{0.03})(\text{Fe}_{1.66}\text{Li}_{0.31}\text{Mg}_{0.03})\text{O}_{4\pm\delta}$	$0,83320\pm 0,00013$
	0,3	$(\text{Li}_{0.13}\text{Fe}_{0.80}\text{Mg}_{0.08})(\text{Fe}_{1.51}\text{Li}_{0.32}\text{Mg}_{0.16})\text{O}_{4\pm\delta}$	$0,83449\pm 0,00013$
	0,6	$(\text{Li}_{0.14}\text{Fe}_{0.66}\text{Mg}_{0.19})(\text{Fe}_{1.34}\text{Li}_{0.31}\text{Mg}_{0.35})\text{O}_{4\pm\delta}$	$0,83572\pm 0,0013$
	0,8	$(\text{Li}_{0.16}\text{Fe}_{0.58}\text{Mg}_{0.26})(\text{Fe}_{1.18}\text{Li}_{0.31}\text{Mg}_{0.51})\text{O}_{4\pm\delta}$	$0,83641\pm 0,0013$
	1,0	$(\text{Li}_{0.21}\text{Fe}_{0.37}\text{Mg}_{0.47})(\text{Fe}_{0.73}\text{Li}_{0.42}\text{Mg}_{0.85})\text{O}_{4\pm\delta}$	$0,83588\pm 0,0013$

σ_{dc} добре описується рівнянням активаційного характеру:

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_{dc}^0 e^{-\frac{\Delta E_{dc}}{kT}}, \quad (8)$$

де σ_{dc}^0 – апроксимоване до абсолютного нуля значення провідності;

ΔE_{dc} – енергія активації провідності, обчислене значення якої складає 0,33 еВ для діапазону температур від кімнатної до ~ 500 К, та 0,38 еВ для високих температур.

Характерно, що у високотемпературній ділянці значення енергії активації провідності майже не залежить від частоти прикладеного

поля, тоді як у низькотемпературному діапазоні ΔE зменшується із зростанням частоти, що свідчить про зміну типу формування носіїв заряду та характеру їх руху у прикладеному полі.

При відносно низьких вмістах Mg^{2+} (до $y \leq 0,3$) спостерігається достатньо висока кореляція між довжиною стрибка електрона R і середньою відстанню між дво- і тривалентними йонами Fe^{3+} d (табл. 3).

Пояснення цьому факту слід шукати у значних відхиленнях від стехіометрії, яке має місце при високих значеннях y . З умови збереження електро-нейтральності випливає, що у разі заміщення Fe^{3+} на Mg^{2+} у структурі утворюються катйонні вакансії. У цьому випадку локалізовані стани поблизу рівня Фермі, по яких здійснюється перенесення заряду, можуть створюватись дефектами структури – зарядженими катйонними вакансіями. І хоча у сильно легованих системах середня відстань між відповідними йонами Fe^{3+} є достатньо великою (44,13 нм для $y=1,0$), довжина стрибка стає порівняно малою (8,04 нм), що і спостерігається і в наших дослідженнях.

7. На рис. 10 показані розрядні криві електрохімічних систем з катодами на основі $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Mg_yO_4$. За наявності широкої ділянки

пологої зміни напруги всі криві характеризуються напругою розімкнутого кола від 3,3 В до 3,8 В і робочою напругою 2,1 В. Квазірівновагово синтезовані системи забезпечують максимальну розрядну ємність у першому циклі $\sim 505,7$ А·год./кг для складу $(Li_{0,19}Fe_{0,50}Mg_{0,31})_x [Fe_{0,94}Li_{0,41}Mg_{0,65}]VaO_4$. Питомі розрядні характеристики представлені у табл. 4.

Питома розрядна ємність залежить від розподілу йонів за підгратками і складає максимальне значення за умови, що відношення локалізацій катйонів $Mg_{окта}:Mg_{тетра} \approx 2$. Таке відношення передбачає пропорційну деформацію тетра- та октапідгратки і створює ланцюжки співмірних за розміром незаповнених тетра- та октапозицій для просторового перенесення дифундуючого літію. Для систем зразків, підданих гартуванню, найвищі експлуатаційні характеристики мають катода із ступінню заміщення $\sim 0,8$ ($C = 1820$ А·год./кг), проте багато-стадійна похила розрядна крива таких систем є наслідком більш широкого розподілу за енергіями позицій вкорінення – екстракції літію, чому сприяє зростаюча роль міжзеренних меж як можливих шляхів дифузійного проникнення літію.

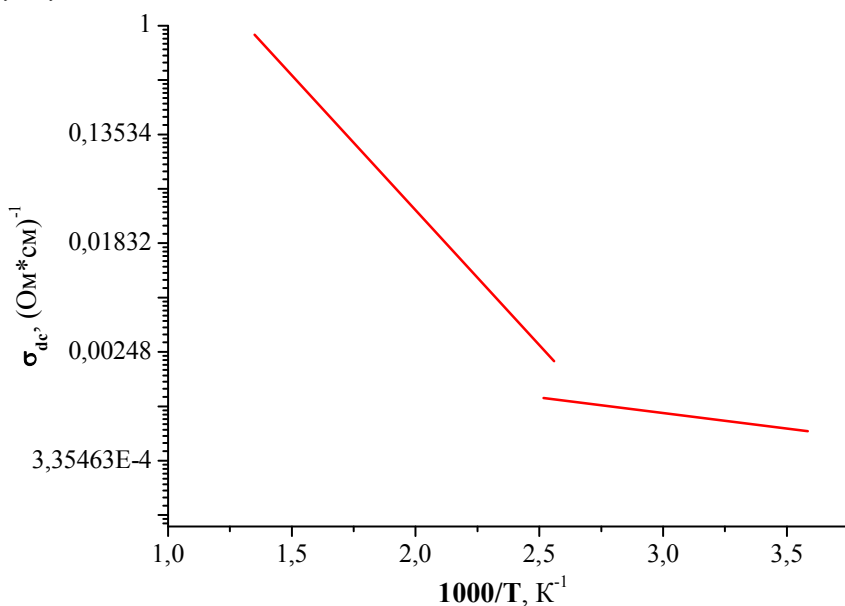


Рис. 9. Крива Арреніуса Li-Fe-Mg –шпінелі за постійного струму.

Таблиця 3

Параметри стрибкового перенесення заряду в залежності від вмісту йонів Mg^{2+} у Li-Fe-шпінелі

Вміст йонів Mg^{2+} , y	$T_0 \cdot 10^8$ К	Густина станів поблизу рівня Фермі $N(E_F), \cdot 10^{17} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$	Довжина стрибка R , нм		Середня відстань між йонами Fe^{2+} і Fe^{3+} d, нм	ΔE , eV	$N_t \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
			295 К	373 К			
0,1	2,04	20,0	8,65	8,16	7,75	0,37	7,4
0,3	36,62	1,1	17,81	16,79	15,72	0,76	0,84
1,0	1,52	26,8	8,04	7,58	44,13	0,34	9,2

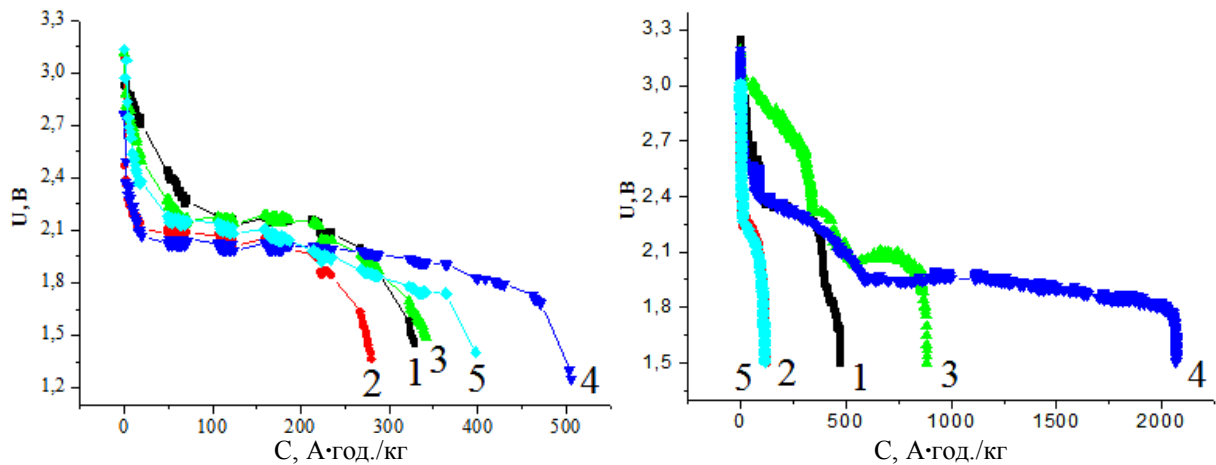


Рис. 10. Розрядні криві електрохімічних чарунок з катодами на основі шпінелі складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$:
 1 – $y=0,1$; 2 – $y=0,3$; 3 – $y=0,6$; 4 – $y=0,8$; 5 – $y=1,0$.

Таблиця 4

Експлуатаційні параметри чарунок з катодом на основі Mg-заміщеної Li-Fe-шпінелі

	y	«Гостьове» навантаження x (на формульну одиницю шпінелі)	Питома ємність C, А·год./кг	Питома енергія E, Вт·год./кг
Серія 1	0,1	2,51	329,5	692,0
	0,3	2,07	280,7	589,4
	0,6	2,40	342,0	718,3
	0,8	3,43	505,7	1061,9
	1,0	2,60	397,7	835,2
Серія 2	0,1	3,62	475,3	1107,5
	0,3	0,94	127,5	269,0
	0,6	6,22	885,5	1868,3
	0,8	14,03	2067,7	4135,4
	1,0	0,76	116,3	245,3

8. На рис. 11 наведені гальваностатичні розрядні криві електрохімічної чарунки на основі Mg-заміщеної Li-Fe-шпінелі складу ($y=0,3$; система 1) для 1-15 циклів. Характерною особливістю даних кривих є те, що питома ємність зростає на другому циклі і стабілізується на наступних, досягаючи значення 400 А·год./кг. Очевидно, що такі закономірності зумовлені включенням у процеси інтеркаляції: деінтеркаляції синтезно вкоріненого Li^+ , який порівняно слабо зв'язаний з кристалічною ґраткою і здатен мігрувати під дією прикладеного потенціалу. Кулонівська ефективність процесу заряду-розряду до 15-го циклу стабілізується на значенні 95%.

2.3. Кристалічна структура, електричні та електрохімічні властивості складних оксидних керамік систем $\text{LiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ у широкому концентраційному діапазоні.

1. Співвідношення вихідних компонент та температурно-часові режими синтезу зумовлюють

співіснування у матеріалі різних фаз однієї просторової групи, а також межі насичення та межі фазових переходів із впорядкованих станів і навпаки. Широкий спектр утворених при цьому гомо- та гетерогенних систем дозволяє виокремити цікаві (у плані електрохімічного застосування) композити, окремі первні яких мають необхідні дифузійні та електронно-транспортні характеристики.

2. Структурна X-промінева аналіза зразків, склад яких за шихтовими співвідношеннями компонент можна описати формулою $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$, вказує на наявність високого вмісту шпінельної фази ізовалентно заміщеного Al^{3+} Li-Fe-фериту, проте вже заміщення $y = 0,3$ зумовлюють появу непрореагованого $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, вміст якого зменшується за зростання параметра y , а при високих значеннях $y \geq 0,8$ з'являється високодефектна шпінельна фаза $\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$ (табл. 5).

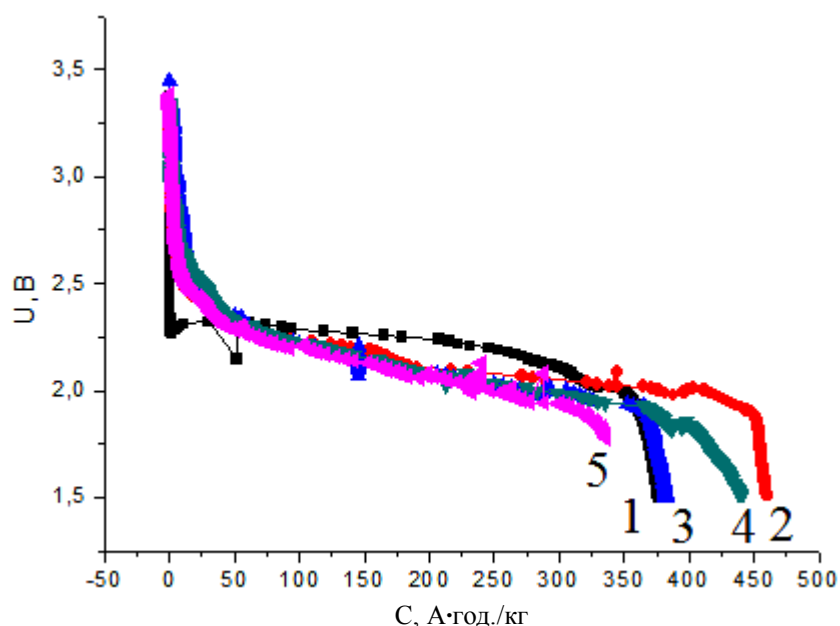


Рис. 11. Інтеркаляційні гальваностатичні криві чарунки з катодом на основі Mg-заміщеної шпінелі ($y=0,3$, система 1): 1 – 1 цикл; 2 – 3 цикл; 3 – 5 цикл; 4 – 10 цикл; 5 – 15 цикл.

Таблиця 5

Фазовий склад зразків системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$

Фаза	Ступінь заміщення, y				
	0,1	0,3	0,6	0,8	1,0
Серія №1 (вміст фази, %)					
$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$	100	78,45	93,17	94,54	92,08
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0	21,55	6,83	5,06	0
$\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$	0	0	0	0,40	7,92
Серія №2 (вміст фази, %)					
$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Al}_y\text{O}_4$	93,92	73,86	90,46	78,80	92,91
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6,08	26,14	9,54	18,54	0
$\sigma\text{-Al}_{2,667}\text{O}_4$	0	0	0	2,66	7,09

3. Зразки серії 1 внаслідок ізовалентного заміщення у шпінельній фазі зберігають надвпорядкування катyonів (Al; Fe): $\text{Li} = 3:1$ в октаедричній підґратці. Порівняння зміни експериментального значення сталої ґратки шпінельної фази із обчисленим теоретично за правилом Вегарда свідчить про насичення твердого розчину літєвого фериту та літєвого алюмінату при $y \geq 0,6$; при цьому утворюється ряд збагачених чи збіднених алюмінієм шпінельних оксидів. Підтвердження існування цих шпінельних оксидів проявляється у розшифруванні мессбауерівських спектрів поглинання Fe^{57} , згідно якого кількість та парціальний вклад компонент розкладу підспектрів не відповідає простому біноміальному закону розподілу катyonів за окта- та тетралокалізаціями в оточенні лігандів O^{2-} . Кореляція таких результатів двох методів аналізу свідчить про адекватний результат дослідження фазових співвідношень у синтезованих системах. Полікристалічні зерна шпінелі

мають розміри 80-150 нм і є суперпозицією мезо-утвоєнь у вигляді просторово розділених ділянок, з різним ступенем збагачення первнем заміщення Al. Наявність у γ -спектрах Fe^{57} добре розділеної дублетної лінії з високим значенням квадрупольного розщеплення $\Delta Q = 2,26$ мм/с свідчить про присутність у структурі 1-2% йонів Fe^{3+} у низько-спіновому стані, що для катодного матеріялу забезпечує додатковий вклад в електронну провідність.

4. Характерні діаграми Нейквіста для питомих значень опорів від досліджуваних систем у діапазоні частот $10^{-2} - 10^5$ Гц, зняті у температурному діапазоні 290-400 К (рис. 12) свідчать про наявність вираженої поляризаційної вітки тільки у квазірівновагових зразків, що дає можливість стверджувати про блокування електростимульованої літєвої дифузії по всьому об'єму гартованих систем.

Залежності Ареніуса $\log \sigma_{dc} = f(1000/T)$ (рис. 13) вказують на домінування різних за фізичною природою механізмів провідності систем у визначених температурних діапазонах.

Розраховані енергії активації провідності у різних температурних діапазонах зразків серії 2 (табл. 6) свідчать про існування зміни пріоритетного механізму провідності із перекаліційного на стрибковий в околі температури 360 К. Додатний нахил кривої Ареніуса до осі обернених

температур вказує на існування в діапазоні 350-400 К сегнетоелектричних властивостей, що підтверджується і піковою залежністю дійсної частини діелектричної проникності в околі температури переходу параелектрик – сегнетоелектрик. Такий ефект пояснюється залишковою поляризацією виявлених мезоскопічних об'ємів під дією зовнішнього поля, а об'єми розшарування структури створюють локальні об'ємні ділянки з різними температурами фазових переходів.

Таблиця 6

Залежність енергії активації провідності ΔE від вмісту алюмінію у (Серія №2)

y	0,1	0,3	0,6	0,8	1,0
$\Delta E1$, eV	0,14	0,33	0,30	0,33	0,43
$\Delta E2$, eV	0,09	0,14	0,09	0,13	0,12

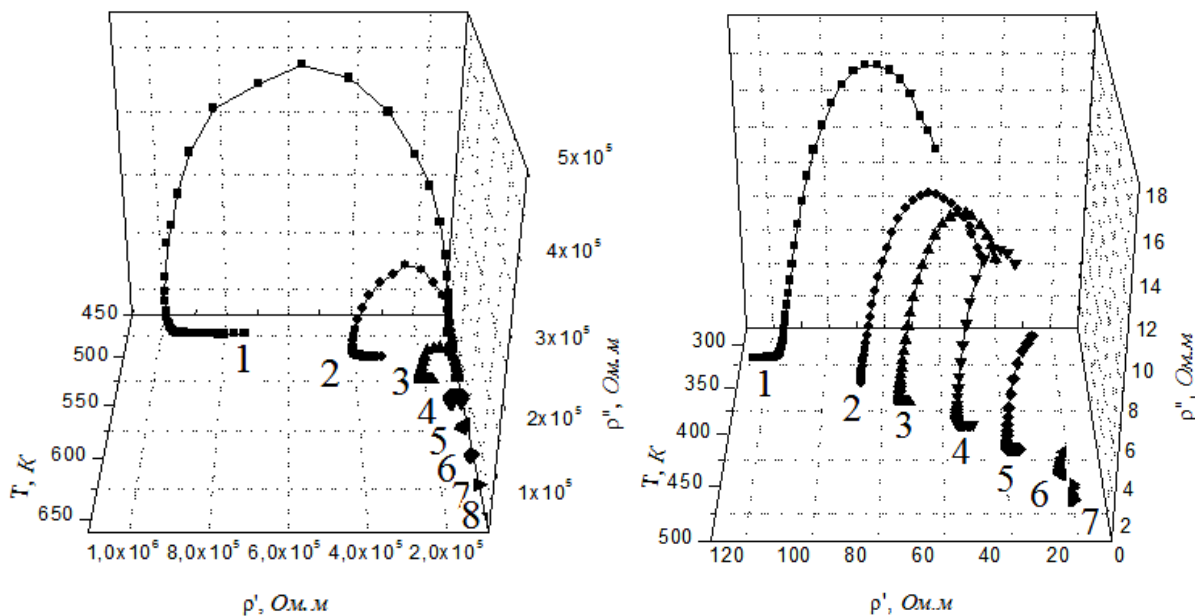


Рис. 12. Діаграми Нейквіста твердих розчинів Li-ферриту (а) та Li-алюмінату (б) за різних температур (К): а) 1 – 473; 2 – 498; 3 – 523; 4 – 548; 5 – 598; 6 – 573; 7 – 623; 8 – 648; б) 1 – 298; 2 – 328; 3 – 348; 4 – 373; 5 – 398; 6 – 423; 7 – 448.

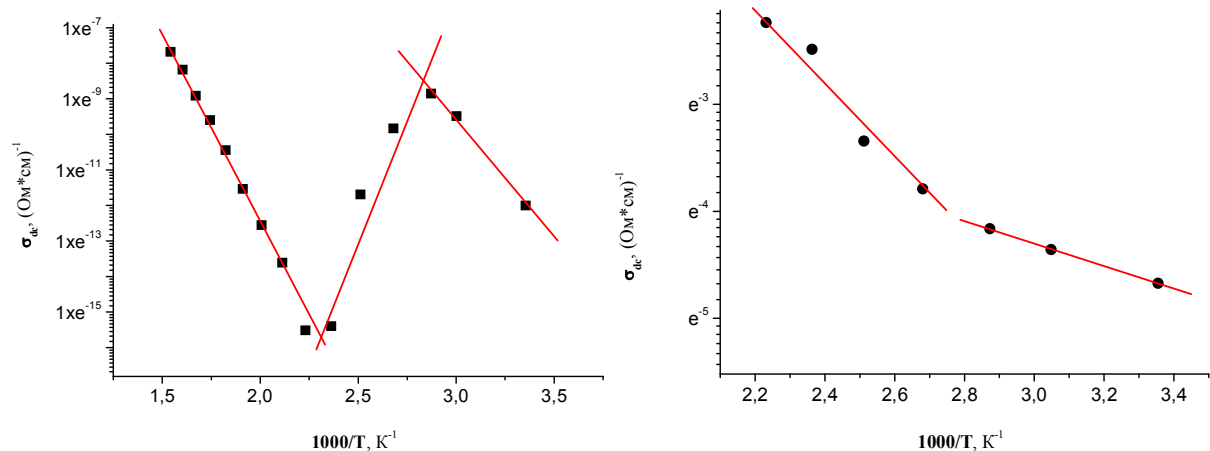


Рис. 13. Криві Ареніуса для систем зразків $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Al_yO_4$ y = 0,6; 0,8; 1,0.

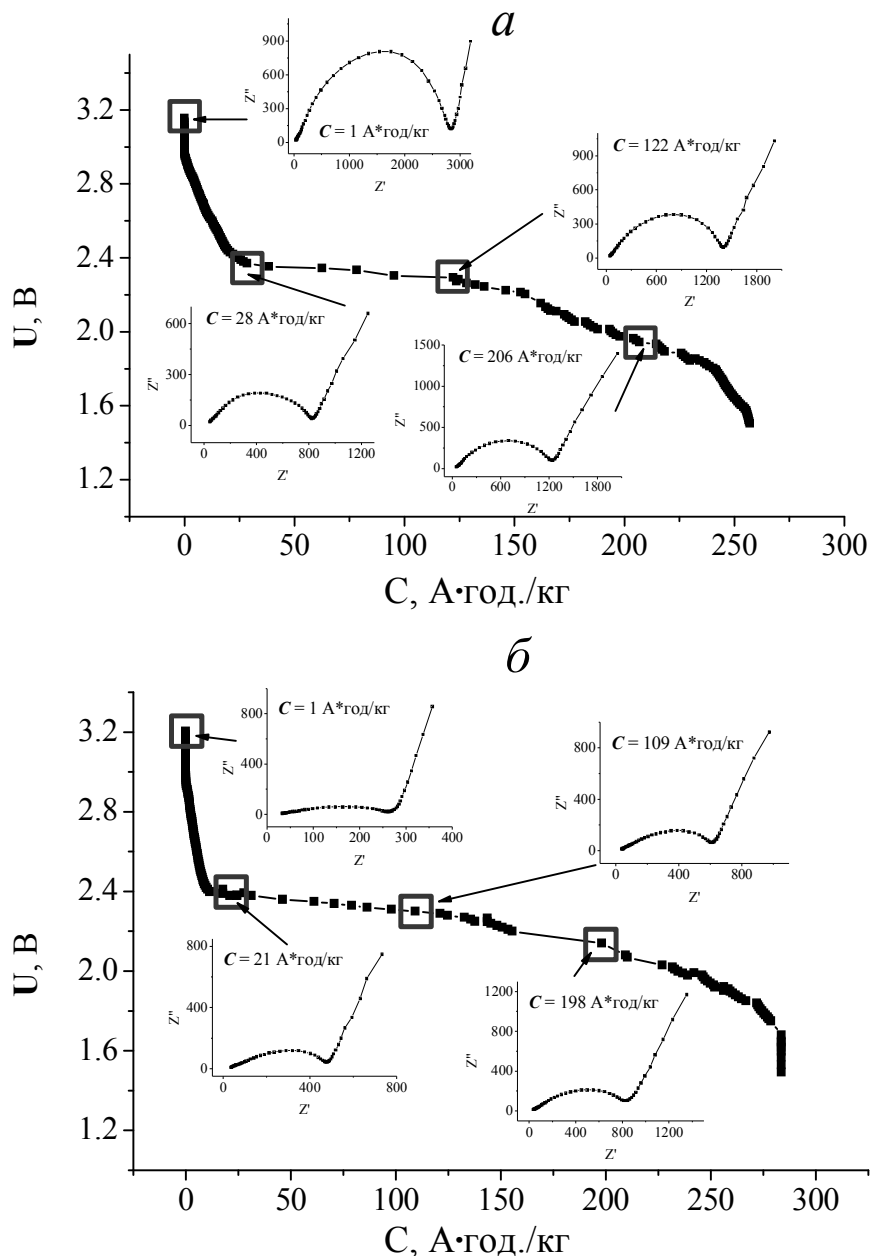


Рис. 14. Діаграми Найквіста від електрохімічної чарунки на різних стадіях насичення катоду Li^+ ($\gamma = 0,8$: *a* – Серія №1; *б* – Серія №2).

5. Фазовий склад, кристалічна структура та мікроструктурні утворення твердих розчинів Li-фериту та Li-алюмінату на досліджуваних межах існування метастабільних станів за температури синтезу дозволили отримати сприятливу для літєвої електрохімічної інтеркаляції систему з необхідними дифузійними та електронно-транспортними параметрами, що дозволяє під час формування катоду відмовитися від застосування додаткових компонент – струмопровідних добавок та агрегуючого субстрату. Такий катод можна сформувати протягом одного технологічного процесу керамічного синтезу матеріалу. Діаграми Найквіста від електрохімічних чарунок на різних стадіях кривих розряду показані на рис. 14.

6. Монотонний характер зміни опору стадії перенесення заряду катоду серії 2 є прямим підтвердженням інтеркаляції Li^+ без зміни структури матриці. Навпроти, різке зменшення опору стадії перенесення заряду чарунки свідчить, що на початкових стадіях накопичення Li^+ відбувається генерація носіїв заряду на міжфазних та міжзеренних структурах (поляризаційна вітка різко піднімається), далі матриця стабілізується і процес інтеркаляції набуває традиційного характеру. Найбільш ймовірною причиною такої поведінки катоду може бути структурне розупорядкування у октапідградці шпінелі на початкових етапах інтеркаляції Li^+ .

2.4. Нестехіометричні керамічні оксидні композити системи $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{LiOH}$.

1. Зацікавленість до дослідження структур системи $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{LiOH}$ викликана, зокрема, можливістю заміщення у шпінельній фазі Li-фериту йонів Fe^{3+} на йони з високою ступінню йонізації для компенсації заряду електронів провідності. З іншого боку, як було показано на прикладі твердих розчинів Li-фериту та Li-алюмінату, раціональним є формування багатозфазної твердоколоїдної системи, окремі складові якої мають різний тип провідності і забезпечують дифузію йонів Li^+ та транспорт електронів провідності без застосування струмопровідних добавок, при цьому матеріал із мікронними розмірами зерен і слабкорозвиненою вільною поверхнею забезпечує вищі параметри, ніж нанорозмірні порошки при застосуванні струмопровідних агентів. На фазовій діаграмі $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ існують ділянки негомогенності, що пов'язані із існуванням двох інтеркаляційно перспективних фаз – шпінелі та псевдобрукіту. Вибір системи зразків шихтового складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ ($0,1 \leq y \leq 1,0$) передбачав формування колоїдів із високим вмістом цих фаз і вивчення їх оптимального співвідношення.

2. Комплекс проведених структурних X-проміневих та мессауерівських аналіз показав, що системи $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{LiOH}$ є багатозфазовими кристалічними утвореннями, основними інтеркаляційними матрицями яких є високодефектний Ti-заміщений Li-ферит та псевдобрукітна Fe-заміщена модифікація TiFe_2O_5 (табл. 7). Основний вклад у йонну Li^+ -провідність вносить шпінельна фаза, в

той же час електронна провідність здійснюється межами зерен та межами фаз, що забезпечує якісний електричний контакт мікроб'ємів інтеркаляційної матриці. Характерна для такої системи електронна провідність, за рахунок високого вмісту Fe^{2+} , має перкаляційний характер, і описується фрактально-степеневною залежністю:

$$\sigma = \sigma_0 + A\omega^S. \quad (9)$$

Змодельовані значення залежностей $\sigma(T)$ на основі обчислених функцій $S(T)$ добре описують експеримент (рис. 15).

3. Розрядні криві з катодами на основі зразків показали, що максимальні ємнісні та енергетичні показники має композит, що містить 70% псевдобрукітної фази і отриманий у квазірівновагових умовах синтезу ($y = 0,8$). На рис. 16 показано розрядні криві 1-20-го циклів розряду. Починаючи з другого циклу, розрядні криві набувають більш монотонного спадного характеру, розрядна ємність зростає, а інтеркаляційні піки, які спостерігалися у перших циклах, зменшуються аж до повного їх зникнення. Внаслідок високого вмісту у цій структурі псевдобрукітної фази, що має вищий потенціал відносно Li^0/Li^+ , первинний процес інтеркаляції Li^+ відбувається саме в цю структуру, яка внаслідок заповнення Li^+ трансформується у структуру шпінельного типу. Наступний етап вкорінення Li^+ здійснюється вже у шпінельну фазу, із вузлів якої йони Li^+ деінтеркалюються в наступному процесі зарядження акумулятора. Всі наступні процеси інтеркаляції-деінтеркаляції проходять вже за участі шпінельної матриці, сильно збагаченої Li^+ .

Таблиця 7

Фазовий склад кераміки $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$

	y	Структурна формула та вміст (%) шпінельної фази	Інші фази, %	Стала ґратки шпінельної фази, нм
Система 1	0,1	$(\text{Li}_{0,14}\text{Fe}_{0,86})(\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{1,59}\text{Ti}_{0,09})\text{O}_{4\pm\delta} - 98$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2$	$0,8317\pm 0,0001$
	0,3	$(\text{Li}_{0,09}\text{Fe}_{0,91})(\text{Li}_{0,30}\text{Fe}_{1,40}\text{Ti}_{0,30})\text{O}_{4\pm\delta} - 58$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 42$	$0,8332\pm 0,0001$
	0,6	–	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 64$ $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 - 36$	–
	0,8	–	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 29$ $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 - 71$	–
	1,0	–	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 3$ $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 - 97$	–
Система 2	0,1	$(\text{Li}_{0,12}\text{Fe}_{0,88})(\text{Li}_{0,32}\text{Fe}_{1,59}\text{Ti}_{0,10})\text{O}_{4\pm\delta} - 57$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 43$	$0,8327\pm 0,0001$
	0,3	$(\text{Li}_{0,17}\text{Fe}_{0,83})(\text{Li}_{0,38}\text{Fe}_{1,33}\text{Ti}_{0,28})\text{O}_{4\pm\delta} - 39$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 61$	$0,8340\pm 0,0001$
	0,6	$(\text{Li}_{0,19}\text{Fe}_{0,81})(\text{Li}_{0,36}\text{Fe}_{0,89}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_{4\pm\delta} - 12$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 42$ $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 - 46$	$0,8337\pm 0,0001$
	0,8	$(\text{Li}_{0,17}\text{Fe}_{0,83})(\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{0,72}\text{Ti}_{0,85})\text{O}_{4\pm\delta} - 24$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 6$ $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 - 70$	$0,8340\pm 0,0001$
	1,0	$(\text{Li}_{0,20}\text{Fe}_{0,80})(\text{Li}_{0,28}\text{Fe}_{0,57}\text{Ti}_{0,97})\text{O}_{4\pm\delta} - 17$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 10$ $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 - 73$	$0,8350\pm 0,0001$

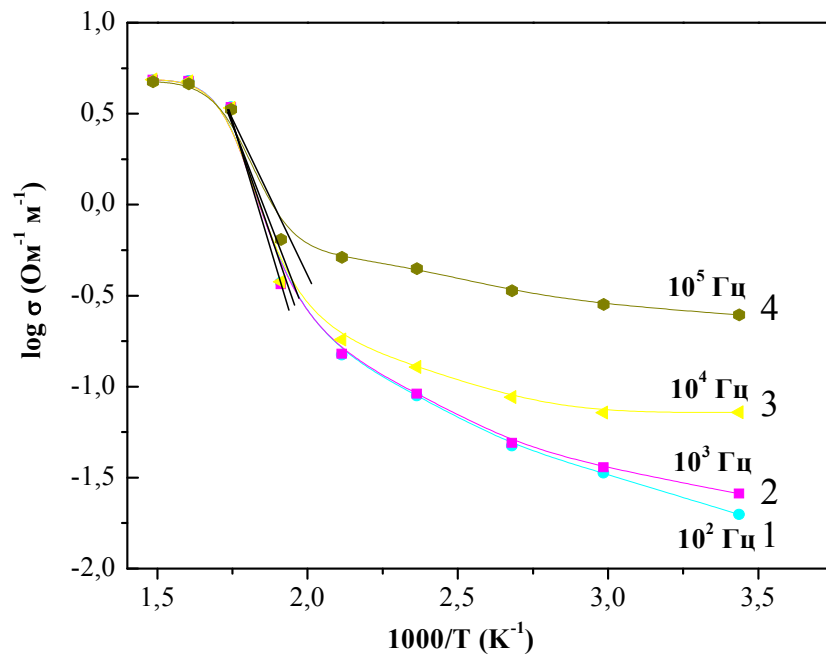


Рис. 15. Моделювання залежностей провідності від оберненої температури на різних частотах та порівняння з експериментом: 1 – 10^2 Гц; 2 – 10^3 Гц; 3 – 10^4 Гц; 4 – 10^5 Гц.

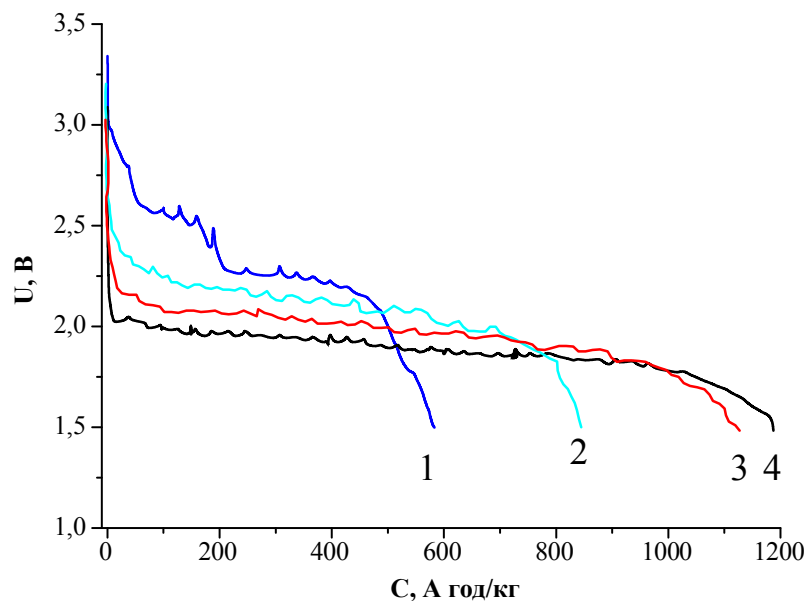


Рис. 16. Інтеркаляційні гальваностатичні криві чарунки з катодом на основі Li-Ti-Fe-кераміки ($y=0,6$; система 2): 1 – 1 цикл; 2 – 5 циклі; 3 – 10 циклі; 4 – 20 циклі.

Це свідчить про релаксаційний характер Літєвої інтеркаляції, стабілізацію структури та формування каналів у шпінельній фазі у процесі деінтеркаляції синтезно введеного у структуру Літію.

Висновки

1. Високі інтеркаляційні Li^+ параметри шпінелевмісних катодів літєвих джерел струму (ЛДС) забезпечуються за умови існування у катоді просторово-розділених об'ємів із різними типами провідності (йонної та електронної), формування яких забезпечується утворенням системи твердого колоїду із досконалих зерен шпінельної матриці,

що існує в розвиненій сітці меж зерен, утворень інших фаз та мезоструктурних внутрізеренних формувань, які проявляються при різних ізо- та гетеровалентних заміщеннях і сильно залежать від способу охолодження системи від температури керамічного синтезу.

2. Електрохімічна інтеркаляція йонів Li^+ у шпінельну структуру магнетиту є багаторічним процесом, що полягає у первинному заповненні енергетично сприятливих тетраедрично-скоординованих вільних позицій шпінелі з наступним перерозподілом йонів Fe^{3+} у октапідратку та відновленням йонів Феруму до низькоспінового стану Fe^{2+} , фазової трансформації поверхневих

зеренних ділянок шпінельної структури до фази типу NaCl, непридатної для деінтеркаляції, при цьому у результаті пониження катодного потенціалу $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ відносно Li/Li^+ від 3,5 В до 2,0 В значення коефіцієнта електростимульованої дифузії Li^+ у структуру магнетиту знижується від $1,48 \cdot 10^{-13}$ до $1,32 \cdot 10^{-13}$ cm^2/s , що створює блокуючі ділянки поверхні зерна, та значно нижчі від теоретично спрогнозованих значень ємності катоду із Fe_3O_4 .

3. Дифузійно-вигідні надструктурні утворення октаедричної катйонної підсистеми літєвого оксофериту $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ та сприятливі енергетичні характеристики незаповнених катйонних позицій його шпінельної ґратки створюють можливість інтеркаляції Li^+ у ці структури з "гостьовим" навантаженням до $x=3,7$ на формульну одиницю шпінелі за потенціалу 2,0-2,2 В у широкому концентраційному інтервалі накопичення літію. При цьому фазові трансформації інтеркаляту перешкоджають деінтеркаляції літію і відновленню катодної системи літєвого джерела струму.

4. Неізовалентні катйонні заміщення літєвого фериту йонами Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} приводять до руйнувань надструктурних вкоріненнь у октапідґратці. Заміщення йонами Al^{3+} та квазірівновагові умови синтезу сприяють збереженню надвпорядкування у кристалографічному напрямі $\langle 110 \rangle$ у вигляді чергувань йонів (Fe^{3+} , Al^{3+}): $\text{Li}^+ = 3 : 1$, при цьому розміщення катйонів у межах тетраедричних позицій носить стохастичний характер з порушенням біноміального закону розподілу.

5. Електронна провідність шпінельних фаз літєвого фериту є суперпозицією перкаляційного $\text{Fe}^{2+}_{\text{окта}} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}_{\text{окта}}$ та активаційного процесів. За кімнатної температури переважають перкаляційні механізми струмоутворення, інтенсивність яких визначається вмістом йонів Феруму Fe^{2+} у октапідґратці. За температури $T > 500$ К домінуючим є вклад активаційної генерації носіїв заряду, що реалізується переважно на межах фазових утворень та межах зерен. Енергія активації провідності зразків залежить від виду та вмісту первня легування, а також режиму охолодження від температури синтезу і лежить у межах 0,12-1,0 еВ.

6. Квазірівновагові умови синтезу твердих розчинів літєвого фериту та літєвого алюмінату зумовлюють існування температурного діапазону $\sim 350 - 400$ К із сегнетоподібною поведінкою електричних параметрів, викликану механізмами поляризації міжзеренних меж та меж мезоскопічних утворень за рахунок електростимульованої міграції йонів Li^+ . Зі зростанням ступеня заміщення Феруму Магнієм у літєвому фериті значення провідності практично не змінюється внаслідок участі у стрибковому механізмі стабільних комплексів $[\text{Li}^+_{\text{тетра}} \text{Fe}^{3+}_{\text{окта}}]$, при цьому різке (10^2 разів) зростання провідності для гартованих зразків визначається підвищенням вмістом Fe^{2+} і, в залежності від ступеня легування

Mg^{2+} , монотонно спадає від $\sim 2,45 \cdot 10^{-4}$ $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (для $y = 0,1$) до $4,35 \cdot 10^{-6}$ $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (для $y = 1,0$).

7. Йонна Li^+ складова провідності літій-вмісних складних оксидів є характерною для квазірівновагово отриманих систем всіх складів. Електростимульоване перенесення Літію здійснюється в основному в об'ємі зерен шпінельної структури, а також за рахунок дифузії йонів Li^+ у зернах псевдобрукітної фази зразків, легуваних Титаном. Максимальне значення коефіцієнта дифузії характерне для сильнодефектних однофазних магній-заміщених літійованих феритів і складає $\sim 0,5 \cdot 10^{-12}$ cm^2/s . Дослідження процесу інтеркаляції літію у структуру показує зниження коефіцієнта дифузії вкорінення Li^+ під час зменшення катод-анодної різниці потенціалів.

8. Йонна Li^+ провідність керамічно синтезованих нестехіометричних оксидів системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ ($0,1 \leq y \leq 1,0$) зменшується у зв'язку з руйнуванням надвпорядкувань у октапідґратці шпінелі з одночасною деформацією ґратки через тетралокалізацію Zn^{2+} . Високі ступені легування Цинком ($y \geq 0,6$) сприяють утворенню $\sim 5\%$ фази LiFeO_2 з ромбедрічною структурою, придатної до інтеркаляційного вкорінення літію), а при $y = 1,0$ залишається непрореагованого $\sim 15\%$ ZnO_2 .

9. Електрохімічне вкорінення Літію у матрицю з переважаючим вмістом літій-цинкового фериту та кристалічними включеннями LiFeO_2 носить ступінчастий характер завдяки вищому потенціалу (~ 4 В) останнього відносно Li/Li^+ і первинній інтеркаляції Літію у шарувату структуру з наступною трансформацією інтеркаляту у шпінельну фазу. Вкорінення йонів Li^+ у тетраедричну підґратку літій-цинкового фериту має незворотний характер через блокування дифузії літію тетраскоординованими йонами Zn^{2+} .

10. Розрядна ємність нестехіометричних літій-магнієвих феритів набуває максимального значення 505,7 А·год./кг для квазірівновагових систем, у яких співвідношення вмісту катйонів $\text{Mg}_{\text{окта}}/\text{Mg}_{\text{тетра}} \approx 2:1$ завдяки рівномірному розширенню обидвох катйонних підґраток шпінелі, що створює передумови для міграції Li^+ між вільними тетра- та октаскоординованими позиціями. Участь у процесі циклювання електрохімічних чарунок на основі цих систем. Зростання на $\sim 2\%$ накопичуваної питомої ємності електрохімічних чарунок на основі цих систем у перших циклах заряд-розряду зумовлено включенням у процеси деінтеркаляції синтезно вкоріненого Літію. Нестабільна розрядна характеристика загартованих зразків є наслідком зростання числа позицій вкорінення Літію, утворених у результаті нерівновагового стану системи.

11. Метастабільність станів твердих розчинів шпінельних літєвих феритів та алюмінатів дозволяє отримати катодну речовину в одному циклі керамічного синтезу без залучення додаткових

технологічних прийомів. Окремі структурні та мікροструктурні утворення такої системи, зумовлені існуванням твердого колоїду із зерен фаз, міжзерених та міжфазних меж, а також мезоструктурних формувань, забезпечують ефективну електростимульовану дифузію у зерна шпінелі та транспортування електронів провідності до місця електрохімічної реакції, що забезпечує питомі значення ємності та енергії катодів відповідно ~ 300 А·год./кг та ~ 625 Вт·год./кг.

12. Основними інтеркаляційними матрицями керамік $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-LiOH}$ є високодефектна літійована оксидна шпінель та псевдобрукітна фаза TiFe_2O_5 з каналованою структурою. Електронна провідність у таких композитах здійснюється через електронний обмін йонів Феруму в октапід-гратці шпінелі. Зростання кулонівської ефективності електрохімічних чарунок з катодом на основі літійованого ферум титанату після першого циклу розряду-заряду та стабілізація розрядної напруги наступних процесів розряду на рівні $\sim 2,0$ В зумовлена інтеркаляційною фазовою трансформацією псевдобрукіту до структури шпінелі і залученням у реінтеркаляційні процеси матричних йонів Літію.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше реалізовано системи експериментальних пристроїв літєвих джерел струму із катодами на основі моно- та гетерофазних складних ферумвмісних літійованих оксидів.

2. Експериментально обґрунтовано кінетичну модель електрохімічної інтеркаляції літію у шпінельну структуру магнетиту, катіон-заміщеного літєвого оксофериту та тверді колоїдні системи на їх основі; визначено кінетичні коефіцієнти електростимульованої дифузії літію в оксидну шпінель. Вперше встановлено, що блокування інтеркаляції літієм об'єму зерна шпінельної фази зумовлено невисокими ($\sim 10^{-13}$ см²/с) значеннями коефіцієнта дифузії та його спадною залежністю від катод-анодної різниці потенціалів, а також пріоритетною перевагою першочергового заповнення літієм тетраедрично скоординованих «гостьових» позицій шпінелі і наступною фазовою трансформацією поверхневих об'ємів інтеркаляту.

3. Вперше запропоновано і показано адекватність еквівалентних електричних схем електрохімічних чарунок з літєвим анодом, катодом на основі досліджуваних шпінельних оксидів та органічним електролітом; змодельовано процес розряду літєвого джерела струму у гальваностатичному режимі. Показано вплив складу, способу синтезу матеріалу катоду та структурних утворень на характеристики компонент еквівалентної схеми. Виявлено зростання інтенсивності поляризаційної складової повного комплексного імпедансу електрохімічної системи у процесі

електрохімічної інтеркаляції літію у структуру модифікованої літій-ферумної шпінелі.

4. Вперше показано, що для застосування матеріалу з розвиненою системою гостьових позицій для використання його у ролі катоду літєвого джерела струму необхідне існування простороворозділених об'ємів з високими значеннями електронної та йонної Li^+ провідності.

5. З'ясовано, що вкорінення літію під час інтеркаляції здійснюється в об'єм катоду, а осідання його на поверхні є малим внаслідок мікророзмірності блочної структури речовини катоду. Виявлено існування мікронеоднорідності структури при фазовій гомогенності, що створює передумови накопичення на межах зерен дефектів, сприятливих для дифузійного проникнення йонів Літію вглиб структури.

6. Вперше X-промінево-структурним і мессбауєрівським методами доведено існування мезоскопічної структури у шпінельній фазі алюміній-заміщеного літій-ферумного фериту, що проявляється у наявності в межах одного зерна просторово розділених об'ємів існування фериту, збагаченого або збідненого атомами Феруму та первнем заміщення. Підтверджено стохастичний характер розподілу первнів у октаедричній підгратці такої шпінелі.

7. Вперше виявлено, що синтезовані системи є рядом твердих колоїдних розчинів, де в матриці утворень із меж зерен, фаз та мезоструктурних формувань з високою електронною провідністю існують об'єми з високими значеннями йонної провідності. Квазірівноваговими умовами синтезу забезпечується контакт таких об'ємів, а отже, і електростимульовану дифузію Li^+ у всьому об'ємі зерна.

8. Вперше виявлено сегнетоелектричний фазовий перехід у синтезованих зразках під час легування магнієм та алюмінієм, встановлено температури Кюрі-Вейса фазового переходу у сегнетоелектричний стан та температурні діапозони існування сегнетоелектричної фази.

9. Вперше показано, що формування йонно-електронно-транспортної системи можливе в єдиному запропонованому циклі керамічної синтезу матеріалу.

Практичне значення отриманих результатів

1. Запропоновано метод отримання в одному технологічному циклі катодних матеріалів для первинних літєвих джерел струму. Ряд синтезованих матеріалів є здатними до зворотньої інтеркаляції Літію (Li^+) в структуру «господаря», стабільними в органічному розчині електроліту і можуть застосовуватися у ролі активної речовини в електрохімічних системах.

2. Розроблено ряд експериментальних методик, які можна використовувати для діагностики

електрохімічних властивостей катодних матеріалів на основі аналізу їх провідних та діелектричних властивостей.

3. Отримано лабораторні макети первинних літєвих хемічних джерел струму, які мають стабільну розрядну напругу протягом тривалого

часу розряду ($t \approx 585$ год.) за густини струму 20 мкА/см^2 і високі питомі значення накопиченого заряду та енергії.

4. Визначено експлуатаційні параметри лабораторних зразків ЛДС на синтезованих катодах.

Література

1. **Гасюк І.М.** Складні шпінельні оксиди як перспективні матеріали електродів літєвих джерел струму / І.М. Гасюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 275–288.
2. **Гасюк І.М.** Визначення коефіцієнта дифузії іонів літію в Fe_3O_4 методами циклічної вольтамперометрії та спектроскопії електродного імпедансу / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, О.М. Угорчук, Л.С. Кайкан, М.Я. Січка, Т.В. Грабко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 1. – С. 244–252.
3. Остафійчук Б.К. Диелектрические свойства магний-замещенной литий-железной шпинели на основе температурных импедансных исследований / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, Л.С. Кайкан, В.В. Угорчук, П.О. Сулим // Электрохимическая энергетика. – 2011. – Т. 11, № 1 – С. 47–55.
4. **Гасюк І.М.** Визначення коефіцієнта дифузії іонів літію в катодному матеріалі на основі Fe_3O_4 / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, О.М. Угорчук, Л.С. Кайкан, М.Я. Січка, Б.Я. Депутат // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – 1/8 (49). – С. 4–12.
5. **Гасюк І.М.** Дослідження дифузійних процесів при інтеркаляції літію у фторид магнію / І.М. Гасюк, І.М. Будзуляк, М.Я. Січка, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан // Вісник національного технічного університету «ХПИ». – 2010. – Т. 57. – С. 114–121.
6. Остафійчук Б.К. Стрибова провідність в магній-заміщених літій-залізних шпінелях / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, Л.С. Кайкан, В.В. Угорчук, П.О. Сулим, П.П. Якубовський // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – 6/5 (48). – С. 18–22.
7. Остафійчук Б.К. Розвпорядкування структури твердих розчинів літій-залізної та літій-алюмінієвої шпінелі / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, В.В. Мокляк, Б.Я. Депутат, І.П. Яремій // Металлофізика и новейшие технологии. – 2010. – Т.32, №2. – С. 209–224.
8. **Гасюк І.М.** Структурне моделювання процесу розряду в літій-іонних джерелах живлення / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11, №2. – С. 493–498.
9. **Гасюк І.М.** Вплив частоти і складу на провідні і діелектричні властивості нестехіометричних шпінелей складу $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ / І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, В.В. Угорчук, П.П. Якубовський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 1. – С. 77–82.
10. **Гасюк І.М.** Фізико-хімічні процеси електрохімічної інтеркаляції Li^+ у Zn - заміщені літій – залізні шпінелі / І.М. Гасюк, С.А. Галігузова, В.В. Мокляк // Металлофізика и новейшие технологии. – 2009. – Т. 32, №12. – С. 1719–1729.
11. Остафійчук Б.К. Частотні залежності електрофізичних параметрів перехідних шарів катод-електроліт літєвих джерел струму / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, Л.С. Канкан, П.О. Сулим, О.В. Морушко, А.М. Гамарник // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Вип. 438: Фізика. Електроніка. – Чернівці: Рута, 2009. – Випуск 438. – С. 107–112.
12. **Гасюк І.М.** Мессбауерівське і рентгеноструктурне дослідження Mg -заміщених літій-залізних шпінелей / І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, С.А. Галігузова, П.П. Якубовський // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник праць. Фізика. Електроніка. – Чернівці: Рута. – 2009. – Випуск 438. – С. 100–106.
13. **Гасюк І.М.** Поляризаційний механізм електричних властивостей системи $\text{Li}_{0.5+0.5x}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,67$) / І.М. Гасюк, Р.В. Ільницький, Т.В. Грабко, М.Я. Січка // Фізика і хімія твердого тіла – 2009. – Т.10, №1. – С. 62–67.
14. **Гасюк І.М.** Электрофизические свойства нестехиометрических литий-железных шпинелей, замещенных ионами магния / И.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, В.В. Угорчук, Т.В. Грабко // Электрохимическая энергетика. – 2008. – Т. 8, № 1. – С. 58–63.
15. Остафійчук Б.К. Температурно-частотні характеристики перенесення заряду у нестехіометричній системі $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$ / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, В.В. Угорчук, М.Я. Січка // Металлофізика и новейшие технологии. – 2008. – Т.30, № 7. – С. 879–887.
16. Остафійчук Б.К. Структурні особливості гетеровалентно-заміщених $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ -шпінелей / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, І.П. Яремій, Л.С. Кайкан, С.А. Галігузова, П.П. Якубовський, М.Я. Січка // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, №3. – С. 479–487.

17. Остафійчук Б.К. Рентгеноструктурні дослідження літій-залізної шпінелі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ допованої іонами алюмінію / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, Б.Я. Депутат, І.П. Яремій, Л.С. Кайкан, Т.В. Грабко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №1. – С. 24–29.
18. **Гасюк І.М.** Модифікація катодного матеріалу на основі літій-залізної шпінелі шляхом заміщення іонами магнію / І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат, П.П. Якубовський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, № 3. – С. 613–621.
19. **Гасюк І.М.** Вариант разработки автоматизированной многоканальной установки циклирования электрохимических ячеек / И.М. Гасюк В.В. Угорчук, Ю.И. Стрелецкий, В.В. Бачук, Ю.Г. Матейшина // Датчики и системы. – 2007. – Т. 97, № 6. – С. 39–40.
20. **Гасюк І.М.** Автоматизированная многоканальная установка циклирования электрохимических ячеек / И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Ю.И. Стрелецкий, В.В. Бачук // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2007. – Т. 115, № 3. – С. 8–10.
21. Остафійчук Б.К. Низькочастотні температурні залежності провідних властивостей нестехіометричної Li-Fe-шпінелі, заміщеної іонами титану / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, І.М. Будзуляк, В.В. Угорчук, О.В. Морушко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т. 5. – Вип. 3. – С. 845–855.
22. Остафійчук Б.К. Температурна залежність провідності нестехіометричних Li-Ti ферошпінелей / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, В.В. Угорчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 486–493.
23. **Гасюк І.М.** Вплив заміщення магнієм та режимів термообробки на провідні властивості залізо-літійової шпінелі / І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, Т.В. Грабко // Фізика і хімія твердого тіла – 2007. – Т.8, №1. – С. 28–34.
24. Остафійчук Б.К. Провідні та діелектричні властивості Mg-заміщених літій-залізних шпінелей / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №3. – С. 471–476.
25. **Гасюк І.М.** Интеркаляционные процессы в лазерно облученном рутиле, модифицированном α -Fe и Fe_3O_4 / И.М. Гасюк, И.М. Будзуляк, В.В. Угорчук, В.О. Коцюбинский, С.А. Галигузова // Электрохимическая энергетика. – 2006. – Т. 6, № 2. – С. 86–91.
26. **Гасюк І.М.** Катодні матеріали літійових джерел струму на основі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ / І.М. Гасюк, І.М. Будзуляк, С.А. Галігузова, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2006. – Т. 4. – Вип. 3. – С. 613–622.
27. Остафійчук Б.К. Mg - заміщені $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ шпінелі. Електричні та електрохімічні дослідження / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, Л.С. Кайкан, Б.Я. Депутат, О.М. Морушко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 2. – С. 202–206.
28. **Гасюк І.М.** Термічне допіювання α -Fe і Fe_3O_4 та лазерна модифікація нанодисперсного TiO_2 / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, В.В. Бачук, І.П. Яремій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 1. – С. 161–166.
29. Остафійчук Б.К. Рентгенівські $K_{\beta 2,5}$ емісійні смуги Ti від нанокристалічного діоксиду титану, інтеркальованого іонами літію / Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, **І.М. Гасюк**, Р.В. Ільницький // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 2. – С. 271–276.
30. Остафійчук Б.К. Особливості елементного складу поверхні монокристалів In_4Se_3 , підданих лазерній обробці / Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, **І.М. Гасюк**, І.А. Косско // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 1. – С. 81–84.
31. Копаев А.В. Эволюция ближнего, мезоскопического и дальнего порядков в структуре магний-цинковых ферритов / А.В. Копаев, **І.М. Гасюк**, Б.К. Остафійчук, З.А. Самойленко, Н.Н. Ивахненко, В.П. Пашенко // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – Вып. 3. – С. 83–87.
32. Копаев О.В. Структурні дослідження нікель-цинкових феритів, отриманих методом до шихтування / О.В. Копаєв, Б.К. Остафійчук, М.О. Бакума, **І.М. Гасюк** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 4. – С. 606–611.
33. Остафійчук Б.К. Вплив незначних катіонних заміщень на магнітну мікроструктуру магній-цинкових феритів / Б.К. Остафійчук, **І.М. Гасюк**, О.В. Копаєв, В.М. Надутов // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2, №3. – С. 387–394.
34. Ostafiychuk V.K. Study of magnetically ordered structure formation in magnesium-zinc ferrites using Mossbauer method / В.К. Ostafiychuk, О.В. Kopayev, **І.М. Gasyuk.**, V.P. Paschenko // Functional Materials. – 2001. – Vol.8. – No.3. – P. 502-507.
35. Пат. 24934 Україна, МПК Н 01 М 4/00. Катодний матеріал для літій-іонного електричного елемента струму / **Гасюк І.М.**, Кайкан Л.С., Угорчук В.В.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № у 2007 00036; заявл. 02.01.07; опубл. 25.07.07, Бюл. № 11.
36. Пат. 27493 Україна, МПК Н 01 М 4/00. Високопровідна катодна речовина літій-іонного електричного аккумулятора / **Гасюк І.М.**, Угорчук В.В., Депутат Б.Я.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № у 2007 00034; заявл. 02.01.07; опубл. 12.11.07, Бюл. № 11.

37. Пат. 81673 Україна, МПК Н 01 М 4/24, Н 01 М 4/36, Н 01 М 4/52, С 01 G 49/02. Літій-іонне джерело електричного струму / Остафійчук Б.К., **Гасюк І.М.**, Угорчук В.В., Галігузова С.А., Кайкан Л.С.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № а200511903; заявл. 12.12.05; опубл. 25.01.08, Бюл. № 9.
38. Пат. 32110 Україна, МПК Н 01 М 4/24, С 01 G 49/02, Н 01 М 4/52. Електрохімічне джерело струму / **Гасюк І.М.**, Угорчук В.В., Кайкан Л.С., Яремій І.П.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № у 2007 11938; заявл. 29.10.07; опубл. 12.05.08, Бюл. № 9.
39. Пат. 32111 Україна, МПК Н 01 М 4/24, С 01 G 49/02, Н 01 М 4/52. Високоємнісне джерело електричного струму / **Гасюк І.М.**, Кайкан Л.С., Угорчук В.В.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № у 2007 11939; заявл. 29.10.07; опубл. 12.05.08, Бюл. № 9.
40. Пат. 41704 Україна, МПК Н 01 М 6/14. Електрохімічне джерело струму / **Гасюк І.М.**, Грабко Т.В., Якубовський П.П.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № у 2008 09360; заявл. 17.07.08; опубл. 10.06.09, Бюл. № 11.
41. Пат. 45058 Україна, МПК Н 01 М 4/00. Катодний матеріал літєвого джерела струму / **Гасюк І.М.**, Гамарник А.М., Січка М.Я. Грушевський Т.Б.; Прикарпатський нац. університет ім. В. Стефаника. – № у 2009 04834; заявл. 18.05.09; опубл. 26.10.09, Бюл. № 20.
42. **Гасюк І.М.** Літєві інтеркаляційні процеси високопористого діоксиду титану, легованого α -Fe та Fe_3O_4 до і після лазерного відпалу / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, О.В. Морушко // Фізика і технологія тонких плівок: Матеріали Ювілейної X Міжнародної конференції. Ів.-Франківськ, 16–21 травня. 2005 р. – Івано-Франківськ, 2005. – Т. 2. – С. 61–62.
43. **Гасюк І.М.** Про можливість застосування літій-залізної шпінелі в якості катодного матеріалу хімічного джерела струму / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, С.А. Галігузова // Фізика і технологія тонких плівок: Матеріали Ювілейної X Міжнародної конференції. Ів.-Франківськ, 16–21 травня. 2005 р. – Ів.-Франківськ, 2005. – Т.2. – С. 150-151.
44. Галігузова С.А. Нерівноважний синтез Zn-заміщених літій-залізних шпінелей / С.А. Галігузова, Л.С. Кайкан, І.П. Яремій, В.В. Бачук // Фізика і технологія тонких плівок: Матеріали Ювілейної X Міжнародної конференції. Ів.-Франківськ, 16–21 травня. 2005 р. – Ів.-Франківськ, 2005. – Т. 2. – С. 176-177.
45. **Гасюк І.М.** Интеркаляционные процессы в лазерно-облученном рутиле модифицированном α -Fe и Fe_3O_4 / И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан, Р.В. Ильницкий // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы VI Международной конференции. Саратов, 5–9 сентября 2005 г. – Саратов. Россия, 2005. – С. 80–83.
46. **Гасюк І.М.** Диэлектрические и интеркаляционные свойства цинкзамещенных шпинелидов / И.М. Гасюк, С.А. Галигузова, О.В. Морушко // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы IX Международной конференции. Уфа, 14–18 августа 2006 г. – Уфа. Россия, 2006. – С. 111–114.
47. **Гасюк І.М.** Использование модифицированной литий – железной шпинели в качестве катодных материалов ЛИТ / И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, С.А. Галигузова // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы IX Международной конференции. Уфа, 14–18 августа 2006 г. – Уфа. Россия, 2006. – С. 98.
48. Стрилецький Ю.І. Варіант розробки автоматизованої багатоканалної установки циклювання електрохімічних ячеек / Ю.І. Стрилецький, **І.М. Гасюк**, В.В. Угорчук // Фундаментальні проблеми преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы IX Международной конференции. Уфа, 14–18 августа 2006 г. – Уфа. Россия, 2006. – С. 315.
49. **Гасюк І.М.** Імпедансні дослідження електропровідності нестехіометричних шпінелей складу $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Ti_xO_4$ ($0 < x < 1$) / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: Матеріали XI Міжнародної конференції. Ів.-Франківськ, 7–12 травня. 2007 р. – Ів.-Франківськ, 2007. – Т.2. – С. 172–173.
50. **Гасюк І.М.** Структурні особливості заміщення літій-залізної шпінелі алюмінієм / І.М. Гасюк, Б.Я. Депутат, І.П. Яремій // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: Матеріали XI Міжнародної конференції. Ів.-Франківськ, 7–12 травня. 2007 р. – Ів.-Франківськ, 2007. – Т.2. – С. 172–173.
51. **Гасюк І.М.** Вплив температури спікання на провідні властивості системи $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ / І.М. Гасюк, С.А. Галігузова // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем Матеріали XI Міжнародної конференції. Ів.-Франківськ, 7–12 травня. 2007 р. – Ів.-Франківськ, 2007. – Т.2. – С. 213-214.
52. **Гасюк І.М.** Вплив заміщення магнію на імпедансні та електрохімічні властивості $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Mg_xO_4$ шпінелі / І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, О.В. Морушко, Т.В. Грабко // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем Матеріали XI Міжнародної конференції. Ів.-Франківськ, 7–12 травня. 2007 р. – Ів.-Франківськ, 2007. – Т.2. – С. 212-213.

53. **Gasyuk I.M.** Impedans of research of hard electrolytes on basis $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ / I. M. Gasyuk, V.V. Ugorchuk // New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation: 5th International Conference NEET-2007. Zakopane, 12-15 June 2007. – Zakopane. Poland, 2007. – P.47.
54. **Гасюк И.М.** Импедансные исследования температурной зависимости электропроводимости нестехиометрических шпинелей состава $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) / И.М. Гасюк, В.В. Угорчук // К 50-летию Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН // XIV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). Екатеринбург, 10–14 сентября 2007г. – Екатеринбург, Россия, 2007. – Т.2. – С. 41.
55. **Гасюк И.М.** Применение литий-железных шпинелей в качестве катодных материалов ЛИТ / И.М. Гасюк, С.А. Галигузова // XIV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). Екатеринбург, 10-14 сентября 2007г. – Екатеринбург, Россия, 2007. – Т.2. – С. 40.
56. **Гасюк И.М.** Частотні залежності провідності шпінелі складу $\text{Li}_{0.5+0.5x}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,67$) / I.M. Gasyuk, T.V. Grabko // Всеукраїнська конференція молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології” СММТ – 2008. Київ, 12-14 листопада 2008р. – Київ. Україна, 2008. – С. 262.
57. **Гасюк И.М.** Использование нестехиометрической керамики состава $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.4}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$ в качестве катода ЛИТ / И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, И.П. Яремий, П.П. Якубовський // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы VII Международной конференции. Саратов, 23–27 июня 2008 г. – Саратов. Россия, 2008. – С. 47–49.
58. **Гасюк И.М.** Синтезное модифицирование катодного материала ЛИТ на основе литий-железной шпинели / И.М. Гасюк, С.А. Галигузова, О.В. Морущко // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы VII Международной конференции. Саратов, 23–27 июня 2008 г. – Саратов. Россия, 2008. – С. 44-46.
59. **Гасюк I.M.** Температурна залежність провідності нестехіометричних Li-Ti ферошпінелей / I.M. Gasyuk, V.V. Ugorchuk, P.P. Yakubovskiy // Харківська нанотехнологічна асамблея-2008. Харків, 26–30 травня 2008 р. – Харків. Україна, 2008. – С. 184–190.
60. **Гасюк I.M.** Фізико-хімічні процеси електрохімічної інтеркаляції Li^+ у Zn - заміщені літій – залізни шпінелі / I.M. Gasyuk, S.A. Galiguzova, V.V. Moklyak // Современные проблемы физики металлов: Международная конференция Национальная академия наук Украины, Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова. Украина, Киев 7-9 октября 2008 г. – Киев, 2008. – С. 172-173.
61. **Гасюк I.M.** Електрохімічні властивості катодного матеріалу на основі літій-залізної шпінелі допованої іонами титану / I.M. Gasyuk, V.V. Ugorchuk, V.V. Moklyak // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: Матеріали XII Міжнародної конференції. Ів.-Франківськ, 18–23 травня 2009 р. – Ів.-Франківськ, 2009. – Т.2. – С. 150–152.
62. **Гасюк И.М.** Структура и мессбауэровские исследования литий-железной шпинели легированной алюминием / И.М. Гасюк, В.В. Мокляк, Б.Я. Депутат, И.П. Яремий // Мёссбауэровская Спектроскопия и ее Применения: XI Международная конференция, Россия, Екатеринбург, 2009г. – Екатеринбург, Россия, 2009. – С. 30.
63. **Гасюк И.М.** О возможности применил нанодисперсного фторида магния в качестве катодного материала химического источника тока / И.М. Гасюк, М.Я. Сичка, В.В. Угорчук, П.О. Сулим // Третья Всероссийская конференция по наноматериалам “НАНО 2009”, Екатеринбург, 20-24 апреля 2009 г. – Екатеринбург: Уральское издательство, 2009. – С. 871.
64. **Гасюк И.М.** Использование фторида магния в качестве положительного электрода литиевых источников тока / И.М. Гасюк, М.Я. Сичка, В.В. Угорчук, С.В. Войтків // Материалы XI международной конференции “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”. Новочеркасск, 13-17 сентября 2010 г. – С. 37–40.
65. **Гасюк И.М.** Структурное моделирование потенциостатического разряда литий-ионных источников питания / И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан, М.Я. Сичка // Материалы XI международной конференции “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”. – Новочеркасск, 13-17 сентября 2010 г. – С. 298–302.
66. **Гасюк И.М.** Влияние частоты и состава на проводимость и диэлектрические свойства нестехиометрических шпинелей состава $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-y}\text{Mg}_y\text{O}_4$ / И.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, В.В. Угорчук // Материалы XI международной конференции “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”. – Новочеркасск, 13-17 сентября 2010 г. – С. 7–11.
67. **Гасюк И.М.** Определение коэффициента диффузии ионов лития в Fe_3O_4 методом импедансной спектроскопии / И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, Т.В. Грабко, Б.Я. Депутат // Материалы XI международной конференции “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”. Новочеркасск, 13-17 сентября 2010 г. – С. 79–84.
68. **Гасюк И.М.** Литий-железная шпинель как перспективный катодный материал литий-ионных источников тока / И.М. Гасюк, С.А. Галигузова, Ю.В. Яворский // Материалы XI международной

конференции “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”. – Новочеркасск, 13-17 сентября 2010 г. – С. 57–60.

69. **Гасюк И.М.** Импедансная спектроскопия шпинелей состава $\text{Li}_{0,5+0,5x}\text{Fe}_{2,5-1,5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 1,67$) / И.М. Гасюк, Т.В. Грабко, Т.Б. Грушевский // Материалы XI международной конференции “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”. – Новочеркасск, 13-17 сентября 2010 г. – С. 27–31.
70. Sulym P.O. Influence of doping by rare-earth elements on electrical properties of lithium-iron spinels / P.O. Sulym, **I.M. Gasuyk** // XIII International conference “Physics and technology of thin films and nanosystems”, Ivano-Frankivsk, 16-21 may 2011. – p. 216.
71. Grabko T.V. On the possibility of using lithium-iron spinels replaced by titanium as a cathode material of chemical power sources / T.V. Grabko, **I.M. Gasuyk** // XIII International conference “Physics and technology of thin films and nanosystems”, Ivano-Frankivsk, 16-21 may 2011. – p. 118.

Гасюк И.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, декан Фізико-технічного факультету.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 535.3, 535.51

Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, В.М. Бойчук, І.В. Горічок

Дефектна підсистема і кристалохімічна модель амфотерної дії атомів Стибію у кристалах плюмбум телуриду PbTe:Sb

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

Запропонована кристалохімічна модель точкових дефектів у легованих атомами Стибію кристалах плюмбум телуриду з урахуванням амфотерної дії домішки (Sb_{Pb}^+ , Sb_{Te}^-). Визначено значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки та її вплив на зміну типу провідності. На основі запропонованих кристалохімічних формул розраховано залежності концентрації точкових дефектів, холлівської концентрації носіїв заряду від вмісту домішки.

Ключові слова: плюмбум телурид, Стибій, легування, точкові дефекти, кристалохімічні формули.

D.M. Freik, L.V. Turovska, V.M. Boychuk, I.V. Gorichok

Defect Subsystem and Crystal-Chemical Model of Amphoteric Influence of Antimony in Lead Telluride Crystals PbTe:Sb

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

Crystal-chemical model of point defects of doped by antimony lead telluride crystals considering the amphoteric influence of dopant (Sb_{Pb}^+ , Sb_{Te}^-) has been suggested. The value of disproportionation of charge state of dopant and its influence on the conductivity type has been determined. Based on the proposed crystal-chemical formulae dependences of concentrations of point defects, Hall concentration of current carriers on dopant content have been calculated.

Key words: lead telluride, antimony, doping, point defects, crystal-chemical formulas.

Стаття постуила до редакції 11.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Плюмбум телурид – ефективний термоелектричний матеріал для середньої ділянки температур 500–850 K [1]. Особливості електронної та фононої підсистем PbTe пов'язані із великим значенням відношення рухливості носіїв (μ) до ґраткової теплопровідності ($\chi_{\text{Г}}$), що і обумовлює порівняно високу його безрозмірну термоелектричну добротність ($ZT = 1,0\text{--}1,2$) [2].

Важливим завданням термоелектричного матеріалознавства є покращення величини ZT , значення якої є визначальним для оцінки

доцільності практичного використання: джерела електричних потужностей, холодильники устави тощо. Беручи до уваги відоме співвідношення для безрозмірної термоелектричної добротності [3]:

$$ZT = \text{const} \left(\frac{m}{m_0} \right)^{\frac{3}{2}} \mu \chi_{\text{Г}}^{-1} T^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

можна стверджувати, що введення атомів домішок, яке призводить до зростання розсіювання фононів і суттєвого зменшення значення $\chi_{\text{Г}}$, є одним із можливих шляхів покращення її величини. Такого ж ефекту можна досягнути і у твердих розчинах [4].

В останні роки помітно зріс інтерес до дослідження природи домішкових станів, які утворюють атоми п'ятої групи в п्लомбум халькогенідах [5-9]. Згідно даних [6], домішки As, Sb і Ві в PbX є донорами, при чому частка електрично активних атомів відчутно менша 1. Можна дати два пояснення останньому ефекту: або значна кількість атомів утворює електрично неактивні комплекси в ґратці сполуки (типу Sb_2Te_3), або домішка розподіляється між катйонною (де вона є донором) і анійонною (де вона є, ймовірно, акцептором) підґратками [5, 7, 8]. У роботах [5, 9] методом емісійної мессбаурівської спектроскопії на ізотопі ^{119}Sb (^{119m}Sn) показано, що домішкові атоми Стилбію у підґратках п्लомбум халькогенідів розподіляються між катйонними і анійонними підґратками, причому в електронних зразках основна частка стилбію локалізується в анійонній підґратці, а в діркових зразках – в катйонній підґратці.

Робота присвячена аналізу амфотерного впливу атомів Стилбію на дефектну підсистему кристалів п्लомбум телуриду та з'ясування зарядового стану домішкових центрів.

I. Фізико-хімічні властивості

PbTe кристалізується у структурі типу NaCl (просторова група $F_m 3_m - O_h^5$) з параметром ґратки $a = 0,6452$ нм і характеризується двосторонньою ділянкою гомогенності, яка визначає n- або p-тип провідності і складний спектр власних точкових дефектів [10-13].

На рис. 1 приведені ізотерми розчинності в системі Pb-Sb-Te з використанням широкого спектра експериментальних методів [14]. Межі ділянки гомогенності були визначені на основі мікроскопічної аналізи даних і з положень вигинів концентраційних залежностей параметра елементарної чарунки, мікротвердості, електрофізичних параметрів та інших властивостей для зразків, відпалених при певній температурі, а потім швидко охолоджених. Ізотерми орієнтовані в напрямку Sb_2Te_3 . Атоми Стилбію, діючи в якості донора, зсувають межі ділянки гомогенності на бік більш високих рівноважних концентрацій (рис. 1).

Представлені в роботі [8] гальваноманітні і термомагнітні дані для матеріалів, у яких Sb займає переважно катйонні позиції, показані на рис. 2 у залежності від температури при нульовій напруженості магнітного поля. Концентрація носіїв у цьому випадку розраховувалася з вимірів коефіцієнта Холла R_H . Значення n мають слабку залежність від температури. Питомий опір ρ в даному випадку з ростом температури збільшується, при цьому значення коефіцієнта термо-е.р.с. α помітно зменшується з ростом T. У випадку заміщення Sb анійонних позицій гальвано-

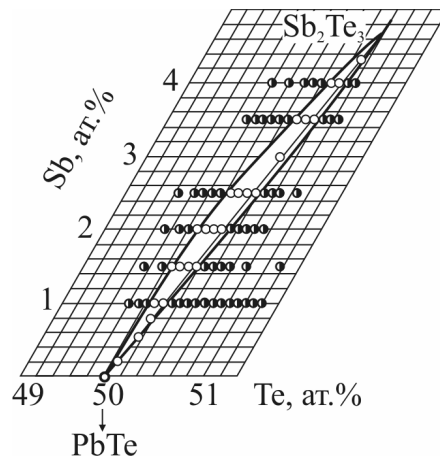


Рис. 1. Ізотерми розчинності в системі Pb-Sb-Te за 820 К [14].

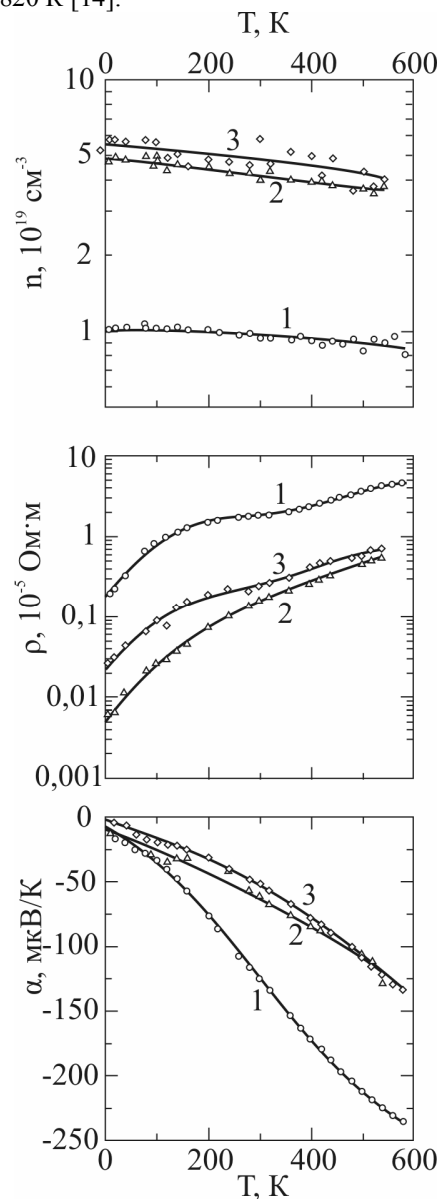


Рис. 2. Температурні залежності концентрації носіїв (n), питомого опору (ρ) та коефіцієнта термо-е.р.с. (α) кристалів: $Pb_{0,9975}Sb_{0,0025}Te$ (1); $Pb_{0,995}Sb_{0,005}Te$ (2); $Pb_{0,99}Sb_{0,01}Te$ (3) [8].

магнітні і термомагнітні дані представлені на рис. 3. Для всіх зазначених термоелектричних параметрів (R_H , ρ , α) спостерігаємо перегини кривих в околі температурних точок 200 К і 400 К.

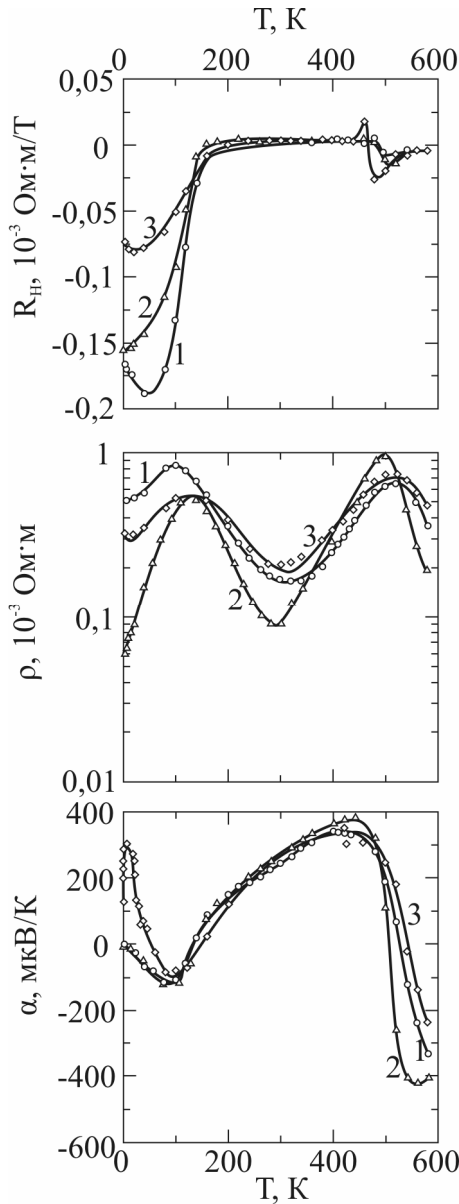


Рис. 3. Температурні залежності коефіцієнта Холла (R_H), питомого опору (ρ) та коефіцієнта термо-е.р.с. (α) кристалів: $PbSb_{0,0025}Te_{0,9975}$ (1); $PbSb_{0,005}Te_{0,995}$ (2); $PbSb_{0,01}Te_{0,99}$ (3) [8].

У роботі [15] електропровідність (σ), коефіцієнт термо-е.р.с. (α), теплопровідність (κ), концентрація носіїв (n) були виміряні за 300 К компенсаційним методом при постійному струмі в постійному магнітному полі в залежності від вмісту атомів Стилбю N_{Sb} . Залежність термо-е.р.с. від складу (рис. 4 – крива 1) має мінімум при 0,3 ат. % Sb . Для зразків, легованих Sb в кількостях вище 0,1 ат. %, має місце зміна знака α , тобто Sb є донором в $PbTe$. Концентрація носіїв (рис. 4 – крива 2) зростає із збільшенням вмісту домішки до 0,3 ат.%. При цьому значення

електропровідності (рис. 4 – крива 3) та теплопровідності (рис. 4, крива – 4) зменшуються зі збільшенням концентрації Sb .

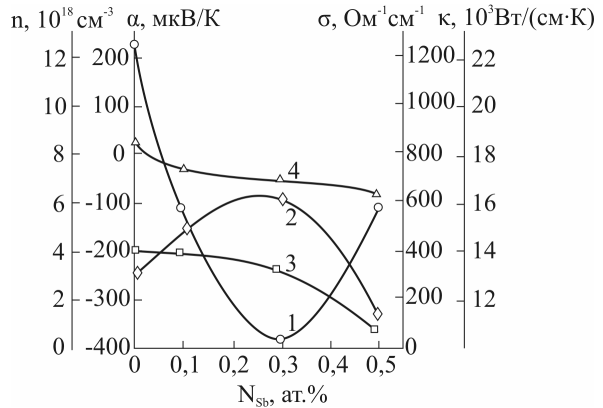
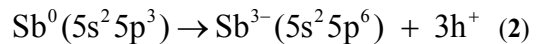


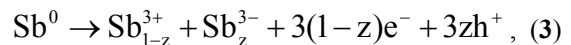
Рис. 4. Залежність термоелектричних параметрів кристалів $PbTe:Sb$ від вмісту стилбю: 1 – коефіцієнт термо-е.р.с. α ; 2 – концентрація носіїв n ; 3 – електропровідність σ ; 4 – теплопровідність κ [15].

II. Кристалоквазіхімічне моделювання

Той факт, що домішка може займати як позиції плюмбуму, так і позиції телуру в кристалічній структурі $PbTe$, можна описати диспропорціонуванням її зарядового стану. Стилбій, заміщуючи плюмбум у його підгратці, є донором з реалізацією його йонізації із стану $Sb^0(5s^25p^3)$ в стан $Sb^{3+}(5s^25p^0) + 3e^-$. Відносно підгратки Pb^{2+} домішка знаходиться у стані $Sb^{3+} \rightarrow Sb_{Pb}^+$. У підгратці телуру атоми Стилбю йонізуються:



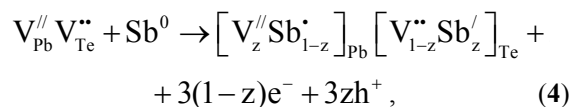
і є акцепторами, і при цьому відносно підгратки Te^{2-} домішка знаходиться у стані $Sb^{3-} \rightarrow Sb_{Te}^-$. Отже, диспропорціонування домішки запишеться наступним чином:



де z – величина диспропорціонування зарядового стану Sb .

Співвідношення між Sb^{3+} та Sb^{3-} і визначатиме донорну чи акцепторну дію домішки.

З погляду кристалоквазіхімічної теорії, яка ґрунтується на означенні антиструктури [16], легуючий кластер для домішки стилбю, за умови розміщення йонів Sb як у катйонній, так і анійонній підгратках, буде представлено наступним чином:



де $V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**}$ – антиструктура PbTe;
 $V_{Pb}^{//}, V_{Te}^{**}$ – вакансії Pb і Te відповідно;
 e^- – електрон;
 h^+ – дірка;
 $„/”, „/”, „/”$ – негативний, позитивний та нейтральний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічна формула n-PbTe зі складним спектром точкових дефектів у катйонній підґратці (одно- і двозарядні вакансії плюмбуму $V_{Pb}^{//}, V_{Pb}^{//}$), згідно [17], має вигляд:

$$\left[Pb_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta}^{/} \right]_{Pb} \left[Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^- \quad (5)$$

Її суперпозицію з легуючим кластером (4) можна представити у вигляді кристалоквазіхімічної формули n-PbTe:Sb:

$$(1-x) \left\{ \left[Pb_{1-\alpha\sigma}^x V_{\alpha\sigma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\sigma\delta}^{/} \right]_{Pb} \left[Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\sigma\delta)e^- \right\} + x \left\{ \left[V_z^{//} Sb_{1-z}^{/} \right]_{Pb} \left[V_{1-z}^{**} Sb_z^{/} \right]_{Te} + 3(1-z)e^- + 3zh^+ \right\} \rightarrow \rightarrow \left[Pb_{(1-x)(1-\alpha\sigma)}^x Sb_{(1-z)x}^{/} V_{\alpha\sigma(1-\delta)(1-x)+zx}^{//} V_{\alpha\sigma\delta(1-x)}^{/} \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\alpha)(1-x)}^x Sb_{zx}^{/} V_{\alpha(1-x)+(1-z)x}^{**} \right]_{Te} (Pb_{\alpha\sigma(1-x)}^{**})_i + \left\{ (2\alpha + \alpha\sigma\delta)(1-x) + 3(1-z)x \right\} e^- + 3zxh^+, \quad (6)$$

де x – атомна частка Sb;
 α – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Pb;
 δ – коефіцієнт диспропорціонування зарядового стану вакансій плюмбуму;
 σ – частка міжвузлових атомів плюмбуму.

Аналогічно запишемо для p-PbTe:Sb. Кристалоквазіхімічна формула нестехіометричного p-PbTe за [17] має вигляд:

$$\left[Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^{/} \right]_{Pb} \left[Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^+ \quad (7)$$

Тоді для p-PbTe:Sb будемо мати:

$$(1-x) \left\{ \left[Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^{/} \right]_{Pb} \left[Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + \beta(2-2\gamma-\delta)h^+ \right\} + x \left\{ \left[V_z^{//} Sb_{1-z}^{/} \right]_{Pb} \left[V_{1-z}^{**} Sb_z^{/} \right]_{Te} + 3(1-z)e^- + 3zh^+ \right\} \rightarrow \rightarrow \left[Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x Sb_{(1-z)x}^{/} V_{\beta(1-\delta)(1-x)+zx}^{//} V_{\beta\delta(1-x)}^{/} \right]_{Pb} \left[Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)}^x Sb_{zx}^{/} V_{\beta\gamma(1-x)+(1-z)x}^{**} \right]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i + \left\{ \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 3zx \right\} h^+ + 3(1-z)xe^-, \quad (8)$$

де β – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Te.

Запропонований механізм легування, а також кристалоквазіхімічні формули (6) та (8) дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α, β), значення диспропорціонування зарядового стану домішки (z) та її вмісту (x). Так, зокрема для n-PbTe:Sb, згідно кристалоквазіхімічної формули (6), повне рівняння електронейтральності запишемо наступним чином:

$$n + |q_{V_{Pb}^{//}}| [V_{Pb}^{//}] + |q_{V_{Pb}^{/}}| [V_{Pb}^{/}] + |q_{Sb_{Te}^{/}}| [Sb_{Te}^{/}] = p + |q_{V_{Te}^{**}}| [V_{Te}^{**}] + |q_{Pb_i^{**}}| [Pb_i^{**}] + |q_{Sb_{Pb}^{/}}| [Sb_{Pb}^{/}], \quad (9)$$

де $n = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + 3(1-z)x)$;

$$p = 3Ax;$$

$$[Sb_{Te}^{/}] = Ax;$$

$$[V_{Pb}^{//}] = A(\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + zx);$$

$$[V_{Pb}^{/}] = A\alpha\sigma\delta(1-x);$$

$$[Sb_{Pb}^{/}] = A(1-z)x;$$

$$[V_{Te}^{**}] = A(\alpha(1-x) + (1-z)x);$$

$$[Pb_i^{**}] = A\alpha\sigma(1-x);$$

$$|q_{V_{Pb}^{//}}| = |q_{Sb_{Pb}^{/}}| = |q_{Sb_{Te}^{/}}| = 1;$$

$$|q_{V_{Pb}^{/}}| = |q_{V_{Te}^{**}}| = |q_{Pb_i^{**}}| = 2;$$

$$A = \frac{2Z}{a^3}, \quad Z - \text{число структурних одиниць в елементарній чарунці};$$

a – параметр ґратки.

Холлівська концентрація носіїв струму $n_H = |n - p|$ в цьому випадку буде визначатися так:

$$n_H = A \left| (2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + 3(1-z)x - 3zx \right|. \quad (10)$$

Аналогічно для p-PbTe:Sb, згідно (8), рівняння електронейтральності має вигляд:

$$n + |q_{V_{Pb}^{//}}| [V_{Pb}^{//}] + |q_{V_{Pb}^{/}}| [V_{Pb}^{/}] + |q_{Sb_{Te}^{/}}| [Sb_{Te}^{/}] = p + |q_{V_{Te}^{**}}| [V_{Te}^{**}] + |q_{Sb_{Pb}^{/}}| [Sb_{Pb}^{/}], \quad (11)$$

де $n = 3A(1-z)x$;

$$p = A(\beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) + 3zx);$$

$$[Sb_{Te}^{/}] = Ax;$$

$$[V_{Pb}^{//}] = A(\beta(1-\delta)(1-x) + zx);$$

$$[V_{Pb}^{/}] = A\beta\delta(1-x);$$

$$[Sb_{Pb}^{/}] = A(1-z)x;$$

$$[V_{Te}^{2-}] = A(\beta\gamma(1-x) + (1-z)x);$$

$$|q_{V_{Pb}^{2-}}| = |q_{Sb_{Pb}^{2+}}| = |q_{Sb_{Te}^{2-}}| = 1;$$

$$|q_{V_{Pb}^{2-}}| = |q_{V_{Te}^{2-}}| = 2.$$

Холлівська концентрація в цьому випадку дорівнює:

$$n_H = A|3(1-z)x - \beta(2-2\gamma-\delta)(1-x) - 3zx|. \quad (12)$$

III. Результати та обговорення

На рис. 5–9 представлені розрахунки залежностей холлівської концентрації носіїв струму (n_H) та концентрації точкових дефектів у кристалах PbTe:Sb від вмісту домішки (x) та диспропорціювання її зарядового стану (z).

З результатів розрахунку холлівської концентрації (рис. 5) видно, що при значенні $z < 0,5$ домішка чинить донорну дію ($[Sb_{Pb}^{2+}] > [Sb_{Te}^{2-}]$). Зокрема для n-PbTe:Sb (рис. 5, а – криві 1, 2) має місце зростання концентрації основних носіїв заряду, а для р-PbTe:Sb (рис. 5, б – криві 1, 2): зменшення концентрації основних носіїв, термодинамічний р-п-перехід та подальше зростання концентрації електронів. При переважанні йонів стибію у позиціях телуру $z > 0,5$ ($[Sb_{Te}^{2-}] > [Sb_{Pb}^{2+}]$) має місце протилежна залежність: у випадку n-PbTe:Sb (рис. 5, а – крива 4) відбувається зменшення концентрації основних носіїв, конверсія провідності з n- на р-тип та подальше зростання концентрації дірок. Для р-PbTe:Sb (рис. 5, б – крива 4) спостерігаємо значне зростання концентрації основних носіїв. У випадку $z = 0,5$ (рис. 5 – крива 3) відбувається повна самокомпенсація домішки (концентрації йонів Sb_{Pb}^{2+} та Sb_{Te}^{2-} рівні) і холлівська концентрація в обох випадках зменшується на малу величину. Відзначені вище особливості поведінки холлівської концентрації носіїв струму в залежності від вмісту домішки та її зарядового стану добре ілюструється на просторовій діаграмі (рис. 6).

Спираючись на експериментальні дані [8, 15] щодо донорної дії домішки, можна зробити висновок про те, що на практиці має місце реалізація випадку $z < 0,5$, тобто концентрація йонів стибію у стані Sb_{Pb}^{2+} переважає над концентрацією Sb_{Te}^{2-} . Зокрема, порівнюючи експериментальні дані роботи [8] із розрахунком даної роботи (рис. 5), значення величини диспропорціювання зарядового стану домішки дорівнює $z \approx 0,45$.

З розрахунку концентрації точкових дефектів для випадку легування стибієм (рис. 7) видно, що домінуючими дефектами як для n-PbTe:Sb, так і для р-PbTe:Sb є йони стибію, які вкорінені як у

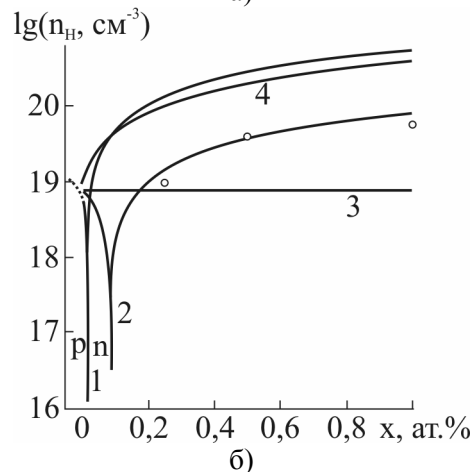
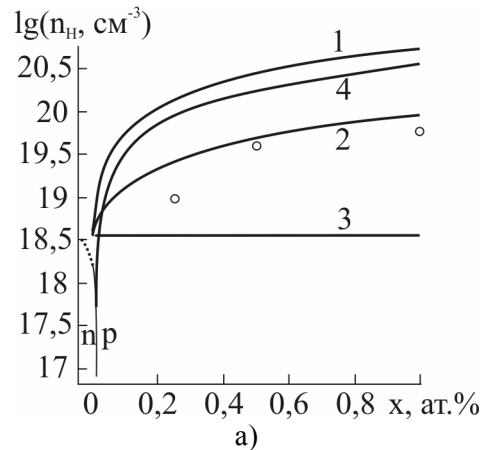


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n_H) в кристалах n-PbTe:Sb (а) та р-PbTe:Sb (б) від вмісту стибію для різних значень величини диспропорціювання зарядового стану домішки z: 1 – 0,2; 2 – 0,45; 3 – 0,5; 4 – 0,7. Точки – експеримент [8].

підґратці плюмбуму Sb_{Pb}^{2+} , так і в підґратці телуру Sb_{Te}^{2-} кристалічної ґратки плюмбум телуриду, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту легуючої домішки Sb (рис. 7 – криві 3, 4). Значний вклад у провідність вносять також двократно йонізовані вакансії плюмбуму V_{Pb}^{2-} та двозарядні вакансії телуру V_{Te}^{2+} , концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту домішки (рис. 7 – криві 5, 2). Варто відмітити, що концентрація таких точкових дефектів як Pb_i^{2+} , V_{Pb}^- у випадку n-PbTe:Sb (рис. 7, а – криві 6, 7) та V_{Pb}^- , Te_i^0 для р-PbTe:Sb (рис. 7, б – криві 7, 8) зі зростання вмісту стибію зменшуються незначно.

На основі розрахованих парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів (рис. 8) видно, що у випадку n-PbTe:Sb найбільший вклад у провідність дають двозарядні аніонні вакансії V_{Te}^{2+} (рис. 8, а – крива 1), а для кристалів р-PbTe:Sb при малому вмісті домішки відповідальними за р-тип провідності є двозарядні вакансії

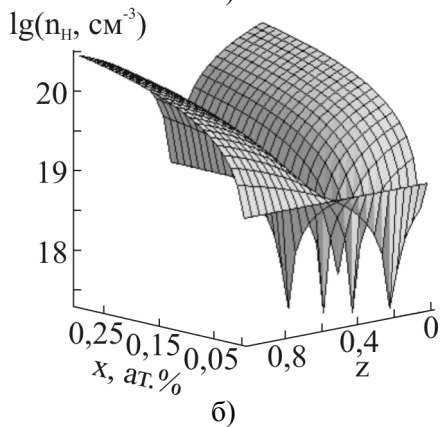
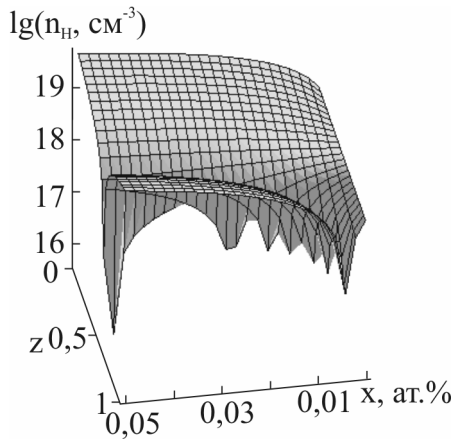


Рис. 6. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму (n_H) кристалів n-PbTe:Sb (а) та р-PbTe:Sb (б) від вмісту домішки (x) та величини диспропорціювання її зарядового стану (z).

плумбуму V_{Pb}^{2-} (рис. 8, б – крива 3), а при більшому вмісті – значний вклад у провідність дають двозарядні вакансії телуру V_{Te}^{2+} (рис. 8, б – крива 1). Такий перерозподіл у концентраціях акцепторних і донорних дефектів добре ілюструє співвідношення інтегральних коефіцієнтів компенсації (рис. 9).

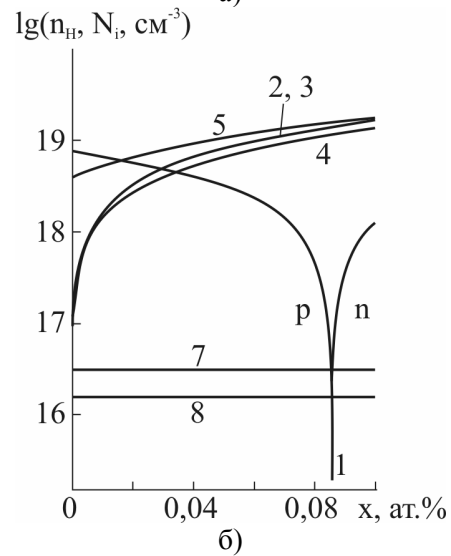
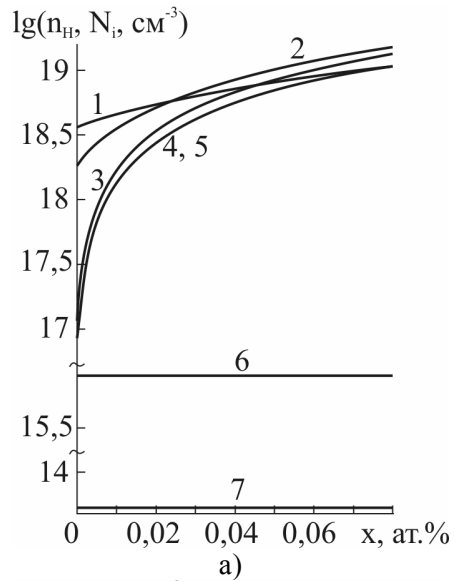


Рис. 7. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (1 – n_H) та концентрації домінуючих точкових дефектів N_i для кристалів n-PbTe:Sb (а) та р-PbTe:Sb (б) від вмісту домішки Sb (x) при $z = 0,45$. N_i : 2 – V_{Te}^{2+} ; 3 – Sb_{Pb}^+ ; 4 – Sb_{Te}^- ; 5 – V_{Pb}^{2-} ; 6 – Pb_i^{2+} ; 7 – V_{Pb}^- ; 8 – Te_i^0 .

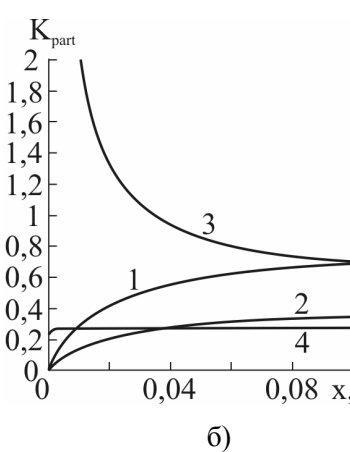
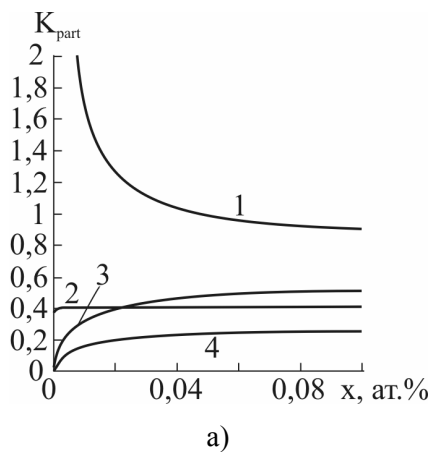


Рис. 8. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів K_{part}

$$1 - K_{V_{Te}^{2+}} = \frac{2V_{Te}^{2+}}{2V_{Pb}^{2-} + V_{Pb}^- + Sb_{Te}^-};$$

$$2 - K_{Sb_{Pb}^+} = \frac{Sb_{Pb}^+}{2V_{Pb}^{2-} + V_{Pb}^- + Sb_{Te}^-};$$

$$3 - K_{V_{Pb}^{2-}} = \frac{2V_{Pb}^{2-}}{2V_{Te}^{2+} + Sb_{Pb}^+};$$

$$4 - K_{Sb_{Te}^-} = \frac{Sb_{Te}^-}{2V_{Te}^{2+} + Sb_{Pb}^+}$$

в кристалах n-PbTe:Sb (а) та р-PbTe:Sb (б) від вмісту стибію при $z = 0,45$.

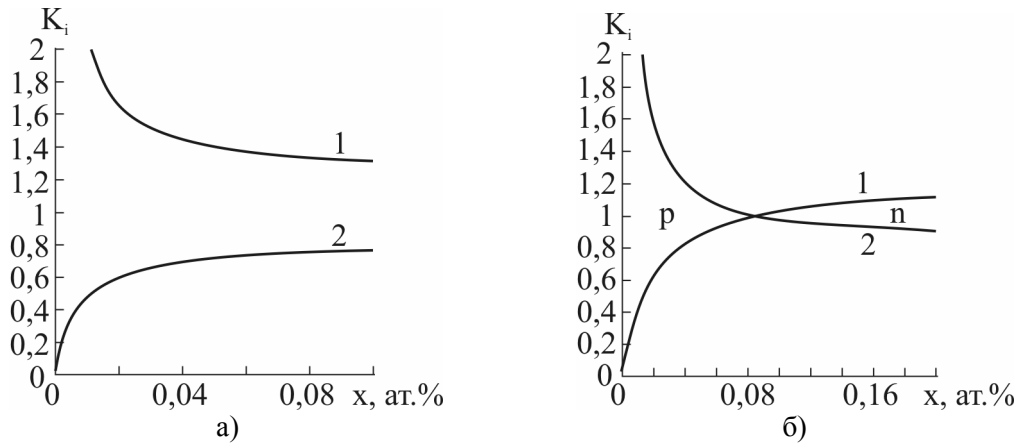


Рис. 9. Залежність інтегральних коефіцієнтів компенсації точкових дефектів K_{int} ($1 - K_d = \frac{2V_{Te}^{2+} + Sb_{Pb}^+}{2V_{Pb}^{2-} + V_{Pb}^- + Sb_{Te}^-}$, $2 - K_a = \frac{Sb_{Te}^- + 2V_{Pb}^{2-} + V_{Pb}^-}{2V_{Te}^{2+} + Sb_{Pb}^+}$) у кристалах n-PbTe:Sb (а) та p-PbTe:Sb (б) від вмісту стибію при $z = 0,45$.

Висновки

1. Проаналізовані фізико-хімічні властивості кристалів плумбум телуриду, легованих стибієм PbTe:Sb.

2. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули нестехіометричних кристалів n- та p-PbTe:Sb, які враховують складний спектр точкових дефектів у плумбум телуриді (V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^- , V_{Te}^{2+} , Pb_{Te}^{2+} , Te_{Te}^0) та різний зарядовий стан йонів домішки Sb^{3+} та Sb^{3-} .

3. Встановлено, що механізмом легування є

заміщення йонами стибію як катйонних, так і аніонних вакансій.

4. Визначено значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки Sb, яке складає $z \approx 0,45$, та її вплив на реалізацію конверсії провідності для кристалів PbTe:Sb.

5. Розраховано залежності холлівської концентрації носіїв струму та концентрації точкових дефектів кристалів n- та p-PbTe:Sb від складу. Показано, що домінуючими дефектами в даному випадку є йони стибію у вузлах кристалічної ґратки плумбум телуриду Sb_{Pb}^+ , Sb_{Te}^- , двозарядні вакансії телуру V_{Te}^{2+} та плумбуму V_{Pb}^{2-} .

Література

1. **Анатьчук Л.И.** Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1979. – 676 с.
2. **Шперун В.М.** Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. За заг. ред. Фреїка Д.М. / В.М Шперун, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів. – Івано-Франківськ: Плай, 2002. – 250 с.
3. **Гурлева Е.А.** Термоэлектрическая эффективность твердых растворов с рассеянным фононов на нецентральных кристаллах / Е.А. Гурлева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.Н. Равич, М.Н. Федоров // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, № 3. – С. 292–298.
4. **Алексеева Г.П.** Концентрация дырок и термоэлектрическая эффективность твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ / Г.П. Алексеева, М.В. Ведерников, Е.А. Нуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.Н. Равич // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, № 8. – С. 935–939.
5. **Мастеров В.Ф.** Положение примесных атомов сурьмы в решетке PbTe, определенное методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии / В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Немов, П.П. Серегин, Н.Н. Троицкая, С.И. Бондаревский // Физика и техника полупроводников. – 1997, – Т. 34, № 8. – С. 1321–1322.
6. **Равич Ю.И.** Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. – Москва: Наука, 1968. – 384 с.
7. **Немов С.А.** Положение примесных атомов мышьяка в решетке PbTe / С.А. Немов, П.П. Серегин, С.М. Иркаев, Н.П. Серегин // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, № 3. – С. 279–281.
8. **Jaworski С.М.** Antimony as an amphoteric dopant in lead telluride / Christopher M. Jaworski, Janusz Tobola, E.M. Levin, Klaus Schmidt-Rohr, Joseph P. Heremans // Physical Review B. – 2009. – V 80. – P. 125208-1–125208-10.
9. **Бордовский Г.А.** Состояния атомов сурьмы и олова в халькогенидах свинца / Г.А. Бордовский, С.А. Немов, А.В. Марченко, А.В. Зайцева, М.Ю. Кожокар, П.П. Серегин // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 4. – С. 437–440.

10. **Dariel M.P.** Carrier concentration gradient generated in p-type PbTe crystals by unidirectional solidification / M.P. Dariel, Z. Dashevsky, A. Jarashnely, S. Shusterman, A. Horowitz // Journal of Crystal Growth. – 2002. – V. 234. – P. 164–170.
11. **Gelbstein Y.** Mechanical properties of PbTe-based thermoelectric semiconductors / Y. Gelbstein, G. Gotesman, Y. Lishzinker, Z. Dashevsky, M.P. Dariel // Scripta Materialia. – 2008. – V. 58. – P. 251-254.
12. **Абрикосов Н.Х.** Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Н.Х. Абрикосов, Л.М. Шалимова. – Москва: Наука, 1975. – 196 с.
13. **Gierlotka W.** Thermodynamic optimization of Pb-Te using ionic liquid model / W. Gierlotka, J. Lapsa, D. Jendrzeczyk-Handzlik // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 479. – P. 152-156.
14. **Rogacheva E.I.** Non-stoichiometry and properties of ternary semiconductor phases of variable composition based on IV–VI compounds // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2005. – V. 66. – P. 2104–2111.
15. **Borisova L.D.** Thermoelectric Properties of Impurity Doped PbTe // Phys. stat. sol. (a). – 1979. – V. 53. – P. K19–K22.
16. **Лисняк С.С.** Кристаллохимическая модель исследований в химии твердого тела // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 29, № 9. – С. 1913-1917.
17. **Бойчук В.М.** Кристаллоквазіхімічні формули нестехіометричного плюмбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси само легування / Бойчук В.М., Ткачик О.В., Туровська Л.В., Дикун Н.І. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 2. – С. 366–373.

Фреїк Д.М. – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Туровська Л.В. – аспірант кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Бойчук В.М. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та експериментальної фізики.

Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Фізико-хемічного інституту.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

М.О. Шевчук

Дефектна підсистема і кристалохімічні моделі дефектоутворення у кристалах самарій сульфід (SmS)

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

Запропоновано кристалохімічні формули для можливих моделей дефектної підсистеми нестехіометричного самарій сульфід. Розраховано залежності холлівської концентрації носіїв струму та концентрації домінуючих точкових дефектів кристалів SmS від вмісту надстехіометричного самарію.

Ключові слова: кристалохімія, точкові дефекти, самарій сульфід, антиструктурний дефект.

M.O. Shevchuk

Defect Subsystem and Crystal-Chemical Models of Defect Formation in Samarium Sulphide Crystals (SmS)

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

Crystal formulae for possible models of the defect subsystem of nonstoichiometric samarium sulphide are offered. Dependences of Hall concentration of current carriers and the concentration of the dominant point defects of SmS crystals on superstoichiometric samarium content are calculated.

Key words: crystal-quasichemistry, point defects, samarium sulphide, antisite defect.

Стаття поступила до редакції 11.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

На сьогодні увагу дослідників привертають сполуки на основі рідкісноземельних первнів (РЗП) у зв'язку із їхніми особливими фізико-хімічними властивостями, перспективою технічних використань у мікроелектроніці, радіотехніці, термоелектричних перетворювачах енергії, отриманні низьких температур [1].

Не дивлячись на широкий спектр робіт, присвячених дослідженню фізико-хімічних властивостей халькогенідів РЗП і, зокрема, Самарій моносульфід (SmS) [1-6], проблеми, що пов'язані з природою і зарядовим станом власних точкових дефектів, залишаються до кінця нерозв'язаними. Завданням даної роботи є з'ясування поведінки надлишкового самарію і його впливи на процеси дефектоутворення.

I. Фізико-хімічні властивості

Самарій моносульфід (SmS) – рідкісноземельний напівпровідник n-типу провідності, який

кристалізується у структуру типу NaCl зі сталою ґратки $a = 0,597$ нм [2]. Встановлено [4, 5], що SmS представляє собою односторонню фазу змінного складу протяжністю (50–54) ат. % Sm. Період кристалічної ґратки самарій сульфід змінюється незначно [2, 6]. Коефіцієнт Холла, електропровідність, термо-е.р.с. і теплопровідність кристалічної ґратки різко змінюються в залежності від складу в інтервалі (50,0-50,5) ат. % Sm і плавно в ділянці (50,5–54,0) ат. % Sm. При цьому в межах ділянки гомогенності сполуки зі збільшенням вмісту самарію холлівська концентрація носіїв струму (рис. 1 – крива 1) і питома електропровідність (рис. 1 – крива 2) зростають, а значення коефіцієнта термо-е.р.с. зменшується (рис. 1 – крива 3) [1, 5]. Крім того, в межах ділянки гомогенності властивості SmS змінюються від напівпровідникових до напівметалічних.

Для стехіометричного SmS, як правило, спостерігається включення фази Sm₃S₄ [3]. З цього витікає, що в об'ємі зразка SmS повинні знаходитися надлишкові йони самарію. Оскільки SmS має ділянку гомогенності на боці надлишку Sm, тому для визначення місця розміщення

надстехіометричного Самарію необхідно розглядати його властивості в межах ділянки гомогенності.

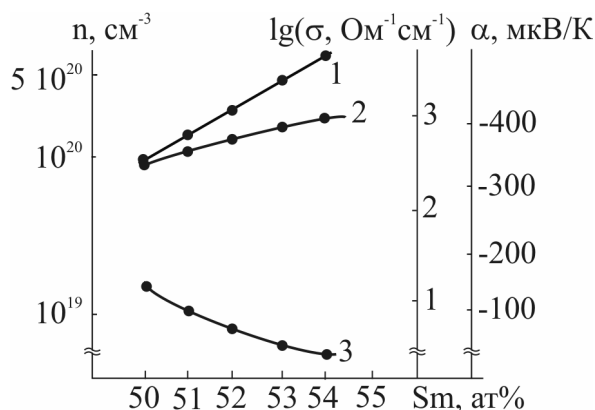


Рис. 1. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n – 1), питомої електропровідності (σ – 2) і термо-е.р.с. (α – 3) SmS від вмісту Самарію [1, 5].

II. Моделі точкових дефектів

Автори [1, 7] стверджують, що двовалентний стан Самарію Sm^{2+} у кристалічній структурі SmS вдається трансформувати у трьохвалентний ($\text{Sm}^{2+} \leftrightarrow \text{Sm}^{3+} + e^-$), тобто він має змішану валентність. Про це, зокрема, свідчать залежності магнітної сприйнятливості Sm від температури [1]. Нагадаємо, що у вільному стані атом Самарію характеризується незаповненим 4f-рівнем і повністю заповненими 5d- і 6s-електронними станами Sm ($4f^6 5d^{10} 6s^2$). Враховуючи відносну енергетичну близькість 4f- і 5d-орбіталей та незначну енергію їх йонізації ($\sim 0,18$ eV), автори [8] прийшли до висновків про можливий перехід 4f-електронів у зону провідності кристалу та їх основну участь у транспортних явищах.

З іншого боку, з врахуванням того, що самарій знаходиться, як правило, у двовалентному стані, в роботах [1, 5, 6] зроблено кілька припущень щодо розміщення надстехіометричного Самарію у кристалічній ґратці сполуки:

- **модель (1):** надлишок Самарію вкорінюється у міжвузля кристалічної ґратки;
- **модель (2):** надлишкові атоми Самарію добудовують катйонну підґратку з утворенням вакансій у підґратці сульфуру;
- **модель (3):** надлишкові атоми Самарію розміщуються в анійонній підґратці, частина вакансій залишається незаповненою.

На рис. 2 представлені значення експериментальної і розрахованої густини в залежності від складу у випадку трьох моделей кристалохемічної будови SmS [6]. Модель (1) не відповідає експериментальній залежності, при чому утворення міжвузлових атомів призвело б до суттєвого збільшення параметра ґратки, що не спостерігається [2, 6]. Модель (2) застосована лише для малих концентрацій надлишкового Самарію. Лише модель (3) задовольняє експериментальним даним на всьому діяпазоні концентрацій. При цьому частина вакансій залишається незаповненою (рис. 3). Таким чином, автори роботи [6] роблять висновок про те, що надстехіометричний Самарій займає як катйонні, так і анійонні позиції (утворення антиструктурного дефекту).

Враховуючи вище відзначене, а також необхідність погодження теоретичних даних із експериментом, нами запропоновано наступні кристалохемічні механізми дефектоутворення у кристалах SmS при надлишку Самарію:

- **Механізм А:** за умови надлишку Самарію у межах ділянки гомогенності деяка його частина ($1-m$) у розрахунку на один моль заміщає катйонні позиції у двозарядному стані Sm^{2+} ($4f^6 5d^{10} 6s^2$), які у кристалічній ґратці є електрично

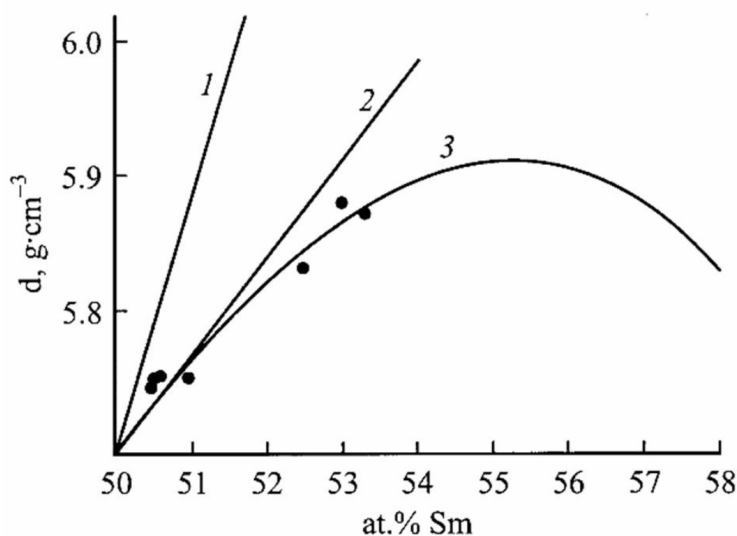


Рис. 2. Залежність густини кристалів SmS від складу. Точки – експеримент; криві – розрахунок для моделей: 1 – (1); 2 – (2); 3 – (3) [6].

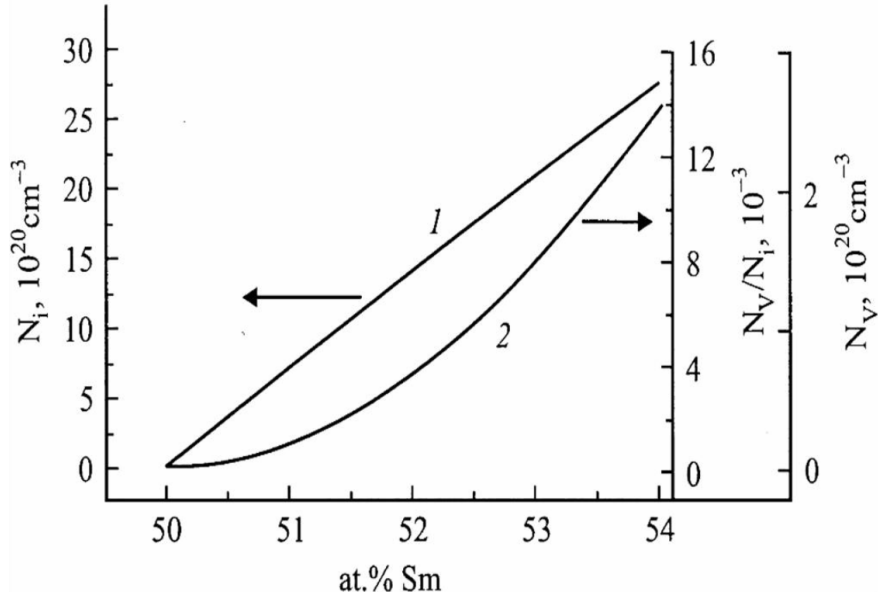
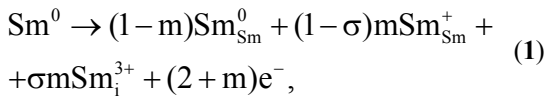


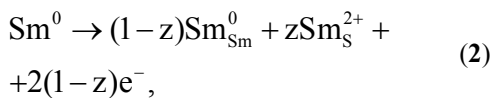
Рис. 3. Залежність концентрацій надлишкового Самарію (крива 1) і вакансій Сульфуру (крива 2) в SmS від ступеня відхилення від стехіометрії [6].

нейтральними Sm_{Sm}^0 . Інша m частина Самарію є електрично активною у трикратно йонізованому стані $Sm^{3+}(4f^5 5d^{10} 6s^2)$, при цьому одні із них $(1-\sigma)m$ займають катйонні місця і є однократно йонізованими донорами Sm_{Sm}^{1+} , решта σm частина – тризарядні йони Sm_i^{3+} – знаходяться в міжвузлях у тетраедричному оточенні йонів Сульфуру. Це є досить ймовірним, так як йонний радіус Sm^{3+} (0,147 нм) є меншим за йонний радіус Sm^{2+} (0,165 нм) та атомний радіус Самарію (0,180 нм) [9]. Таким чином, Самарій у кристалічній ґратці SmS може розміщуватися у трьох наступних позиціях:



де m – величина диспропорціювання зарядового стану надлишкового Самарію;
 σ – частка міжвузлового Самарію.

• **Механізм В:** утворення антиструктурного дефекту та катйонних і аніонних вакансій. Частина надлишкового Самарію $(1-z)$ займає катйонні позиції, які є електрично нейтральними Sm_{Sm}^0 , а решта z – аніонні позиції, у результаті чого утворюються антиструктурні дефекти, які знаходяться у двозарядному стані Sm_S^{2+} . Таке диспропорціювання можна описати за допомогою наступної схеми:



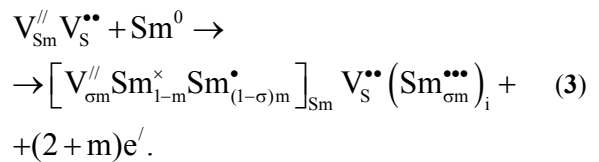
де z – частка надстехіометричного Самарію, який займає антиструктурні позиції Sm_S .

III. Кристалоквазіхімічна аналіза дефектної підсистеми

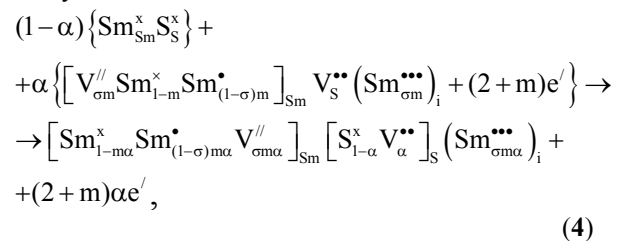
В основі кристалоквазіхімічної аналізи лежить суперпозиція відповідного легуючого кластера і кристалохімічної формули сполуки [10]. Кристалоквазіхімічний кластер формується на основі антиструктури, яка для SmS має вигляд $V_{Sm}^{//} V_S^{**}$. Тут $V_{Sm}^{//}$, V_S^{**} – вакансії Sm і S відповідно, „/”, „**” – негативний та позитивний заряди відповідно.

Використовуючи метод кристалоквазіхімії та припущення щодо моделей дефектоутворення, методом кристалоквазіхімії опишемо дефектну підсистему n -SmS:

• **Механізм А.** Кристалоквазіхімічний кластер n -SmS (надлишок Самарію у межах ділянки гомогенності) з урахуванням утворення міжвузлового Самарію та диспропорціювання зарядового стану надлишкового компоненту буде представлений як:



Тоді кристалоквазіхімічна формула буде наступною:



де α – відхилення від стехіометричного складу в основній матриці на боці Самарію;

e' – електрон;

„x” – нейтральний заряд.

Запропонований механізм дефектоутворення, а також кристалоквазіхімічна формула (4) дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α).

Рівняння електронейтральності для випадку (4) матиме вигляд:

$$n + q_{V_{Sm}''} [V_{Sm}'''] = p + q_{V_S''} [V_S'''] + q_{Sm_{Sm}^{\bullet}} [Sm_{Sm}^{\bullet}] + q_{Sm_i^{\bullet}} [Sm_i^{\bullet}], \quad (5)$$

де $n = A\alpha(2 + m)$;

$$[V_{Sm}'''] = A\sigma m\alpha;$$

$$[V_S'''] = A\alpha;$$

$$[Sm_{Sm}^{\bullet}] = A(1 - \sigma)m\alpha;$$

$$[Sm_i^{\bullet}] = A\sigma m\alpha;$$

$$q_{Sm_{Sm}^{\bullet}} = 1;$$

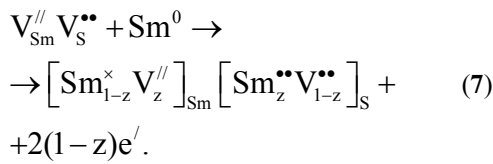
$$q_{V_{Sm}''} = q_{V_S''} = 2;$$

$$q_{Sm_i^{\bullet}} = 3.$$

Тоді холлівська концентрація $n_H = |n - p|$, згідно (4), буде дорівнювати:

$$n_H = A\alpha(2 + m). \quad (6)$$

• **Механізм В.** Кристалоквазіхімічний кластер n-SmS з урахуванням утворення антиструктурного дефекту та катйонних і аніонних вакансій буде представлений так:



Кристалоквазіхімічна формула має вигляд:

$$(1 - \alpha) \{ Sm_{Sm}^x S_S^x \} + \alpha \left\{ [Sm_{1-z}^x V_z''']_{Sm} [Sm_z'' V_{1-z}''']_S + 2(1-z)e' \right\} \rightarrow [Sm_{1-\alpha}^x V_{\alpha}''']_{Sm} [Sm_{\alpha}'' S_{1-\alpha}'' V_{(1-z)\alpha}''']_S + 2\alpha(1-z)e', \quad (8)$$

а рівняння електронейтральності, згідно (8), матиме вигляд:

$$n + q_{V_{Sm}''} [V_{Sm}'''] = q_{Sm_S''} [Sm_S'''] + q_{V_S''} [V_S'''], \quad (9)$$

де $n = 2A\alpha(1 - z)$;

$$[V_{Sm}'''] = A z \alpha;$$

$$[V_S'''] = A(1 - z)\alpha;$$

$$[Sm_S'''] = A z \alpha;$$

$$q_{V_{Sm}''} = q_{V_S''} = q_{Sm_S''} = 2.$$

Тоді холлівська концентрація, згідно (8), буде дорівнювати:

$$n_H = 2A\alpha(1 - z). \quad (10)$$

IV. Результати та обговорення

Деякі з результатів розрахунку концентрації точкових дефектів (N), вільних носіїв (n, p) та холлівської концентрації (n_H) для різних моделей дефектів нестехіометричного Самарій сульфиду приведено на рис. 4–9.

З рис. 4 видно, що за умови реалізації моделі А має місце зростання концентрації як основних точкових дефектів: йонізованих атомів Самарію Sm_{Sm}^{1+} , Sm_i^{3+} та вакансій у катйонній V_{Sm}^{2-} і аніонній V_S^{2+} підгратках (рис. 4 – криві 2, 3, 4), так і холлівської концентрації n_H (рис. 4 – крива 1) зі збільшенням надстехіометричного Самарію. Зауважимо, що зростання величини йонізованих атомів Sm^{3+} (m) у кристалічній структурі SmS веде, що є природньо, до зростання концентрації електронів (рис. 5), проте таке зростання незначне. Це добре ілюструє просторова діаграма $n_H - \alpha - m$ (рис. 6).

У випадку реалізації механізму В при зростанні частки надстехіометричного Самарію (α) концентрації домінуючих точкових дефектів Sm_S^{2+} , V_{Sm}^{2-} , V_S^{2+} зростають на всьому діапазоні концентрацій Sm (рис. 7). При цьому концентрації катйонних вакансій V_{Sm}^{2-} (рис. 7 – крива 1) та антиструктурного дефекту Sm_S^{2+} (рис. 7 – крива 2) є вищі за концентрацію аніонних вакансій V_S^{2+} (рис. 7 – крива 4). При збільшенні вмісту надстехіометричного Самарію (α) холлівська концентрація носіїв струму зростає, що добре корелює з експериментом (рис. 8). Як видно з рис. 8, величина розрахованої холлівської концентрації залежить від частки надстехіометричного Самарію, який займає антиструктурне положення (аніонні вакансії) Sm_S . Значення n_H тим більше, чим менша частка Sm_S . Таку залежність добре ілюструє просторова діаграма $n_H - \alpha - z$ (рис. 9). Шляхом порівняння експериментальних даних [1, 5] і розрахунку (рис. 8) встановлено, що частка антиструктурних дефектів Sm_S становить: $z \approx 0,75$.

Особливим при цьому є те, що для випадку реалізації моделі В величина холлівської концентрації на порядок менша (рис. 7), ніж при

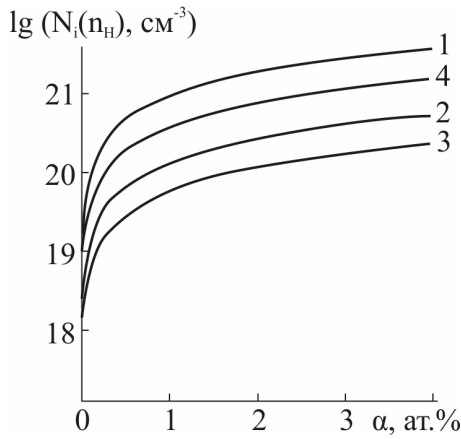


Рис. 4. Залежності холлівської концентрації ($n_H - 1$) та концентрації точкових дефектів (2 - $[Sm_{Sm}^{1+}]$, 3 - $[V_{Sm}^{2-}]$, $[Sm_i^{3+}]$, 4 - $[V_S^{2+}]$) для SmS від вмісту надстехіометричного Sm для моделі А.

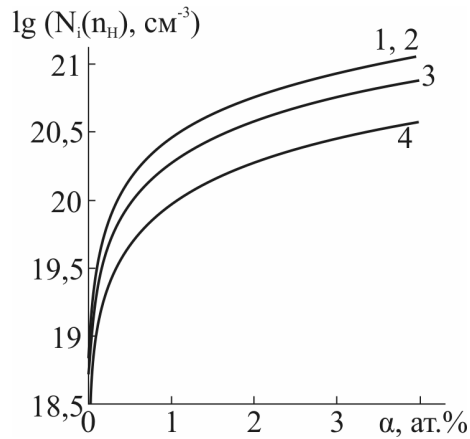


Рис. 7. Залежності холлівської концентрації ($n_H - 3$) та концентрації точкових дефектів (1 - $[V_{Sm}^{2-}]$, 2 - $[Sm_S^{2+}]$, 4 - $[V_S^{2+}]$) для SmS від вмісту надстехіометричного Sm при $z = 0,75$. Модель В.

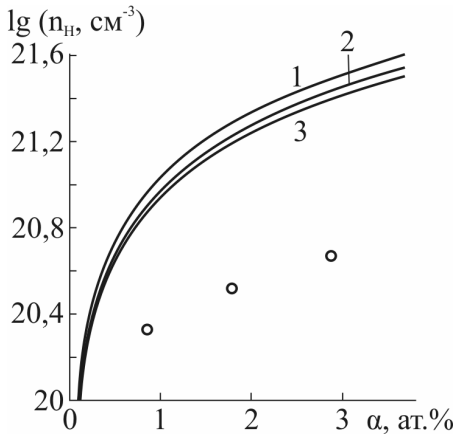


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації (n_H) SmS від величини надстехіометричного Sm для різних значень диспропорціонування його зарядового стану (m): 1 - 0,9; 2 - 0,5; 3 - 0,3. Модель А. Точки - експеримент [1, 5].

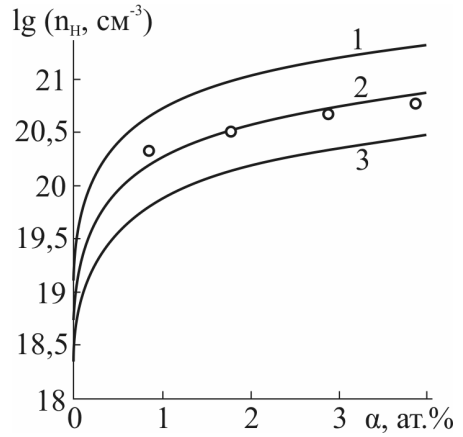


Рис. 8. Залежність холлівської концентрації (n_H) у кристалах SmS від вмісту надстехіометричного Sm для різних значень частки антиструктурного Самарію Sm_S (z): 1 - 0,3; 2 - 0,75; 3 - 0,9. Модель В. Точки - експеримент [1, 5].

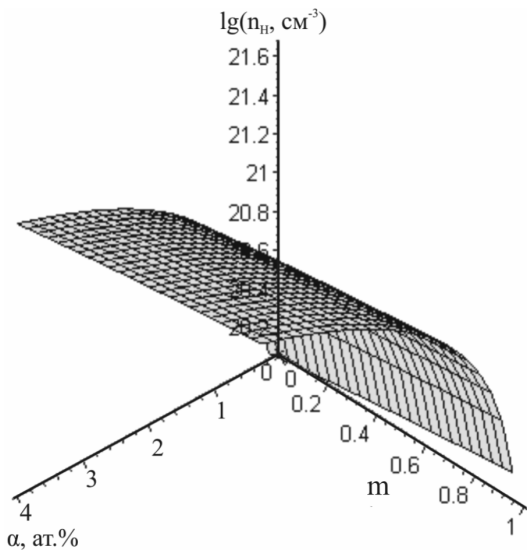


Рис. 6. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації (n_H) SmS від величини початкового відхилення від стехіометрії на боці Sm (α) та величини диспропорціонування його зарядового стану (m). Модель А.

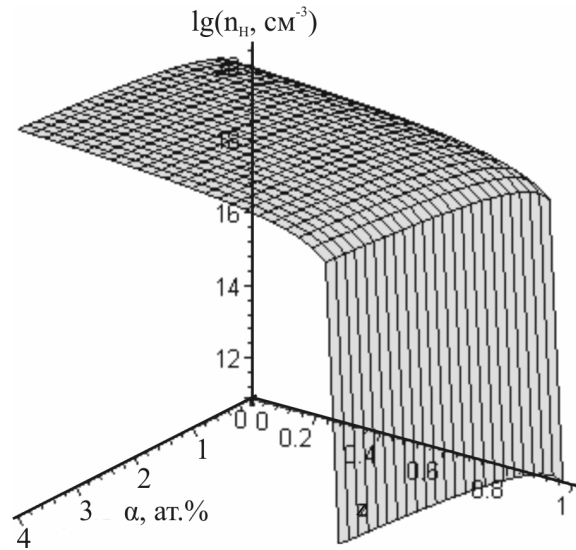


Рис. 9. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації (n_H) у кристалах SmS від величини початкового відхилення від стехіометрії на боці Sm (α) та частки антиструктурного Самарію Sm_S (z). Модель В.

реалізації моделі А (рис. 4), та задовольняє експериментальним даним [1, 5]. Отже, можна зробити висновок про те, що на практиці має місце реалізація моделі В: утворення антиструктурного дефекту та двозарядних катйонних і анійонних вакансій у підґратці Самарій сульфїду.

Висновки

1. Проаналізовано залежності фізико-хімічних властивостей нестехіометричного Самарій сульфїду в межах ділянки гомогенності.

2. Запропоновано кристалоквазіхімічні моделі дефектної підсистеми нестехіометричних кристалів SmS, які враховують наявність міжвузлового Самарію Sm_1^{3+} та диспропорціонування зарядового стану надлишкового компоненту Sm_{Sm}^0 , Sm_{Sm}^{1+} чи утворення двозарядних вакансій у катйонній і анійонній підґратках (V_{Sm}^{2-} , V_S^{2+}) та антиструктурного дефекту (Sm_S^{2+}).

3. Представлено результати розрахунків залежностей холлівської концентрації носіїв струму та точкових дефектів для SmS від величини відхилення від стехіометрії у базовій сполуці.

4. Встановлено, що домінуючим механізмом є утворення двозарядних вакансій у катйонній і анійонній підґратках та антиструктурного дефекту. Визначено частку надстехіометричного Самарію, який займає антиструктурні позиції Sm_S ($z \approx 0,75$).

Робота виконана за науковим проектом № 0107U006768 Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України та ДФФД Державного агентства з питань науки, інновацій та інформації України (№ 0110U007675).

Автор висловлює вдячність професору Фреїку Д.М. за постановку завдання дослідження та Туровській Л.В. за допомогу при проведенні кристалохімічних розрахунків.

Література

1. **Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П., Логинов Г.М., Сергеева В.М., Смирнов И.А.** Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. – Ленинград: Наука, 1973. – 304 с.
2. **Каминский В.В.** Исследование температурной зависимости параметра кристаллической решетки SmS / В.В. Каминский, Н.В. Шаренкова, Л.Н. Васильев, С.М. Соловьев // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, № 2. – С. 217–219.
3. **Голубков А.В.** О существовании областей гомогенности монохалькогенидов редкоземельных элементов / А.В. Голубков, В.М. Сергеева // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1981. – Т. 26, № 6. – С. 45–53.
4. **Сергеева В.М.** Исследование области гомогенности SmS / В.М. Сергеева, Е.В. Гончарова, Н.Ф. Карпенко, М.А. Дёмина, И.А. Смирнов, А.Н. Андрушин, Ю.К. Мисурев // Неорганические материалы. – 1972. – Т. 10, № 8. – С. 2114–2117.
5. **Zhuze V.P.** Physical properties of SmS in its homogeneity range / V.P. Zhuze, E.V. Goncharova, N.F. Kartenko, T.I. Komarova, L.S. Parfeneva, V.M. Sergeeva, I.A. Smirnov // Phys. Stat. Sol. (a). – 1973. – V. 18, № 1. – P. 63–69.
6. **Каминский В.В.** Дефектные ионы самария и эффект генерации электродвижущей силы в SmS / В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44, № 8. – С. 1501–1505.
7. **Жузе В.П.** / В.П. Жузе, О.А. Галинова, В.М. Сергеева, Н.М. Рудник // Физика твердого тела – 1971. – Т. 13, № 5. – С. 811–815.
8. **Блохин С.М.** О некоторых результатах изучения рентгеновских L-спектров редкоземельных элементов в соединениях / С.М. Блохин, Э.Е. Вайнштейн // Физика металлов и металловедение. – 1965. – Т. 19, № 3. – С. 371–374.
9. **Семилетов С.А.** Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // Кристаллография. – 1976. – Т. 21, № 4. – С. 752–758.
10. **Лисняк С.С.** Кристаллоквазіхіміческая модель исследований в химии твердого тела // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 32, № 2. – С. 1913–1917.

Шевчук М.О. – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 536 + 539.2

Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко, Н.І. Бертолон

Теплофізичні властивості металів та сплавів. 2. Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури та радіусу атомів

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

За літературними даними вивчено, проаналізовано методами кореляційної та регресійної аналізи та обґрунтовані залежності коефіцієнта теплопровідності від температури, порядкового номера та радіусу атома металів. Показано, що зі зростанням температури для більшості металів та сплавів коефіцієнт теплопровідності зменшується. Встановлено, що між коефіцієнтом теплопровідності і радіусом атомів металів та їх порядковим номером у Періодичній системі первнів існує нелінійний зв'язок.

Ключові слова: метали, сплави, коефіцієнт теплопровідності, теплофізичні властивості, радіус атома металів, кореляційна аналіза, регресійна аналіза.

L. V. Bazyuk, H. O. Sirenko, N. I. Bertolon

Thermophysical Properties of Metals and Alloys. 2. Coefficient of Thermal Conductivity Dependence from Temperature and Radius of Atoms

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

The dependence of coefficient of thermal conductivity from temperature, serial number and radius of atom of metals has been analyzed and proved by correlation and regression analysis. It is shown that with increasing temperature for most metals and alloys thermal conductivity decreases. Established that growth between coefficient of thermal conductivity and the radius of metal atoms no linear connection between a metals of periodic elements at temperatures 100, 200, 273, 300 and 900 K is close linear relationship.

Key words: metals, alloys, coefficient of thermal conductivity, thermophysical properties, radius of metal atoms, correlation analysis, regression analysis.

Стаття постуила до редакції 07.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Відомо [1–28], що коефіцієнт теплопровідності (λ) залежить від температури (T), але відсутні: ретельний аналіз цієї залежності для металів та сплавів, не приведені апроксимаційні функції, що описують ці залежності та не виявлений кореляційний зв'язок між коефіцієнтом

теплопровідності та температурою, порядковим номером і радіусом атома первня Періодичної таблиці. **Метою роботи** є дослідження залежності коефіцієнта теплопровідності від температури, радіусу та порядкового номера атомів металів Періодичної системи первнів і сплавів та пошуку кореляційних зв'язків і апроксимаційних математичних моделей між цими характеристиками.

I. Експериментальна частина

1.1. Для аналізу використані табличні дані [1]. Кореляційні та регресійні аналізи виконані за [29–31]. Вибірковий коефіцієнт кореляції зв'язку між y та x r_p обчислювали за формулою [29, 30]. Висували нульову гіпотезу рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції

$$\left. \begin{array}{l} H_0 : \rho = 0 \\ \uparrow \\ r_p \neq 0, \end{array} \right\} \quad (1)$$

та альтернативну гіпотезу

$$\left. \begin{array}{l} H_1 : \rho \neq 0 \\ \uparrow \\ r_p \neq 0, \end{array} \right\} \quad (2)$$

де вибірковий коефіцієнт кореляції був статистичною оцінкою генерального коефіцієнта кореляції:

$$r_p \rightarrow \rho.$$

Перевірку H_0 здійснювали для рівнів значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$ та ступенем вільностей f :

1. За критичним значенням коефіцієнта кореляції $r_{кр.}$ [31]:

$$r_{кр.} = \frac{t_T}{\sqrt{f + t_T^2}}, \quad (3)$$

вибраного з табл. 11 [31] для $q = 1 - \alpha/2$ та $f = N - 2$, порівнюючи її з $|r_p|$, де $t_T \{ q = 1 - \alpha/2; f = N - 2 \}$. У табл. 11 [31] приведені нижні межі довірчої ділянки для абсолютного значення коефіцієнта кореляції. У разі виконання нерівності:

$$|r_p| < r_{кр.}, \quad (4)$$

то нульову гіпотезу H_0 приймали, що свідчить про відсутність статистичного надійного зв'язку між y та x , зі ступенем нелінійності:

$$\xi_1(r) = \frac{r_{кр.}}{|r_p|} > 1 \quad (5)$$

та ступенем залишків статистичної лінійності зв'язку у стохастичному зв'язку між y та x :

$$\xi_2(r) = \frac{|r_p|}{r_{кр.}} \leq 1. \quad (6)$$

У разі виконання нерівності:

$$|r_p| \geq r_{кр.}, \quad (7)$$

нульову гіпотезу H_0 відкидали, приймаючи альтернативну гіпотезу H_1 , що свідчить про наявність статистичного надійного лінійного зв'язку між y та x зі ступенем нелінійності:

$$\xi_2(r) = \frac{|r_p|}{r_{кр.}} \geq 1 \quad (8)$$

та ступенем залишків нелінійності зв'язку у стохастичному зв'язку між y та x :

$$\xi_1(r) = \frac{r_{кр.}}{|r_p|} < 1. \quad (9)$$

2. За критерієм Стьюдента t_T , розраховуючи статистику [30]:

$$t_p = \frac{r_p}{\sqrt{1 - r_p^2}} \sqrt{N - 2} \quad (10)$$

та порівнюючи цю статистику за абсолютною величиною $|t_p|$ з теоретичним значенням критерія Стьюдента t_T , вибраного з табл. 5 [31] для $q = 1 - \alpha/2$ та $f = N - 2$. У разі виконання нерівності:

$$|t_p| < t_T, \quad (11)$$

H_0 приймали, стверджуючи відсутність статистичного надійного зв'язку між y та x , зі ступенем нелінійності:

$$\xi_1(t) = \frac{t_T}{|t_p|} > 1 \quad (12)$$

та залишками лінійності у стохастичному зв'язку між y та x :

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T} \leq 1. \quad (13)$$

У разі виконання нерівності:

$$|t_p| \geq t_T, \quad (14)$$

H_0 відкидали, приймаючи H_1 та стверджуючи наявність статистичного надійного лінійного зв'язку між y та x зі ступенем лінійності:

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T} \geq 1 \quad (15)$$

та ступенем залишків нелінійності у стохастичному зв'язку між y та x :

$$\xi_1(t) = \frac{t_T}{|t_p|} < 1. \quad (16)$$

3. За перетворенням Фішера [30]:

$$z_p = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + r_p}{1 - r_p}, \quad (17)$$

порівнюючи розраховану статистику за абсолютною величиною $|z_p|$ з добутком $(z_T \cdot \sigma_z)$, де z_T – квантиль нормованого нормального розподілу, вибраного з табл. 1 [30] для $q = 1 - \alpha/2$; σ_z – розрахункове середнє квадратичне відхилення випадкової величини z , яка підпорядкована нормальному закону розподілу, за формулою [30]:

$$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{n - 3}}. \quad (18)$$

У разі виконання нерівності:

$$|z_p| < (z_T \cdot \sigma_z), \quad (19)$$

H_0 приймали, стверджуючи відсутність статистичного надійного лінійного зв'язку між u та x , зі ступенем нелінійності:

$$\xi_1(\dot{z}) = \frac{(z_T \cdot \sigma_Z)}{|z_p|} > 1 \quad (20)$$

та залишками лінійності у стохастичному зв'язку між u і x :

$$\xi_2(\dot{z}) = \frac{|z_p|}{(z_T \cdot \sigma_Z)} \leq 1. \quad (21)$$

У разі виконання нерівності:

$$|z_p| \geq (z_T \cdot \sigma_Z), \quad (22)$$

H_0 відкидали, приймаючи H_1 та стверджуючи наявність статистичного надійного лінійного зв'язку між u та x зі ступенем лінійності:

$$\xi_2(\dot{z}) = \frac{|z_p|}{(z_T \cdot \sigma_Z)} \geq 1 \quad (23)$$

та ступенем залишкової нелінійності у стохастичному зв'язку між u та x :

$$\xi_1(\dot{z}) = \frac{(z_T \cdot \sigma_Z)}{|z_p|} < 1. \quad (24)$$

II. Результати та обговорення

2.1. Залежність коефіцієнта теплопровідності металів від температури за низьких температур ($T \leq 100$ К).

1. На рис. 1 а, б приведено залежності коефіцієнта теплопровідності (λ) металів ІА групи Періодичної системи первнів від температури (T) в інтервалі температур 0–50 К. Як видно з рис. 1а, коефіцієнт теплопровідності натрію (крива 1) та калію (крива 2) зростає від $\lambda = 3180$ до $\lambda = 4820$ Вт/м·К (для натрію) та від $\lambda \approx 1200$ до $\lambda = 1960$ Вт/м·К (для калію) із збільшенням температури від ~ 0 К до температури піка максимального його значення ($T_{\max} = 5$ К для натрію та $T_{\max} = 3$ К для калію). Після піку максимуму коефіцієнт теплопровідності різко спадає від $\lambda = 4820$ до $\lambda = 120$ Вт/м·К (для натрію) та від $\lambda \approx 1960$ до $\lambda = 98,5$ Вт/м·К (для калію) під час збільшення температури від T_{\max} до 20–50 К. Як видно з рис. 1б, коефіцієнт теплопровідності літію (крива 3) інтенсивно зростає від $\lambda = 197$ до $\lambda = 720$ Вт/м·К, в той час як коефіцієнт теплопровідності рубідію (крива 4) незначно змінюється від $\lambda = 127$ до $\lambda = 188$ Вт/м·К із збільшенням температури від ~ 0 К до температури піка максимального його значення ($T_{\max} = 26$ К для літію та $T_{\max} = 6$ К для рубідію). Після піку максимуму коефіцієнт теплопровідності літію різко спадає від $\lambda = 720$ до $\lambda = 72,1$ Вт/м·К та незначно змінюється від $\lambda \approx 188$ до $\lambda = 58,1$ Вт/м·К

(для рубідію) під час збільшення температури від T_{\max} до 50 К.

2. На рис. 2 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) міді, срібла та золота від температури (T) в інтервалі температур 0–50 К. Як видно з рис. 2, для золота (крива 3) спостерігається незначне зростання коефіцієнта теплопровідності від $\lambda \approx 200$ до $\lambda = 800$ Вт/м·К із збільшенням температури від ~ 0 К до $T_{\max} = 20$ К. З подальшим підвищенням температури від $T_{\max} = 20$ К до 50 К коефіцієнт теплопровідності незначно зменшується від $\lambda = 800$ до $\lambda = 439$ Вт/м·К. Для срібла та міді (рис. 2, крива 1 та 2 відповідно) спостерігається значне зростання коефіцієнта теплопровідності від $\lambda = 4800$ до $\lambda = 10600$ Вт/м·К (для срібла) та від $\lambda \approx 500$ до $\lambda = 5000$ Вт/м·К (для міді) із збільшенням температури від ~ 0 К до температури піка максимального його значення ($T_{\max} = 8$ К для срібла та $T_{\max} = 15$ К для міді). З подальшим підвищенням температури від T_{\max} до 50 К коефіцієнт теплопровідності різко зменшується від $\lambda = 10600$ до $\lambda = 700$ Вт/м·К (для срібла) та від $\lambda \approx 5000$ до $\lambda = 1500$ Вт/м·К (для міді).

3. На рис. 3 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) магнію від температури (T) в інтервалі температур 0–50 К. Як видно з рис. 3, коефіцієнт теплопровідності магнію різко зростає від $\lambda \approx 0$ до $\lambda = 1212$ Вт/м·К із збільшенням температури від $\sim 0,5$ К до $T_{\max} \approx 23$ К. З подальшим підвищенням температури від $T_{\max} \approx 23$ К до 50 К коефіцієнт теплопровідності різко зменшується від $\lambda = 1212$ до $\lambda \approx 200$ Вт/м·К.

4. На рис. 4 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) алюмінію та індію від температури (T) в інтервалі температур 0–100 К. Як видно з рис. 4, коефіцієнт теплопровідності алюмінію (крива 1) інтенсивно зростає від $\lambda = 2200$ до $\lambda = 5200$ Вт/м·К, в той же час як коефіцієнт теплопровідності індію (крива 2) незначно змінюється від $\lambda = 520$ до $\lambda = 800$ Вт/м·К із збільшенням температури від ~ 0 К до температури піка максимального його значення ($T_{\max} \approx 12$ К для алюмінію та $T_{\max} = 5$ К для індію). Після піку максимуму коефіцієнт теплопровідності алюмінію різко спадає від $\lambda = 5200$ до $\lambda = 300$ Вт/м·К та незначно зменшується від $\lambda \approx 800$ до $\lambda = 108$ Вт/м·К (для індію) під час збільшення температури від T_{\max} до 80–100 К.

5. На рис. 5 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) титану від температури (T) в інтервалі температур 0–100 К. Як видно з рис. 5, зі збільшенням температури від 0 до 50 К коефіцієнт теплопровідності титану інтенсивно зростає від $\lambda \approx 0$ до $\lambda = 14$ Вт/м·К. Подальше підвищення температури від 50 до 100 К приводить до незначного зростання коефіцієнта теплопровідності титану від $\lambda \approx 14$ до $\lambda = 18$ Вт/м·К. Таке зростання коефіцієнта теплопровідності титану в даному інтервалі температур можна пояснити його особливими властивостями.

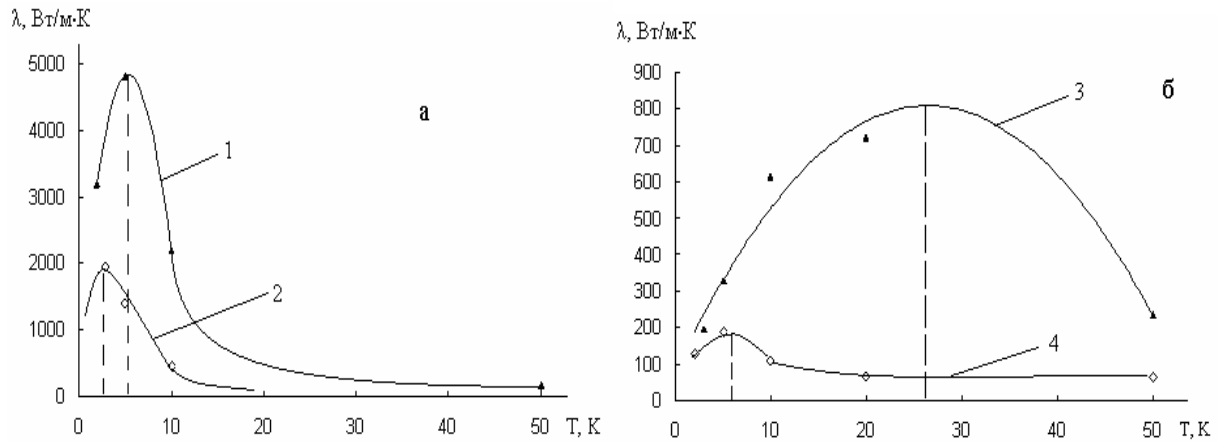


Рис. 1. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: а) натрію (1) і калію (2); б) літію (3) і рубідію (4).

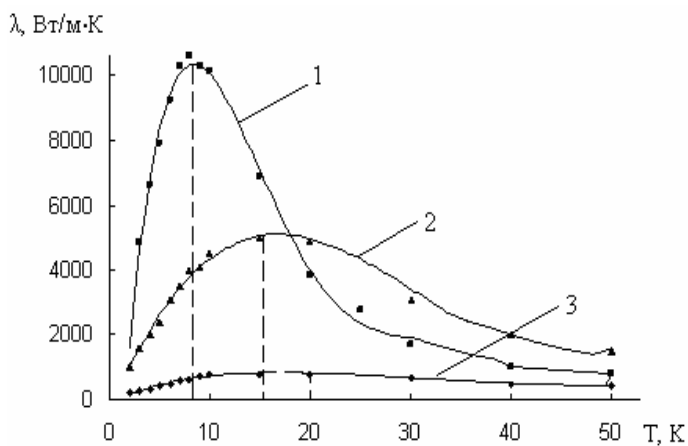


Рис. 2. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: срібла (1), міді (2) та золота (3).

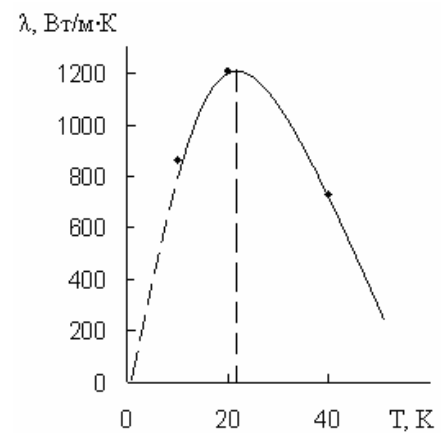


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності магнію.

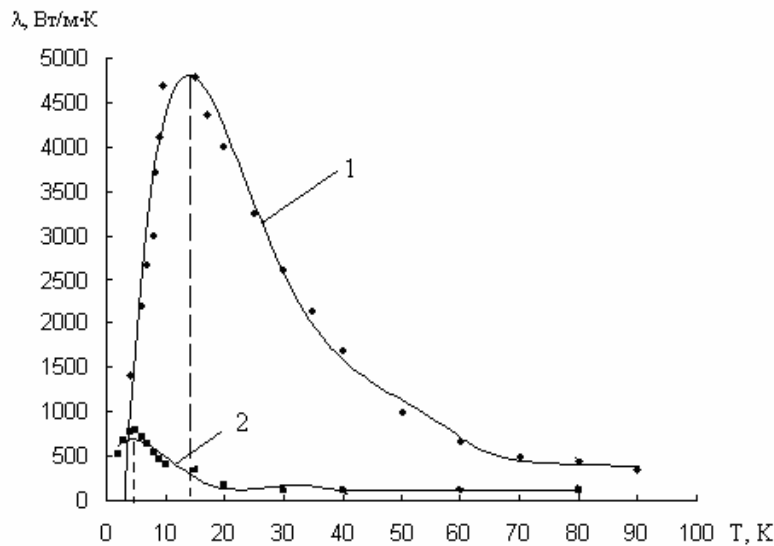


Рис. 4. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: алюмінію (1); індію (2).

6. На рис. 6 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) металів побічної підгрупи VI групи Періодичної системи первнів – хрому, молібдену та вольфраму – від температури (T) в інтервалі температур 0–100 К. Як видно з рис. 6, для хрому (крива 1) спостерігається значне

зростання коефіцієнта теплопровідності від $\lambda \approx 0$ до $\lambda = 553$ Вт/м·К із збільшенням температури від ~ 0 К до $T_{\max} = 25$ К. З подальшим підвищенням температури від $T_{\max} = 25$ К до 90 К коефіцієнт теплопровідності зменшується від $\lambda = 553$ до $\lambda = 143$ Вт/м·К. Для молібдену та вольфраму (рис. 6,

крива 2 та 3 відповідно) спостерігається значно менше зростання коефіцієнта теплопровідності від $\lambda = 30$ до $\lambda = 360$ Вт/м·К (для молібдену) та від $\lambda = 38$ до $\lambda = 340$ Вт/м·К (для вольфраму) із збільшенням температури від ~ 0 К до температури піка максимального його значення ($T_{\max} \approx 30\text{--}45$ К для молібдену та $T_{\max} = 28\text{--}40$ К для вольфраму). З подальшим підвищенням температури від T_{\max} до 100 К коефіцієнт теплопровідності незначно зменшується від $\lambda = 360$ до $\lambda = 205$ Вт/м·К (для молібдену) та від $\lambda \approx 340$ до $\lambda = 132$ Вт/м·К (для вольфраму).

7. На рис. 7 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) заліза та ніколу від температури (T) в інтервалі температур 0–100 К. Як видно з рис. 7, коефіцієнт теплопровідності заліза (крива 1) інтенсивно зростає від $\lambda = 293$ до $\lambda = 873$ Вт/м·К, в той час як коефіцієнт теплопровідності ніколу (крива 2) незначно змінюється від $\lambda = 59$ до $\lambda = 251$ Вт/м·К із збільшенням

температури від ~ 0 К до температури піка максимального його значення ($T_{\max} \approx 20$ К для заліза та $T_{\max} = 35$ К для ніколу). Після піку максимуму коефіцієнт теплопровідності заліза різко спадає від $\lambda = 873$ до $\lambda = 98$ Вт/м·К та незначно зменшується від $\lambda \approx 251$ до $\lambda = 127$ Вт/м·К (для ніколу) під час збільшення температури від T_{\max} до 100 К.

8. На рис. 8 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) платини від температури (T) в інтервалі температур 0–100 К. Як видно з рис. 8, коефіцієнт теплопровідності платини різко зростає від $\lambda = 350$ до $\lambda = 1300$ Вт/м·К із збільшенням температури від ~ 0 К до $T_{\max} \approx 6$ К. З подальшим підвищенням температури від $T_{\max} \approx 6$ К до 35 К коефіцієнт теплопровідності різко зменшується від $\lambda = 1300$ до $\lambda \approx 200$ Вт/м·К, а в інтервалі температур 35 – 100 К спостерігається незначне зменшення коефіцієнта теплопровідності від $\lambda = 200$ до $\lambda \approx 74$ Вт/м·К.

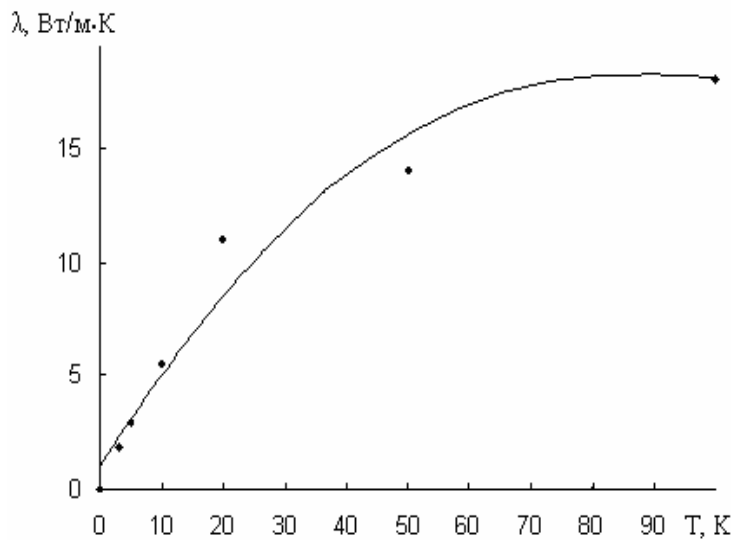


Рис. 5. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності титану.

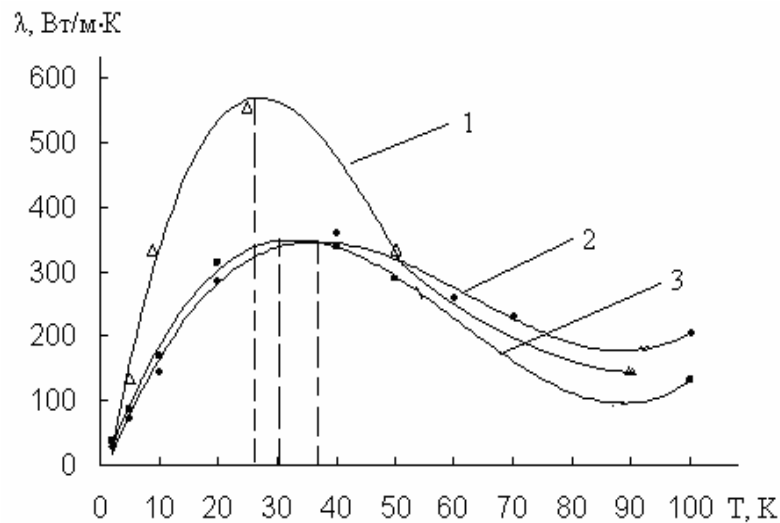


Рис. 6. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: хрому (1), молібдену (2) та вольфраму (3).

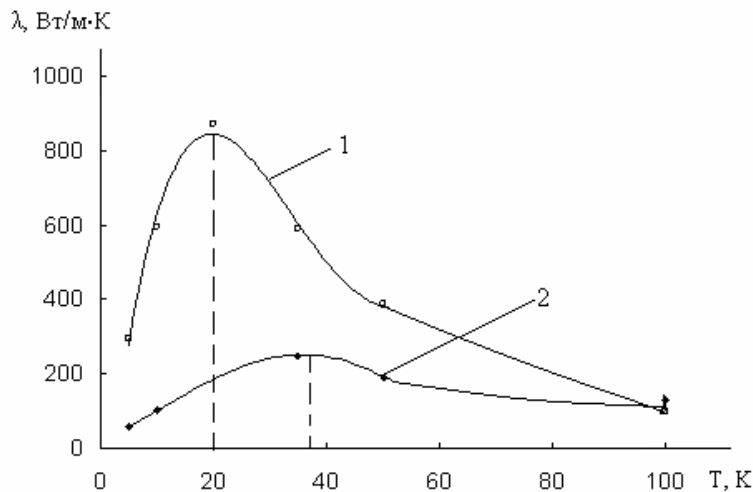


Рис. 7. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: заліза (1) та нікелю (2).

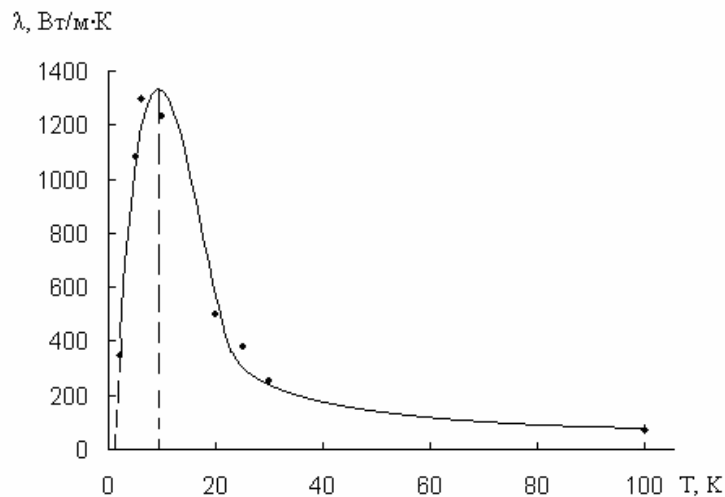


Рис. 8. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності платини.

2.2. Залежність коефіцієнта теплопровідності металів від температури за високих температур у межах від 50–100 до 300–2500 К.

За даними [1] побудовано температурні залежності металів відносно λ за високих температур ($T \geq 50$ К).

1. На рис. 9. приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) лужних металів Періодичної системи первнів від температури (T). Як видно з рис. 9, із збільшенням температури від $T = 50$ до $T = 400$ К коефіцієнт теплопровідності всіх лужних металів незначно зменшується: літій (криві 1, 1') від $\lambda = 235$ до $\lambda = 72,1$ Вт/м·К, натрію (крива 2) від $\lambda = 158$ до $\lambda = 120$ Вт/м·К, калію (крива 3) $\lambda = 112$ до $\lambda = 98,5$ Вт/м·К, рубідію (крива 4) $\lambda = 62,7$ до $\lambda = 58,1$ Вт/м·К і не залежить від порядкового номера (Z) первня.

2. На рис. 10 приведено залежність теплопровідності (λ) металів побічної підгрупи I групи Періодичної системи первнів від температури (T). Як видно з рис. 10, коефіцієнт теплопровідності металів: міді (крива 1), срібла (крива 2), золота (крива 3) зі збільшенням температури від $T = 100$

до $T = 1300$ К лінійно зменшується від $\lambda = 500$ до $\lambda = 320$ Вт/м·К (для міді), від $\lambda = 431$ до $\lambda = 381$ Вт/м·К (для срібла) та від $\lambda = 343$ до $\lambda = 247$ Вт/м·К (для золота) і не залежить від порядкового номера первня відповідного металу.

3. На рис. 11. приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) металів II групи Періодичної системи первнів: магнію (рис. 3а) та цинку (рис. 3б) від температури (T). Як видно з рис. 11, зі збільшенням температури від $T = 173$ до $T = 1173$ К (для магнію) та від $T = 100$ до $T = 300$ К (для цинку) коефіцієнт теплопровідності магнію (рис. 11а) та цинку (рис. 11б) зменшується від $\lambda = 179$ до $\lambda = 98$ Вт/м·К (для магнію) та від $\lambda = 145$ до $\lambda = 128$ Вт/м·К (для цинку), а залежність $\lambda \sim f(T)$ носить лінійний характер.

4. На рис. 12. приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) берилію від температури (T). Зі зростанням температури від ~ 0 до 1600 К коефіцієнт теплопровідності лінійно зменшується. Найнижчі значення коефіцієнта теплопровідності берилію спостерігаються у холоднотисненому, а найвищі – гарячотисненому.

ваного спеченого.

5. На рис. 13 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) металів IIIA групи Періодичної системи первнів: алюмінію (Al), індію (In), талію (Tl) – від температури (T). Для Al та In, як і в попередніх випадках, з підвищенням температури від 100 до 300 К зменшується коефіцієнт теплопровідності від $\lambda = 300$ до $\lambda = 230$ Вт/м·К (для алюмінію) та від $\lambda = 108$ до $\lambda = 21$ Вт/м·К (для індію), в той час як для талію значення коефіцієнта теплопровідності у всьому діапазоні температур майже не змінюються від $\lambda = 63$ до $\lambda = 47$ Вт/м·К.

6. На рис. 14 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) перехідного металу IV групи Періодичної системи первнів: титану (Ti) від температури (T). Як видно з рис. 14, коефіцієнт теплопровідності цього металу незначно зростає від $\lambda = 18$ до $\lambda = 20$ Вт/м·К з підвищенням температури від 100 до 300 К, що не є характерним для всіх інших металів, а залежність $\lambda \sim f(T)$ носить лінійний характер.

7. На рис. 15 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) металів побічної підгрупи V групи Періодичної системи первнів від

температури (T). Як і в попередньому випадку, з рис. 15 видно, що з підвищенням температури від 100 до 2700 К (для ніобію та танталу) та від 100 до 1773 К (для ванадію) коефіцієнт теплопровідності V (крива 1), Nb (крива 2), Ta (крива 3) незначно зростає від $\lambda = 49$ до $\lambda = 102$ Вт/м·К (для ніобію), від $\lambda = 63$ до $\lambda = 100$ Вт/м·К (для танталу) та від $\lambda = 32,1$ до $\lambda = 65,6$ Вт/м·К (для ванадію), при цьому із зростанням порядкового номера первня коефіцієнт теплопровідності збільшується до температури ~ 2000 К.

8. На рис. 16 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) металів побічної підгрупи VI групи Періодичної системи первнів від температури (T). Як видно з рис. 16, з підвищенням температури від 100 до 2700 К (для молібдену та вольфраму) та від 100 до 1200 К (для хрому) спостерігається зменшення коефіцієнта теплопровідності металів Cr (крива 1) від $\lambda = 129$ до $\lambda = 60$ Вт/м·К, Mo (крива 2) від $\lambda = 205$ до $\lambda = 68$ Вт/м·К, W (крива 3) від $\lambda = 132$ до $\lambda = 92$ Вт/м·К, при цьому коефіцієнт теплопровідності даних металів не залежить від їх порядкового номера у Періодичній системі первнів.

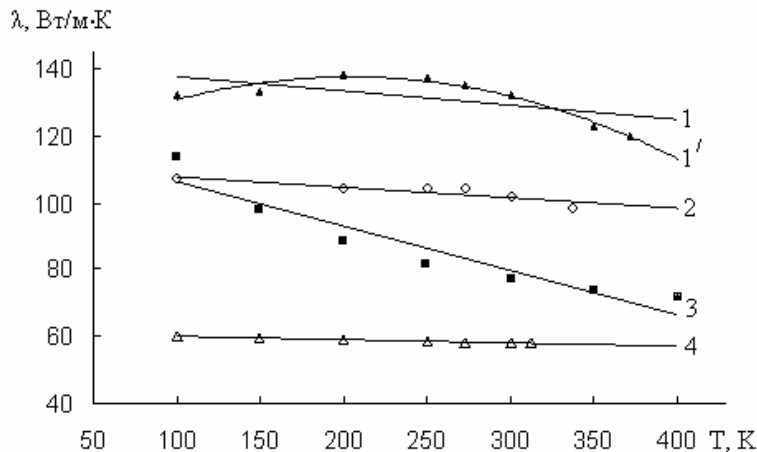


Рис. 9. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: 1, 1' – натрію (Z=11); 2 – калію (Z=19); 3 – літію (Z=3); 4 – рубідію (Z=37).

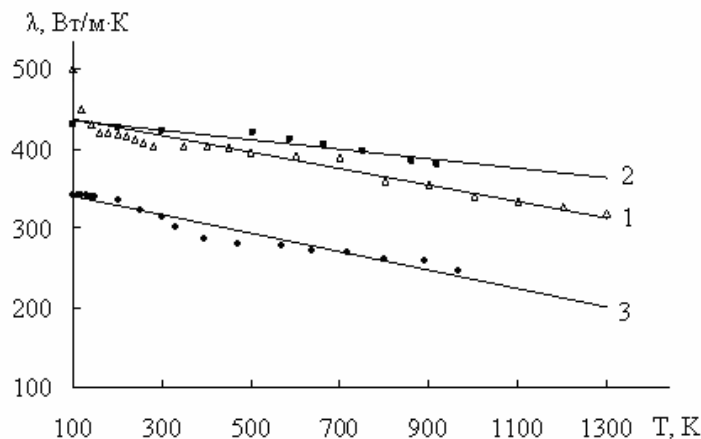


Рис. 10. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: 1 – міді (Z=29); 2 – срібла (Z=47); 3 – золота (Z=79).

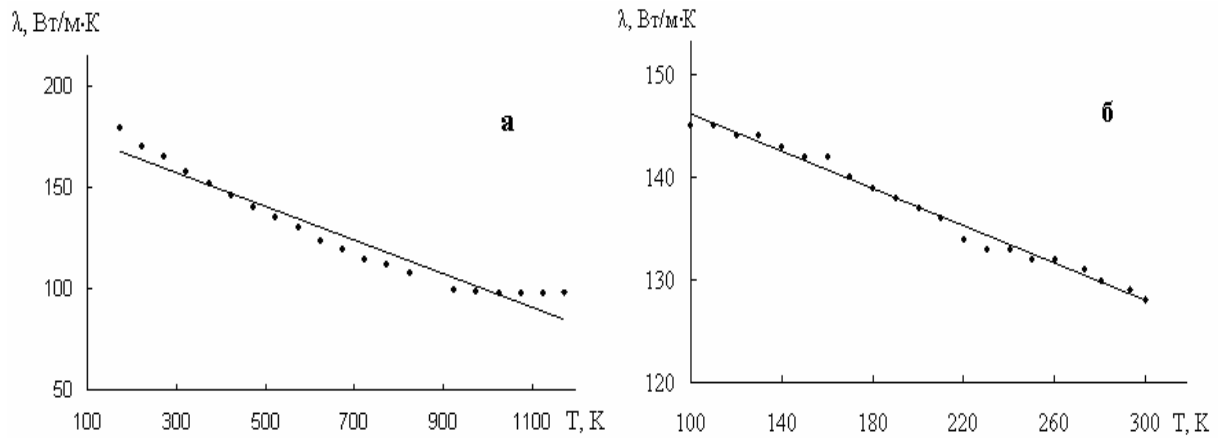


Рис. 11. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: а – магнію ($Z=12$); б – цинку ($Z=30$).

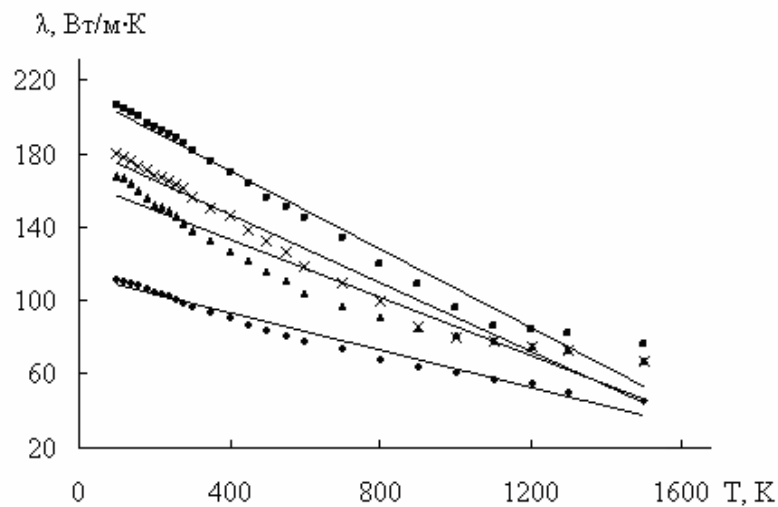


Рис. 12. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності берилію ($Z=4$):

- ◆ – холоднопресований спечений;
- ▲ – холоднопресований спечений, витриманий за температури 1300 К на протязі 1000год.;
- × – гарячопресований спечений, витриманий за температури 1300 К на протязі 1000год.;
- – гарячопресований спечений.

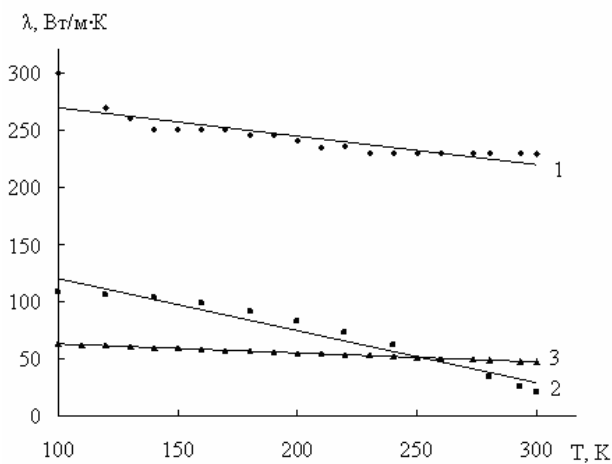


Рис. 13. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: 1 – алюмінію ($Z=13$); 2 – індію ($Z=49$); 3 – талію ($Z=81$).

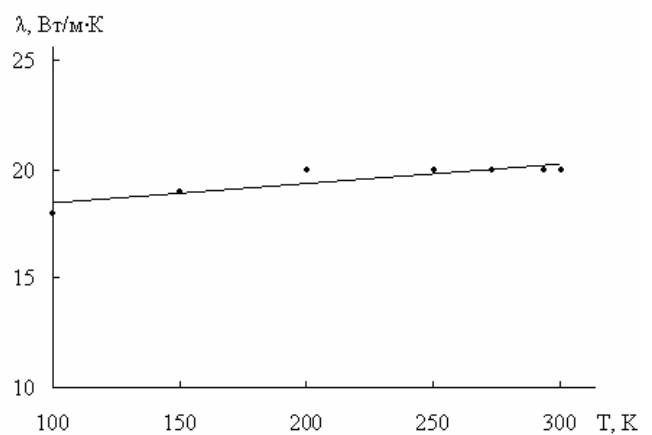


Рис. 14. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності титану ($Z=22$).

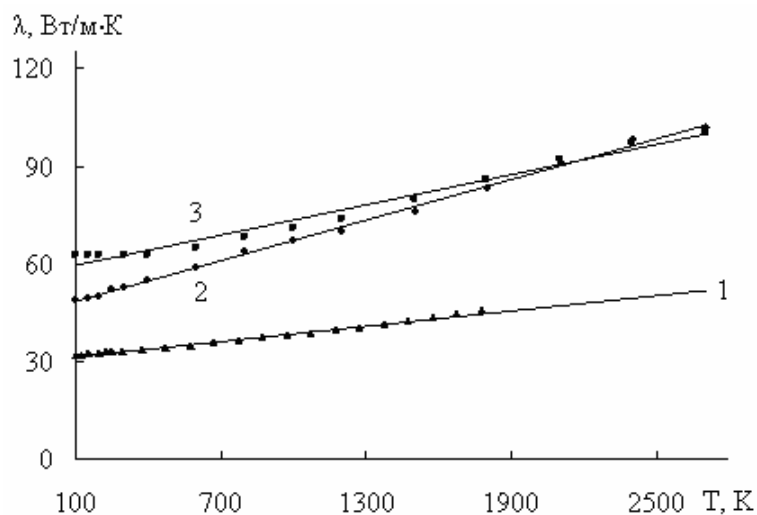


Рис. 15. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності:
1 – ванадію ($Z=23$); 2 – ніобію ($Z=41$); 3 – танталу ($Z=73$).

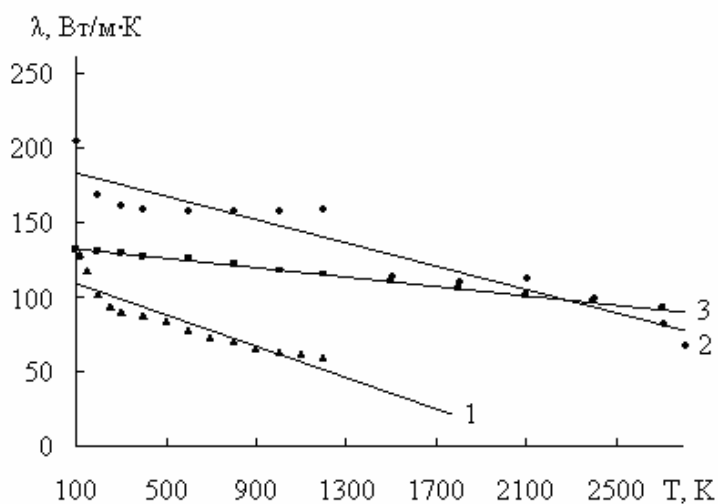


Рис. 16. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності:
1 – хрому ($Z=24$); 2 – молібдену ($Z=42$); 3 – вольфраму ($Z=74$).

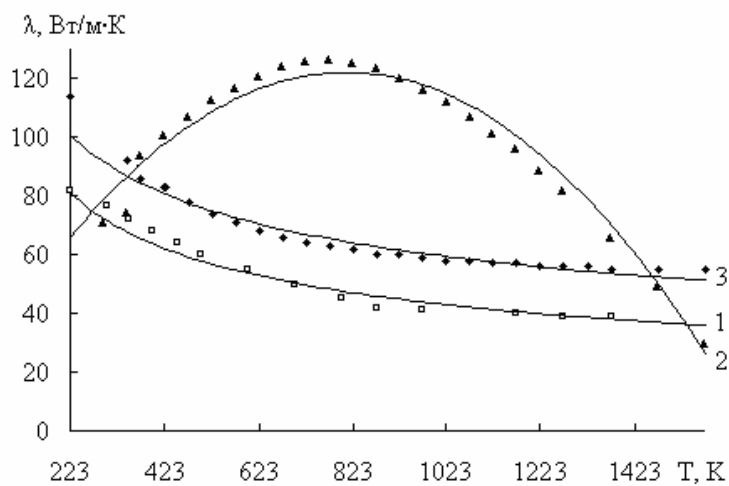


Рис. 17. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності:
1 – заліза ($Z=26$); 2 – кобальту ($Z=27$); 3 – ніколу ($Z=28$).

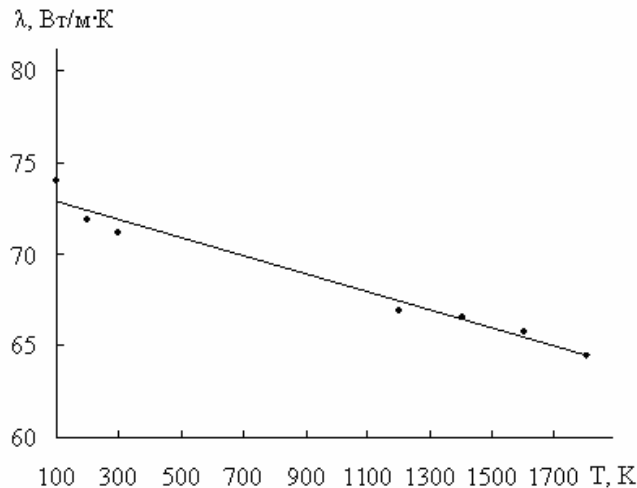


Рис. 18. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності платини ($Z=78$).

9. На рис. 17 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) заліза, ніколу та кобальту від температури (T). Як видно з рис. 17, з підвищенням температури від ~ 220 до 1670 К коефіцієнт теплопровідності металів: заліза (крива 1) та ніколу (крива 3) зменшується від $\lambda = 82$ до $\lambda = 39$ Вт/м·К (для заліза) та від $\lambda = 114$ до $\lambda = 55$ Вт/м·К (для ніколу), хоча й залежність $\lambda \sim f(T)$ носить нелінійний характер. Коефіцієнт теплопровідності кобальту (крива 2) зростає від $\lambda \approx 66$ до $\lambda = 126,8$ Вт/м·К із збільшенням температури від 220 К до $T_{\max} = 770$ К. З подальшим підвищенням температури від $T_{\max} = 770$ К до 1670 К коефіцієнт теплопровідності зменшується від $\lambda = 126,8$ до $\lambda = 11$ Вт/м·К.

10. На рис. 18 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) платини від температури (T). Як видно з рис. 18, зі зростанням температури від $T = 100$ до $T = 1800$ К коефіцієнт теплопровідності незначно зменшується від $\lambda = 74$ до $\lambda = 64,5$ Вт/м·К.

2.3. Залежність коефіцієнта теплопровідності сплавів від температури.

За даними [1] побудовано температурні залежності сплавів відносно коефіцієнта теплопровідності.

1. На рис. 19 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) сплаву міді $\text{Cu} + 1,5\% \text{Be}$ від температури (T). Як видно з рис. 19, зі зростанням температури від $T = 20$ до $T = 375$ К коефіцієнт теплопровідності зростає від $\lambda = 17,7$ до $\lambda = 180$ Вт/м·К, а залежність $\lambda \sim f(T)$ носить нелінійний характер.

2. На рис. 20 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) сплавів міді (мосяжів): латуні Л68 ($\text{Cu} + 30\% \text{Zn}$), латуні ЛАН 59-3-2 ($\text{Cu} + 3\% \text{Al} + 2,5\% \text{Ni}$) та латуні Л62 ($\text{Cu} + 40\% \text{Zn}$) від температури (T). Зі зростанням температури коефіцієнт теплопровідності збільшується. Найвищі його значення спостерігаються у латуні Л62 ($\text{Cu} + 40\% \text{Zn}$).

3. На рис. 21 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) промислових сплавів (бронз) від температури (T). Як і в попередніх випадках коефіцієнт теплопровідності зростає з підвищенням температури. Максимальні значення належать сплаву марки Бр А-5, а мінімальні – сплаву марки Бр 0Ф 10-1. Залежності описуються лінійними рівняннями. Як видно з рис. 21, чим більший вміст цинку у сплавах (криві 2, 4, 5) і менший вміст стануму (криві 1, 5, 6) та алюмінію (криві 7, 8), тим вищі значення коефіцієнта теплопровідності.

4. На рис. 22 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) сплавів титану: ОТ4-0 ($\text{Ti} + 0,8\% \text{Al} + 0,8\% \text{Mn}$), ОТ4-1 ($\text{Ti} + 1,5\% \text{Al} + 1,0\% \text{Mn}$), ОТ4-2 ($\text{Ti} + 6\% \text{Al} + 1,5\% \text{Mn}$) від температури (T). Як видно з рис. 22, коефіцієнт теплопровідності збільшується зі зростанням температури. За температури 673 К коефіцієнт теплопровідності для сплавів ОТ4-1, ОТ4-2 однаковий. Залежність описується лінійними рівняннями.

5. На рис. 23 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) сплавів титану ВТ 23 ($\text{Ti} + 4,5\% \text{Al} + 2\% \text{Mo} + 4,5\% \text{V} + 0,6\% \text{Fe} + 1\% \text{Cr}$), ВТ 20 ($\text{Ti} + 6\% \text{Al} + 2\% \text{Zr} + 1\% \text{Mo} + 1\% \text{V}$) від температури (T). Зі зростанням температури коефіцієнт теплопровідності збільшується. Для сплаву ВТ 23 значення λ дещо вищі.

6. На рис. 24 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) сплавів титану ВТ 16 ($\text{Ti} + 2,5\% \text{Al} + 5\% \text{Mo} + 5\% \text{V}$), ВТ 14 ($\text{Ti} + 4,5\% \text{Al} + 3\% \text{Mo} + 1\% \text{V}$) від температури (T). З рис. 24 видно, що зі зростанням температури коефіцієнт теплопровідності збільшується. Дещо більші значення λ спостерігаються для сплаву ВТ 16.

7. На рис. 25 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) нелегованих, низько- та середньолегованих криць (сталей) перлітного класу марки: сталь Ст 20, сталь У 8, сталь 45 від температури (T). На відміну від попередніх

випадків, коефіцієнт теплопровідності сталей з підвищенням температури зменшується.

8. На рис. 26 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) нержавіючих, термостійких і термоміцних сталей австенітного класу марки: X18H9T (1X18H9T, ЭЯ1Т), X17H13M2T

(OX18H12M2T, ЭИ448) від температури (Т). З рис. 26 видно, що зі зростанням температури коефіцієнт теплопровідності цих сталей збільшується. Для ступу марки X17H13M2T (OX18H12M2T, ЭИ448) спостерігається незначне збільшення коефіцієнта теплопровідності.

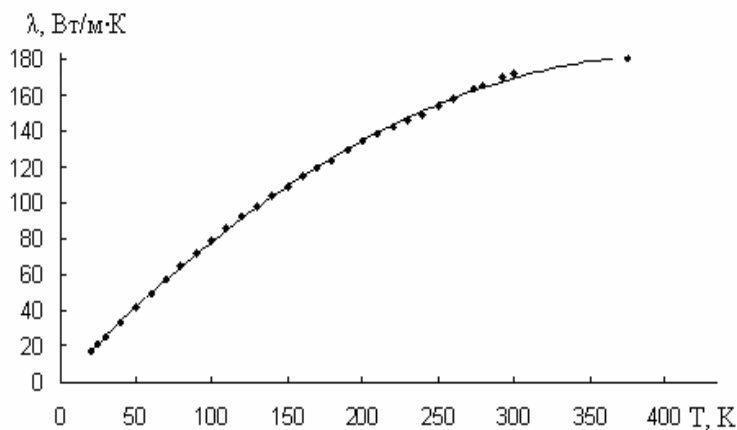


Рис. 19. Залежність коефіцієнта теплопровідності мідного ступу Cu + 1,5% Ве від температури.

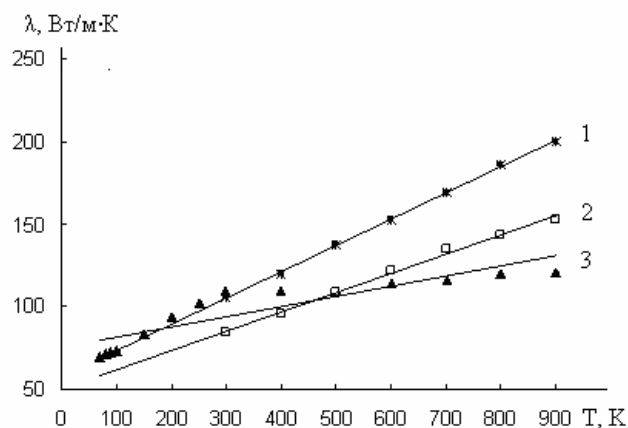


Рис. 20. Залежність коефіцієнта теплопровідності мідних ступів м'ясяжів від температури: 1 – латуні Л62 (Cu + 40%Zn), 2 – латуні Л68 (Cu + 30%Zn) 3 – латуні ЛАН 59-3-2 (Cu + 3%Al+2,5%Ni).

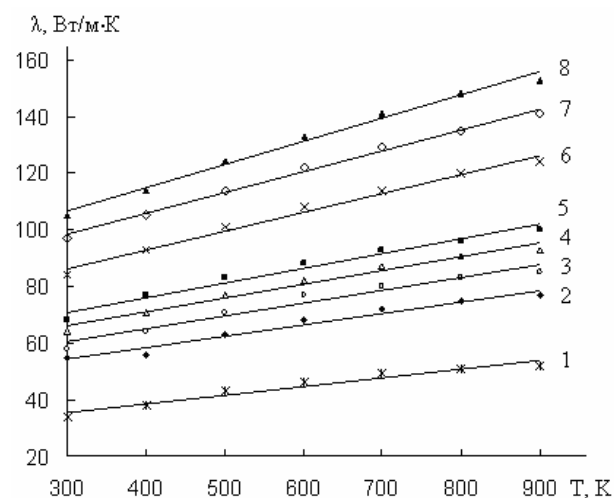


Рис. 21. Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури промислових мідних ступів – спижів (брондз, бронз) марки: 1 – Бр 0Ф 10-1 (Cu + 10%Sn + 1%P); 2 – Бр 0Ц 10-2 (Cu + 10%Sn + 2%Zn); 3 – Бр 0С 5-25 (Cu + 5%Sn + 25%Pb); 4 – Бр 0Ц 6-3 (Cu + 6%Sn + 3%Zn); 5 – Бр 0Ц 8-4 (Cu + 8%Sn + 4%Zn); 6 – Бр 0Ц 4-3 (Cu + 4%Sn + 3%Zn); 7 – Бр А-7 (Cu + 7%Al); 8 – Бр А-5 (Cu + 5%Al).

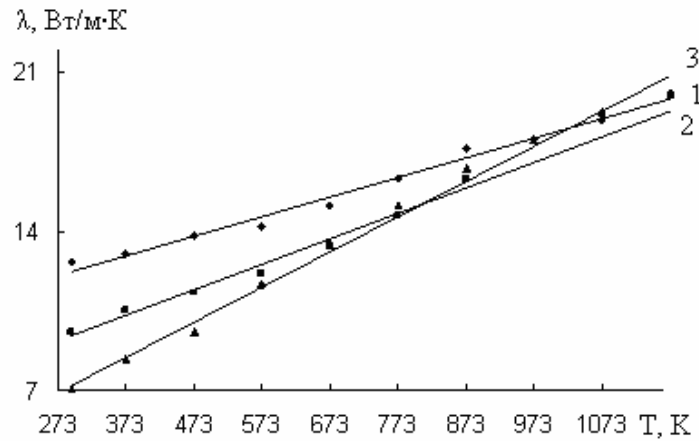


Рис. 22. Залежність коефіцієнта теплопровідності титанових сплавів від температури: 1 – сплав титану OT4-0 (Ti + 0,8%Al + 0,8%Mn); 2 – OT4-1 (Ti + 1,5%Al + 1,0%Mn); 3 – OT4-2 (Ti + 6%Al + 1,5%Mn).

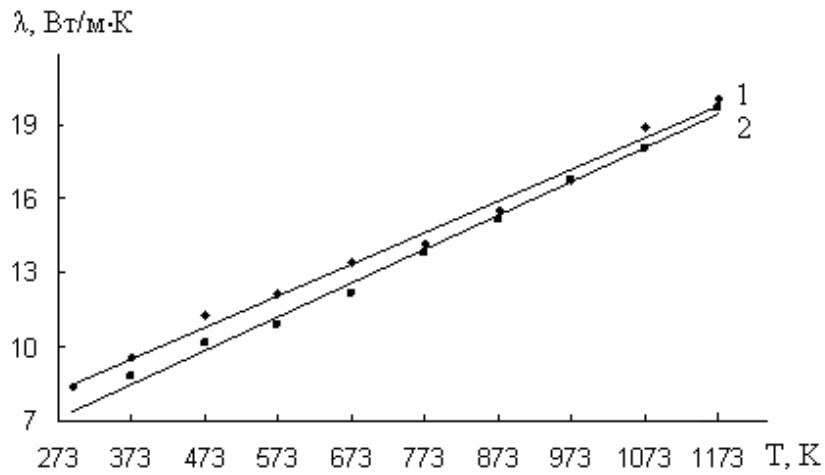


Рис. 23. Залежність коефіцієнта теплопровідності титанових сплавів від температури: 1 – сплав титану VT 23 (Ti + 4,5%Al + 2%Mo + 4,5%V + 0,6%Fe + 1%Cr); 2 – сплав титану VT 20 (Ti + 6%Al + 2%Zr + 1%Mo + 1%V).

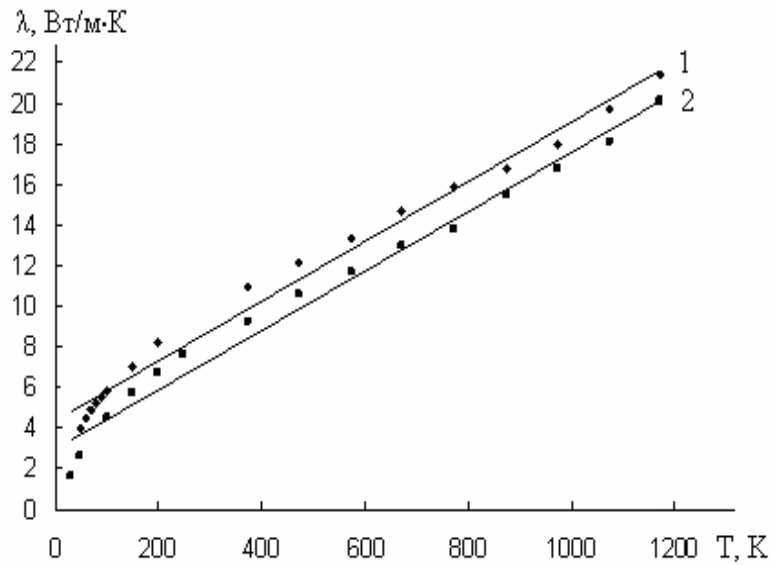


Рис. 24. Залежність коефіцієнта теплопровідності титанових сплавів від температури: 1 – сплав титану VT 16 (2,5%Al + 5%Mo + 5%V); 2 – сплав титану VT14 (4,5%Al + 3%Mo + 1%V).

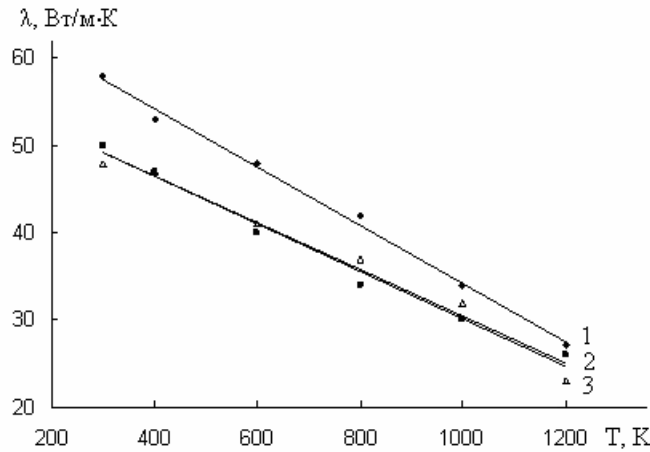


Рис. 25. Залежність коефіцієнта теплопровідності нелегованих, низко- та середньолегованих сталей перлітного класу від температури марки: 1 – сталь Ст 20, 2 – сталь У 8, 3 – сталь 45.

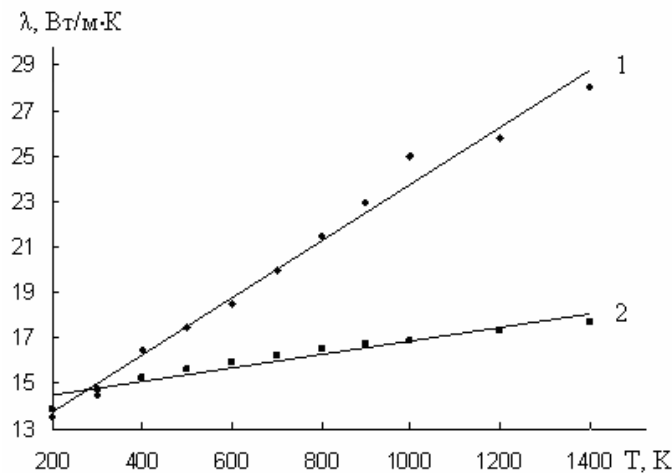


Рис. 26. Залежність коефіцієнта теплопровідності нержавіючих, термостійких і термоміцних сталей аустенітного класу від температури марки: 1 – X18H9T (1X18H9T, ЭЯ1Т), 2 – X17H13M2T (OX18H12M2T, ЭИ448).

2.4. Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури (регресійна аналіза).

Шукали апроксимацію $\lambda \sim f(T)$ у вигляді поліному першого ($y = ax + b$) і другого ($y = ax^2 + bx + c$) порядків, де $y = \lambda$, $x = T$. Ступінь адекватності поліномів експериментальним даним оцінювали за коефіцієнтом апроксимації R^2 :

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{\text{ад.}}}{SS_{\{y\}}}, \quad (25)$$

де $SS_{\text{ад.}}$ – сума квадратів під час розрахунку дисперсії адекватності;

$SS_{\{y\}}$ – сума квадратів під час розрахунку дисперсії відновлення;

$$0 \leq R^2 \leq 1. \quad (26)$$

Результати регресійної аналізи зведено у табл. 1 для металів та у табл. 2 для сплавів. Як видно з табл. 1, у більшості металів для залежностей $\lambda \sim f(T)$ існує надійний зв'язок при апроксимації як поліномом першого порядку, так і поліномом другого порядку, окрім кобальту, для якого залежність апроксимується лише поліномом другого порядку та Ag, Au, Mg, Zn, V, Nb, Ta і Pt –

для яких залежність $\lambda \sim f(T)$ апроксимується поліномом першого порядку.

Як видно з табл. 2, у більшості сплавів для залежностей $\lambda \sim f(T)$ існує надійний зв'язок при апроксимації поліномом першого порядку (окрім сплаву Cu+1,5%Be, залежність $\lambda \sim f(T)$ якого апроксимується поліномом другого порядку).

2.5. Залежність коефіцієнта теплопровідності від радіусу атома первня та його порядкового номера в Періодичній системі первнів (кореляційна аналіза).

У табл. 3 зведено значення коефіцієнта теплопровідності за температури 100, 200; 273; 300 та 900 К, а також порядковий номер Z та радіус атома r_A для 35 металів [1].

На рис. 27–31 приведено залежності коефіцієнта теплопровідності 35 металів [1] від порядкового номера (Z) та радіусу атома (r_A) за температури 100, 200; 273; 300 та 900 К.

У табл. 4. зведено результати перевірки нульової гіпотези H_0 рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції залежностей $\lambda = f(Z)$ та $\lambda = f(r_A)$. Як видно з табл. 4, ступінь лінійності для

кореляційного зв'язку «коефіцієнт теплопровідності λ від порядкового номера первня Z у Періодичній системі первнів» складає:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_2(r) = 0,04 - 0,72$; $\xi_2(t) = 0,03 - 0,65$; $\xi_2(Z) = 0,04 - 0,68$ (для всіх температур);
- для $\alpha = 0,01$ $\xi_2(r) = 0,03 - 0,58$; $\xi_2(t) = 0,02 - 0,46$; $\xi_2(Z) = 0,03 - 0,52$ (для всіх температур),

а ступінь нелінійності у цьому зв'язку складає:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_1(r) = 1,39 - 28,4$; $\xi_1(t) = 1,53 - 30,52$; $\xi_1(Z) = 1,47 - 28,49$ (для всіх температур);
- для $\alpha = 0,01$ $\xi_1(r) = 1,72 - 36,45$; $\xi_1(t) = 2,16 - 41,13$; $\xi_1(Z) = 1,94 - 37,51$ (для всіх температур).

І, навпаки, для кореляційного зв'язку «коефіцієнт теплопровідності λ від радіусу атома r_A » ступінь лінійності дорівнює:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_2(r) = 0,14 - 0,65$; $\xi_2(t) = 0,12 - 0,62$; $\xi_2(Z) = 0,13 - 0,63$ (для всіх температур);
- для $\alpha = 0,01$ $\xi_2(r) = 0,12 - 0,50$; $\xi_2(t) = 0,09 - 0,46$; $\xi_2(Z) = 0,10 - 0,48$ (для всіх температур),

а ступінь нелінійності у цьому зв'язку складає: $\xi_1(r) = 1,55 - 6,97$; $\xi_1(t) = 1,61 - 8,34$; $\xi_1(Z) = 1,58 -$

$- 7,83$ (для $\alpha = 0,05$) та $\xi_1(r) = 1,98 - 8,62$; $\xi_1(t) = 2,17 - 11,77$; $\xi_1(Z) = 2,08 - 10,30$ (для $\alpha = 0,01$), що дозволяє зробити висновок: узагальнена залежність $\lambda = f(Z)$ та $\lambda = f(r_A)$ для 35 металів та інтервалу температур 100–900 К є нелінійною з високим ступенем нелінійності.

Пояснити виявлені властивості можна наступним чином. Під час кристалізації металів (наприклад, у процесі охолодження розтопів) одночасно утворюється величезна кількість дрібних кристаликів, які заважають один одному вирости і набути правильної форми. Тому будь-який металевий виріб має полікристалічну структуру, що складається із великої кількості дрібних кристаликів – так званих кристалітів, або зерен, які на відміну від чітко огранених монокристалів інших неорганічних речовин мають неправильну форму і різну просторову орієнтацію. З цієї причини у кристалічній структурі металів виникають дефекти, які суттєво впливають на фізичні властивості металів.

Таблиця 1

Лінійна та поліноміальна моделі залежності коефіцієнта теплопровідності металів від температури

Радіус атома, нм	Метал	$y = ax + b$	R^2	$y = ax^2 + bx + c$ або $y = ax^{-b}$	R^2
0,157	Li	$y = -0,132x + 119,31$	0,8904	$y = 0,0005x^2 - 0,3915x + 146,56$	0,9937
0,191	Na	$y = -0,0429x + 141,94$	0,3954	$y = -0,0006x^2 + 0,2608x + 110,94$	0,9615
0,235	K	$y = -0,03x + 110,54$	0,7947	$y = -0,0001x^2 + 0,0289x + 105,13$	0,8850
0,25	Rb	$y = -0,0097x + 61,035$	0,9610	$y = 3 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,0224x + 62,184$	0,9915
0,272	Cu	$y = -0,1034x + 447,68$	0,8573	$y = 4 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,1503x + 457,24$	0,8667
0,128	Ag	$y = -0,0602x + 441,61$	0,9279		
0,144	Au	$y = -0,1165x + 351,83$	0,9465		
0,146	Mg	$y = -0,0833x + 182,51$	0,9446		
0,112	Zn	$y = -0,0906x + 155,14$	0,9870		
0,16	Al	$y = -0,2518x + 295,12$	0,7412	$y = 0,0023x^2 - 1,1749x + 381,27$	0,9198
0,197	In	$y = -0,4584x + 166,24$	0,9535	$y = -0,0018x^2 + 0,2954x + 97,449$	0,9996
0,215	Tl	$y = -0,08x + 71,161$	0,9986	$y = -2 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,0717x + 70,407$	0,9988
0,155	Ti	$y = 0,0092x + 17,521$	0,7924	$y = -9 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,044x + 14,43$	0,9826
0,147	V	$y = 0,0078x + 30,836$	0,9913		
0,16	Nb	$y = 0,0207x + 46,506$	0,9975		
0,167	Ta	$y = 0,0153x + 58,155$	0,9774		
0,162	Cr	$y = -0,0526x + 114,82$	0,8402	$y = 5 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,1225x + 130,1$	0,9320
0,175	Mo	$y = -0,0389x + 186,64$	0,9052	$y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 - 0,0327x + 184,05$	0,9066
0,134	W	$y = -0,0157x + 134,24$	0,9985	$y = 2 \cdot 10^{-7}x^2 - 0,0161x + 134,41$	0,9985
0,149	Fe	$y = -0,0444x + 88,503$	0,8597	$y = 767,88x^{-0,4159}$	0,9611
0,1545	Co			$y = -0,0002x^2 + 0,2649x + 15,112$	0,9781
0,13	Ni	$y = -0,0426x + 105,77$	0,7363	$y = 653,08x^{-0,3458}$	0,9732
0,139	Pt	$y = -0,0049x + 73,359$	0,9705		

Математичні моделі залежностей теплопровідності стопів від температури

Стопи	Рівняння апроксимації	R ²
Cu + 1,5% Be	$y = -0,0011x^2 + 0,8883x + 0,1693$	0,9995
Латунь Л68	$y = 0,1593x + 57,286$	0,9993
Латунь ЛАН 59-3-2	$y = 0,0617x + 75$	0,8031
Латунь Л62	$y = 0,1157x + 50,714$	0,9932
Бронза Бр0Ф10-1	$y = 0,0307x + 26,286$	0,959
Бронза Бр0Ц10-2	$y = 0,0404x + 42,357$	0,9709
Бронза Бр0С5-25	$y = 0,0457x + 46,571$	0,9561
Бронза Бр0Ц6-6-3	$y = 0,0489x + 51,357$	0,978
Бронза Бр0Ц8-4	$y = 0,0514x + 55,571$	0,9722
Бронза Бр0Ц4-3	$y = 0,0668x + 66,214$	0,9869
Бронза БрА7	$y = 0,0739x + 76,071$	0,9939
Бронза БрА-5	$y = 0,0818x + 82,071$	0,9905
ОТ4-0	$y = 0,0112x + 6,1323$	0,987
ОТ4-1	$y = 0,0087x + 9,6805$	0,988
ОТ4-2	$y = 0,0155x + 2,7449$	0,9925
ВТ 23	$y = 0,0128x + 4,7753$	0,9917
ВТ 20	$y = 0,0137x + 3,369$	0,9949
ВТ 16	$y = 0,0147x + 4,3798$	0,9882
ВТ 14	$y = 0,0145x + 3,0002$	0,9821
Сталь Ст 20	$y = -0,0335x + 67,66$	0,9949
Сталь У 8	$y = -0,027x + 57,321$	0,9782
Сталь Ст 45	$y = -0,0271x + 57,252$	0,9863
X18Н9Т (1X18Н9Т, ЭЯ1Т)	$y = 0,0125x + 11,242$	0,9864
X17Н13М2Т (ОХ18Н12М2Т, ЭИ448)	$y = 0,003x + 13,879$	0,9359

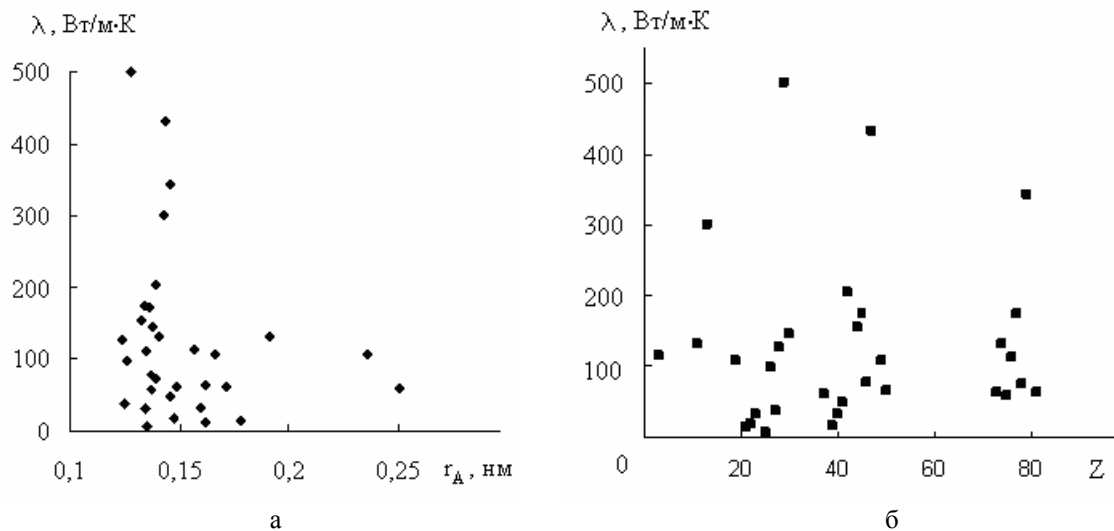


Рис. 27. Узагальнена залежність коефіцієнта теплопровідності від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 100 К.

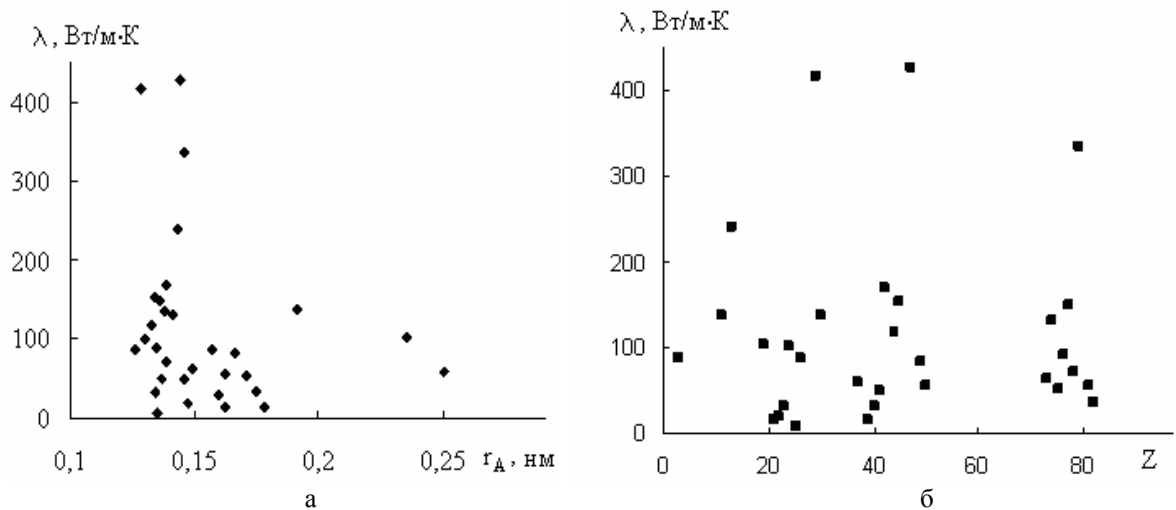


Рис. 28. Узагальнена залежність коефіцієнта теплопровідності від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 200 К.

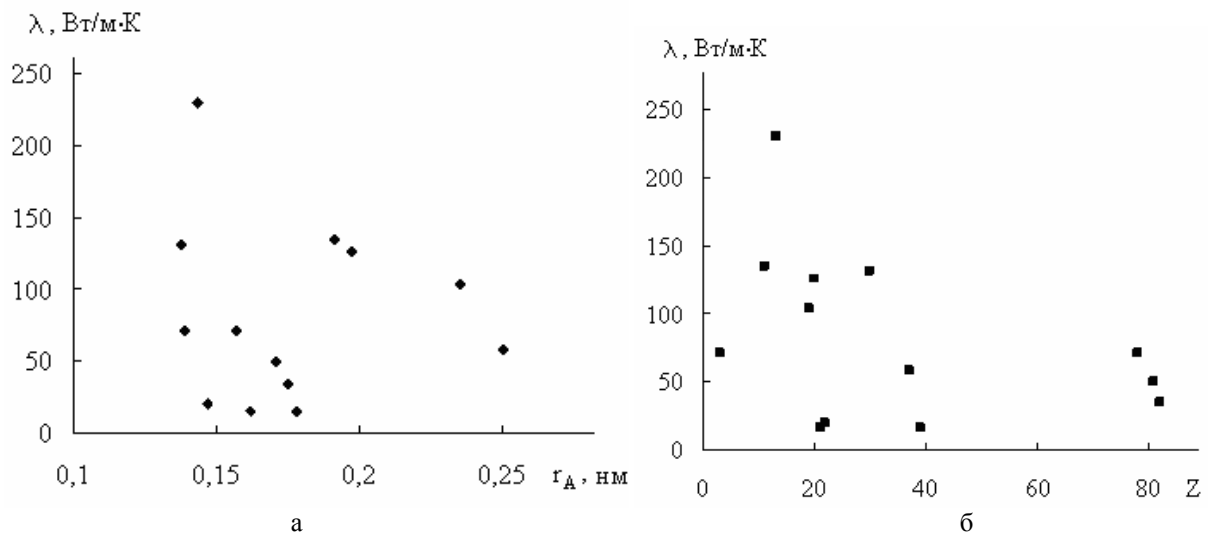


Рис. 29. Узагальнена залежність коефіцієнта теплопровідності від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 273 К.

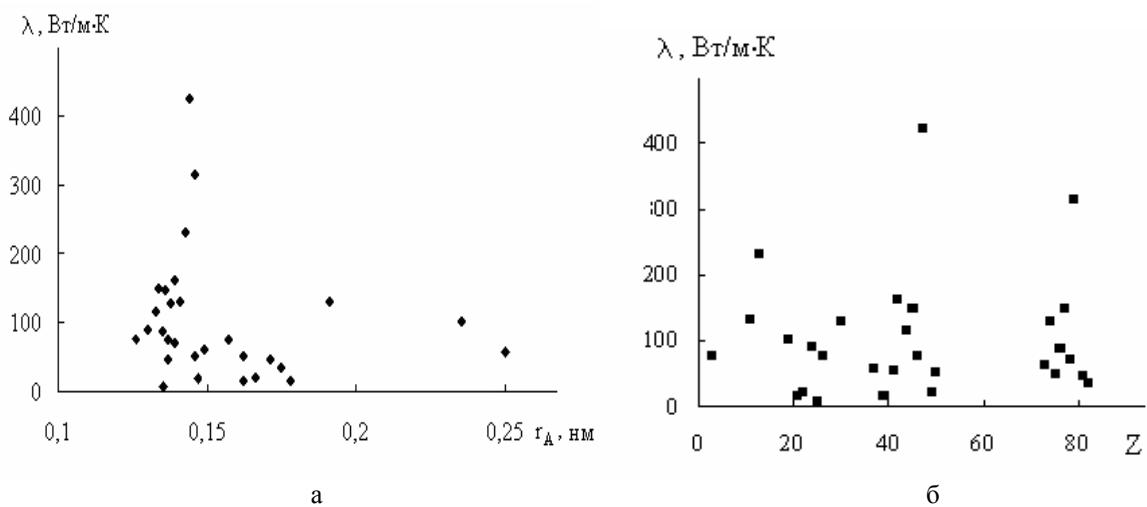


Рис. 30. Узагальнена залежність коефіцієнта теплопровідності від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 300 К.

Таблиця 3

Залежність коефіцієнта теплопровідності металів та сплавів від температури, радіусу атомів та порядкового номера в Періодичній системі первнів

Метал	Порядковий номер, Z	Радіус атома r_A , нм	λ , Вт/м·К				
			100 К	200 К	273 К	300 К	900 К
Li	3	0,157	114	88,1	71,2	76,8	–
Na	11	0,191	132	138	135	132	–
K	19	0,235	107	104	104	102	–
Rb	37	0,25	60,3	58,9	58,3	58,2	–
Cu	29	0,128	500	417	–	–	354
Ag	47	0,144	431	427	–	423	–
Au	79	0,146	343	335	–	314	–
Ca	20	0,197	–	–	126	–	–
Zn	30	0,138	145	137	131	128	–
Al	13	0,143	300	240	230	230	–
In	49	0,166	108	83	–	21	–
Tl	81	0,171	63	55	49,6	47	–
Sc	21	0,162	14,3	15,3	15,7	15,8	–
Y	39	0,178	15,7	15,8	16	16,2	22,6
Ti	22	0,147	18	20	20	20	–
Zr	40	0,16	33,5	31,8	–	–	–
Sn	50	0,162	66	56,7	–	51,5	–
Pb	82	0,175	–	35	34,9	34,9	–
V	23	0,134	32,1	32,6	–	–	–
Nb	41	0,146	49	50	–	53	–
Ta	73	0,149	63	63	–	63	69,5
Cr	24	0,13	–	102	–	90	66
Mo	42	0,139	205	169	–	162	–
W	74	0,141	132	131	–	130	–
Mn	25	0,135	6	7,2	–	7,8	–
Fe	26	0,126	98	87	–	77	42
Co	27	0,125	37,5	–	–	–	–
Ni	28	0,124	127	–	–	–	–
Pt	78	0,139	74	71,9	71,4	71,2	–
Re	75	0,137	58,6	51,5	–	48,1	–
Ru	44	0,133	154	118	–	117	–
Rh	45	0,134	174	153	–	150	124
Pd	46	0,137	78,6	–	–	75,7	75,5
Os	76	0,135	113	90,8	–	87,6	–
Ir	77	0,136	173	150	–	148	–

Таблиця 4

Результати перевірки нульової гіпотези рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції зв'язку $\lambda \sim Z$, $\lambda \sim r_A$ за його критичним значенням ($r_{кр.}$), критерієм Стюдента (t_T) та перетворенням Фішера (z_T)

Зв'язки між величинами	Рівні значущости	ΔH_T , кДж/кг					
		100 К	200 К	273 К	300 К	900 К	
Кореляційний зв'язок:		Розрахунковий коефіцієнт кореляції (r_p)					
$\lambda \sim Z$		0,0413	0,0125	-0,3978	0,0621	-0,2095	
$\lambda \sim r_A$		-0,2077	-0,2298	-0,0793	-0,1833	-0,4186	
N		32	31	13	29	7	
f = N-2		30	29	11	27	5	
		Критичний коефіцієнт кореляції					
$r_{кр.} \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f=N-2\}$	$\alpha = 0,05$	0,3494	0,3550	0,5529	0,3673	0,7545	
	$\alpha = 0,01$	0,4488	0,4556	0,6835	0,4705	0,8745	
$\lambda \sim Z$	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,05$	8,460	28,400	1,390	5,915	3,601
			$\xi_2(r)$	0,118	0,035	0,719	0,169
	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,01$	10,867	36,448	1,718	7,576	4,174
			$\xi_2(r)$	0,092	0,027	0,582	0,132
$\lambda \sim r_A$	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,05$	1,682	1,545	6,972	2,004	1,802
			$\xi_2(r)$	0,594	0,647	0,143	0,499
	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,01$	2,161	1,983	8,619	2,567	2,089
			$\xi_2(r)$	0,463	0,504	0,116	0,390
Кореляційний зв'язок:		Статистика Стюдента (t_p)					
$\Delta H_T \sim Z$		0,226	0,067	-1,438	0,323	-0,479	
$\Delta H_T \sim r_A$		-1,163	-1,272	-0,264	-0,969	-1,031	
$t_T \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N-2\}$	$\alpha = 0,05$	2,042	2,045	2,201	2,052	2,571	
	$\alpha = 0,01$	2,750	2,756	3,106	2,771	4,032	
$\lambda \sim Z$	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,05$	9,035	30,522	1,531	6,353	5,367
			$\xi_2(t)$	0,111	0,033	0,653	0,157
	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,01$	12,168	41,134	2,160	8,579	8,418
			$\xi_2(t)$	0,082	0,024	0,463	0,117
$\lambda \sim r_A$	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,05$	1,756	1,608	8,337	2,118	2,494
			$\xi_2(t)$	0,570	0,622	0,120	0,472
	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,01$	2,365	2,167	11,765	2,860	3,911
			$\xi_2(t)$	0,423	0,462	0,085	0,350
Кореляційний зв'язок:		Статистика перетворення Фішера (z_p)					
$\Delta H_T \sim Z$		0,0410	0,0130	-0,4213	0,0621	-0,2132	
$\Delta H_T \sim r_A$		-0,2111	-0,2342	-0,0792	-0,1851	-0,4465	
$z_T \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}\}$	$\alpha = 0,05$	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	
	$\alpha = 0,01$	2,58	2,58	2,58	2,58	2,58	
σ_Z		0,1857	0,1890	0,3162	0,1961	0,5000	
$(z_T \cdot \sigma_Z)$	$\alpha = 0,05$	0,3640	0,3704	0,6198	0,3844	0,9800	
	$\alpha = 0,01$	0,4791	0,4876	0,8158	0,5059	1,2900	
$\lambda \sim Z$	$\xi_1(\dot{Z})$	$\alpha = 0,05$	8,878	28,492	1,471	6,190	4,597
			$\xi_2(\dot{Z})$	0,113	0,035	0,680	0,162
	$\xi_1(\dot{Z})$	$\alpha = 0,01$	11,685	37,508	1,936	8,147	6,051
			$\xi_2(\dot{Z})$	0,086	0,027	0,516	0,123
$\lambda \sim r_A$	$\xi_1(\dot{Z})$	$\alpha = 0,05$	1,724	1,582	7,826	2,077	2,195
			$\xi_2(\dot{Z})$	0,580	0,632	0,128	0,482
	$\xi_1(\dot{Z})$	$\alpha = 0,01$	2,270	2,082	10,301	2,733	2,889
			$\xi_2(\dot{Z})$	0,441	0,480	0,097	0,366

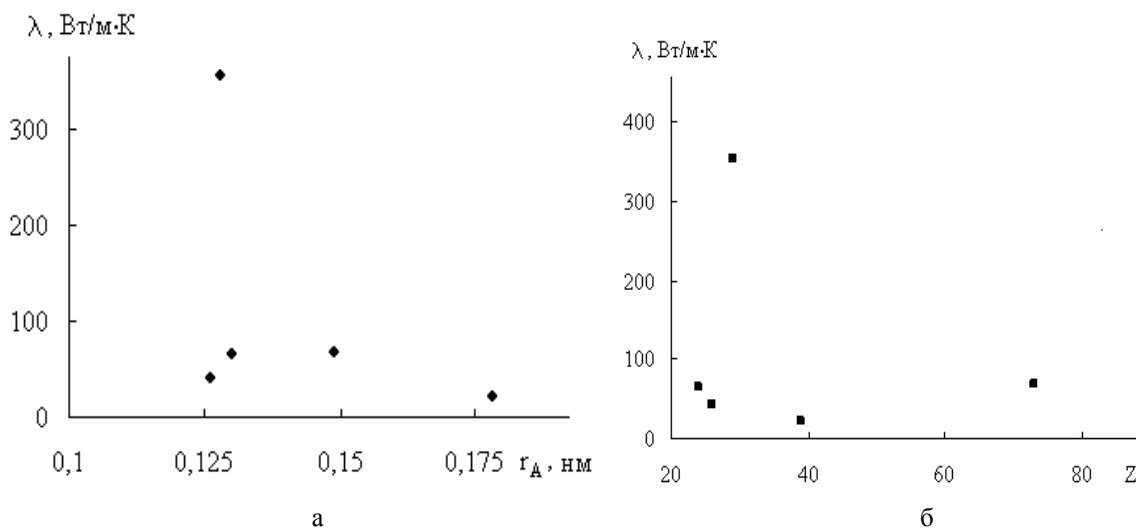


Рис. 31. Узагальнена залежність коефіцієнта теплопровідності від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 900 К.

Висновки

1. Досліджено температурну залежність коефіцієнта теплопровідності металів та сплавів.

2. Встановлено, що за низьких температур ($T \leq 100$ К) коефіцієнт теплопровідності більшості металів інтенсивно зростає до температури піка максимального його значення. З подальшим зростанням температури коефіцієнт теплопровідності металів різко зменшується.

3. Встановлено, що за високих температур у межах від 50–100 до 300–2500 К коефіцієнт теплопровідності більшості металів із зростанням температури зменшується (окрім титану та металів VB групи Періодичної системи первнів, коефіцієнт теплопровідності яких із зростанням температури незначно збільшується).

4. Встановлено, що коефіцієнт теплопровідності більшості досліджених сплавів із зростанням температури зростає (окрім сталей перлітного

класу, коефіцієнт теплопровідності яких із зростанням температури лінійно зменшується).

5. Отримано апроксимаційні залежності λ від температури для 35 металів та сплавів. Встановлено, що для залежностей $\lambda \sim f(T)$ існує надійний зв'язок при апроксимації як поліномом першого порядку, так і поліномом другого порядку. Для більшості сплавів залежність $\lambda \sim f(T)$ апроксимується поліномом першого порядку (окрім, сплаву Cu+1,5%Be, залежність $\lambda \sim f(T)$ якого апроксимується поліномом другого порядку).

6. Встановлено за результатами кореляційної аналізи, що між коефіцієнтом теплопровідності і радіусом атомів та порядковим номером металів за температур 100, 200, 273, 300 і 900 К немає лінійного зв'язку. Подано оцінку лінійності та нелінійності; узагальнено залежність $\lambda = f(Z)$ та $\lambda = f(r_A)$ для 35 металів та інтервалу температур 100–900 К.

Література

1. Лариков Л.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник: Тепловые свойства металлов и сплавов / Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. – Киев: Наукова думка, 1985. – 438с.
2. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія. Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496с.
3. Горшков В.И. Основы физической химии / Горшков В.И., Кузнецов И.А. – Москва: Изд-во МГУ, 1993. – 335 с.
4. Даниэльс Ф. Физическая химия / Даниэльс Ф., Олберти Р. – Москва: Мир, 1978. – 647с.
5. Жуховицкий А.А. Краткий курс физической химии / Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. – Москва: Металлургия, 1979. – 368с.
6. Зимон А.Д. Физическая химия: Учебник / Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. – Москва: Химия, 2000. – 320с.
7. Каданер Л.І. Фізична і колоїдна хемія. – Київ: Вища шк., 1983. – 288 с.
8. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – Москва: Химия, 1975. – 584с.
9. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – Москва: Химия, 1978. – 624с.
10. Физическая химия / Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. – Москва: Высш. шк., 1981. – 328с.
11. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія: Підручник. – Київ: Центр учбової л-ри, 2009. – 312 с.
12. Краснов К.С. Физическая химия. – Москва: Высш. шк., 1995. – 512 с. (Ч 1); – 332 с. (Ч 2).

13. **Физическая и коллоидная химия** / Красовский И.В., Вайль Е.И., Безуглый В.Д. – Киев: Вища шк., 1983. – 296с.
14. **Лебідь В.І.** Фізична хімія: Підручник. – Харків: Фоліо, 2005. – 480с.
15. **Ліпатніков В.С.** Фізична і колоїдна хімія / Ліпатніков В.С., Козаков К.М. – Київ: Вища шк., 1983. – 198с.
16. **Лукьянов А.Б.** Физическая и коллоидная химия. – Москва: Химия, 1988. – 288с.
17. **Люпис К.** Химическая термодинамика материалов. – Москва: Металлургия, 1989. – 503 с.
18. **Мороз А.С.** Фізична та колоїдна хімія / Мороз А.С., Ковальова А.Г. – Львів: Світ, 1994. – 278с.
19. **Полторац О.М.** Термодинамика в физической химии. – Москва: Высш. шк., 1991. – 320с.
20. **Свідзинський А.В.** Лекції з термодинаміки: Навч. посібник. – Луцьк: Вежа, 1999. – 83с.
21. **Семиохин И.А.** Физическая химия. – Москва: Изд-во МГУ, 2001. – 272 с.
22. **Стромберг А.Г.** Физическая химия: Учебник / Стромберг А.Г., Семченко Д.П. – Москва: Высш. шк., 1999. – 528 с.
23. **Стромберг А.Г.** Физическая химия / Стромберг А.Г., Семченко Д.П. – Москва: Высш. шк., 1988. – 496с.
24. **Физическая химия.** В 2-х кн. / Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. – Москва: Высш. шк., 2001. – 319с.
25. **Кабачний В.І.** Фізична і колоїдна хімія / Кабачний В.І., Осіпенко Л.К., Грицан Л.Д. та ін. – Харків: Прапор, вид-во Укр.ФА, 1999. – 368с.
26. **Фролов Ю.Г.** Физическая химия / Фролов Ю.Г., Белик В.В. – Москва: Химия, 1993. – 464 с.
27. **Цветкова Л.Б.** Фізична хімія: Теорія і задачі: Навч. посіб. – Львів: Магнолія-2006, 2008. – 415с.
28. **Эткинс П.** Физическая химия. В 2-х томах. – Москва: Мир, 1980. – 582с. – Т. 1. – 584с. –Т. 2.
29. **Адлер Ю.П.** Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. – Москва: Наука, 1976. – 280с.
30. **Степнов М.Н.** Статистическая обработка результатов механических испытаний. – Москва: Машиностроение, 1972. – 232с.
31. **Мюллер П.** Таблицы по математической статистике / Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. – Москва: Финансы и статистика, 1982. – 272с.
32. **Краткий справочник физико-химических величин** / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Ленинград: Химия, 1983. – 232с.

Базюк Л.В. – викладач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

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

Бертолон Н.І. – студентка III курсу кафедри неорганічної та фізичної хемії, спеціалізація неорганічна хемія.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 631.531.17(088.8)

С.А. Курта¹, О.О. Струмінська¹, М.С. Курта²

Природні полімерні плівкоутворювачі для передпосівної обробки насіння

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Університет Південної Флориди, м. Тампа, США

Проведено дослідження природних полімерів у якості плівкоутворювачів для передпосівної обробки зерен насіння чотирьох сільськогосподарських культур – пшениці, кукурудзи, льону та ріпаку. Обробка здійснена плівкоутворюючими розчинами на основі природних водорозчинних полімерів: крохмалю, желатини, карбоксиметилцелюлози, сахарози і ксантанової смоли. Визначено, що застосування природних плівкоутворюючих композицій підвищує ефективність фіксації плівки за рахунок поліпшення їх зчеплення з поверхнею зерен насіння, а також дозволяє включати в обробку інші біологічно-активні та мінеральні речовини і характеризується високими санітарно-гігієнічними показниками. Вивчено ефективність нанесення у кількості зафіксованого на поверхні зерна полімерного плівкоутворювача від сорту насіння. Встановлено, що найкращі результати показує КМЦ, за ним желатин, потім цукроза, за ним крохмаль і ксантанова смола.

Здійснено порівняння вмісту крохмальної полімерної плівки на різних видах обробленого зерна насіння після промивки їх водою. Встановлено, що полімер-плівкоутворювач найкраще розчиняється з великих зерен (кукурудзи і пшениці) та їх рівних поверхонь, а найповільніше – з маленьких зерен (ріпаку та льону) та їх шорстких поверхонь.

Ключові слова: желатин, карбоксиметилцелюлоза (КМЦ), крохмаль, цукроза, полімер, плівкоутворення, протравлювач, мікроелементи, сільськогосподарські культури, передпосівна обробка, пшениця, кукурудза, льон, ріпак.

S.A. Kurta¹, O.O. Struminska¹, M.S. Kurta²

Natural Polymeric Pellicle Creators for Presowing Treatment of Seed

¹Yasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²University of Florida, Tampa, USA

Research was conducted of natural polymers as pellicle creators for presowing treatment of seed and grain for four agricultural plants: wheat, corn, flax and rape. Treatment is carried out by polymeric mixtures on basis natural watersoluble polymers: starch, gelatin, carboxymethylcellulose and xanthan resin. It is marked, that pellicle forming compositions promote efficiency of fixing of pellicle due to better coupling with surface of grain, enables include treatment by other bioactive and mineral matters and characterized the best sanitary-hygenic terms. It was studied effectiveness of applying depending of number of fixed polymeric pellicle creator from variety of sorts of seed. It is found that KMC shows the best results, there are gelatin, saccharose, starch and xanthan resin after it.

Comparison of content is carried out of starch pellicle on the different types of the treated seeds after washing their water. It is established, that a polymer-pellicle creator dissolves better in all from large and smooth grains (corn and wheat), dissolves slower in all from little and rough seed (rape and flax).

Key words: gelatin, carboxymethylcellulose (KMC), starch, saccharose, polymer, pellicle formation, microelements, agricultural plants, presowing treatment, wheat, corn, flax, rape.

Стаття поступила до редакції 14.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Потенційні можливості зерен насіння нерідко знижуються під впливом несприятливих чинників, що мають місце в процесі їх виробництва, а саме: біологічна неповноцінність внаслідок порушення оптимальних умов вирощування, травмування у процесі збирання врожаю та наступної обробки, ураження патогенною мікрофлорою. Підвищити якість зерен насіння можна шляхом застосування сучасних технологій у ході післяжнивної і передпосівної підготовки різними прийомами впливу на процес проростання, стимулювання зростання і розвитку паростків, захисту їх від несприятливого впливу навколишнього середовища.

У системі підготовчих робіт високий ефект забезпечує передпосівна обробка зерен насіння плівкоутворюючими препаратами та їх сумішами, що містять полімер, протравлювач, мікроелементи та інші біологічно-активні речовини. Вже існуючі рекомендації з цього питання доповнюються новими даними з використання пестицидів у зв'язку зі зміною їх асортименту, що дозволяє застосовувати технологію обробки поверхонь зерен плівкоутворюючих полімерними композиціями з мікроелементами у вигляді комплексів металів тощо [1].

Вказані прийоми можуть зробити істотний вплив на поведінку зерна насіння під час посіву в різних агроекологічних умовах, тому важливого практичного значення набувають спеціальні методи їх лабораторної оцінки, що дозволяють отримувати дані з проростання, які є близькими до польових [2].

У даний час обробка зерен насіння такими речовинами проводиться за допомогою плівкоутворюючих композицій на основі водорозчинних полімерів. За рахунок застосування плівкоутворюючих композицій досягається:

- знезараження насіння від збудників хвороб рослин;
- захист зерен насіння і паростків від пліснявіння у період їх проростання;

- зниження ураження ґрунтовими шкідниками під час обробки зерен насіння комбінованими препаратами з додаванням інсектицидів;
- послаблення негативної дії механічного травмування зерен насіння;
- запобігання знищенню під час польового проростання зерен насіння;
- стимулювання проростання і розвитку рослин на початковій стадії їхнього росту.

Застосування плівкоутворюючих композицій підвищує ефективність пестицидів за рахунок поліпшення їх зчеплення, дозволяє поєднувати обробку з іншими біологічно-активними речовинами порівняно з напівсухим протравленням і характеризується кращими санітарно-гігієнічними умовами в період обробки насіння, його транспортування, сівби та є менш небезпечним для навколишнього середовища і ґрунту [3].

I. Експериментальна частина

Для здійснення роботи у даному напрямку нами було складено декілька різних полімерних плівкоутворюючих композицій, таких як карбоксиметилцелюлози (КМЦ), желатину і поліцукрів: крохмалю (КР), цукрози, ксантанової смоли (КСА). А також випробувано їх нанесення на поверхню модельного об'єкту (поліетиленових гранул) та на зерно насіння чотирьох сільськогосподарських культур: кукурудзи, пшениці, льону та ріпаку [4].

У даній роботі проводились дослідження з обробки насіння розчинами полімерів. Спочатку обробляли полімерним плівкоутворювачем гранули поліетилену, які імітували зерна насіння вище вказаних культур. З наведених експериментальних даних у табл. 1 видно, що найбільший вміст плівкоутворюючого полімеру міститься на поверхні гранул поліетилену, оброблених водними розчинами в порядку спадання: желатин>КР>КМЦ>КСА. Це обумовлено тим, що вони утворюють різні за в'язкістю розчини з вмістом основної речовини 2-20%.

Таблиця 1

Визначення ефективності плівкоутворення полімерних розчинів на гранулах поліетилену

Полімерний плівкоутворювач	Маса поліетиленових гранул (ПЕ), г		Приріст маси полімерного плівкоутворювача на гранулах ПЕ, г	Приріст маси плівкоутворювача на гранулах ПЕ, %
	до обробки	після нанесення і сушки		
Ксантанова смола (КСА)	10,495	10,535	0,04	0,4
КМЦ	10,495	10,585	0,09	0,9
Цукроза	10,495	10,505	0,01	0,1
Желатин	10,485	10,655	0,17	1,7
Крохмаль (КР)	10,495	10,655	0,16	1,6

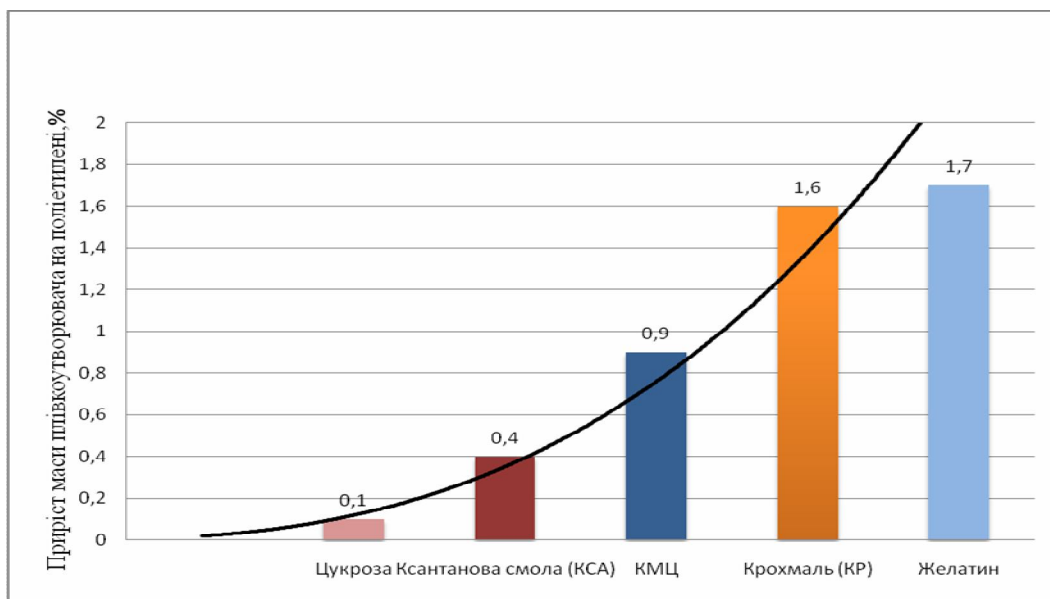


Рис. 1. Залежність ефективності нанесення полімерного плівкоутворювача (приріст маси) на поверхні гранул поліетилену ($D = 2,0$ мм) від природи плівкоутворювача.

При цьому ефективність утворення плівки, а саме приріст маси плівкоутворювача на поверхні гранул поліетилену, експоненціально зростає від 0,1% до 0,4% для цукрози і ксантанової смоли, які утворюють колоїдні розчини з найменшою в'язкістю при низьких концентраціях до 1,6-1,7%, що спостерігається для значно концентрованих і в'язких водних колоїдних розчинів КМЦ, крохмалю і особливо желатини, що підтверджуються даними на рис. 1.

II. Результати та обговорення

Наступним етапом досліджень була експериментальна обробка зерен насіння різних чотирьох сільськогосподарських культур (пшениці, кукурудзи, льону і ріпаку) наступними водними розчинами плівкоутворювачів: крохмаль (КР), желатин, КМЦ, цукроза, ксантанова смола (КСА) [5].

Кількість нанесеного плівкоутворювача після сушки і зважування зерен насіння з нанесеною полімерною плівкою на поверхню зерен кукуру-

дзи зростала для полімерних водних розчинів таким чином: крохмаль>желатин>КМЦ>цукроза, що представлено відповідно в табл. 2.

При цьому ефективність утворення плівки, а саме приріст маси плівкоутворювача на поверхні зерен кукурудзи, зростає для цукрози і КМЦ від 7% до 10% та від 12,2 до 13,4% для желатину і крохмалю, що підтверджуються даними рис. 2.

Найбільша кількість нанесеного плівкоутворювача з полімерних водних розчинів на зерно пшениці (табл. 3) спостерігається для желатину та КМЦ відповідно, а найменше плівкоутворення на поверхні пшениці – крохмаль і цукроза: желатин > КМЦ > крохмаль > цукроза.

При цьому ефективність утворення плівки, а саме приріст маси плівкоутворювача на поверхні зерен пшениці, зростає для крохмалю і цукрози від 10,2% до 11,7%. Ефективність утворення плівки зростає до 25,1,2-29,3% для КМЦ і желатину. Отже, найбільший приріст спостерігається для в'язких водних колоїдних розчинів желатини, що підтверджуються даними рис. 3.

Таблиця 2

Визначення ефективності нанесення різних полімерних плівкоутворювачів на зерна кукурудзи

Полімерний плівкоутворювач	Маса зерен насіння кукурудзи, г		Приріст маси полімерного плівкоутворювача на зернах кукурудзи, г	Приріст маси плівкоутворювача на зернах кукурудзи, %
	до обробки	після нанесення і сушки плівкоутворювача		
Желатин	10,00	11,22	1,22	12,2
Крохмаль	10,00	11,34	1,34	13,4
Цукроза	10,00	10,7	0,7	7
КМЦ	10,00	11,06	1,06	10,6

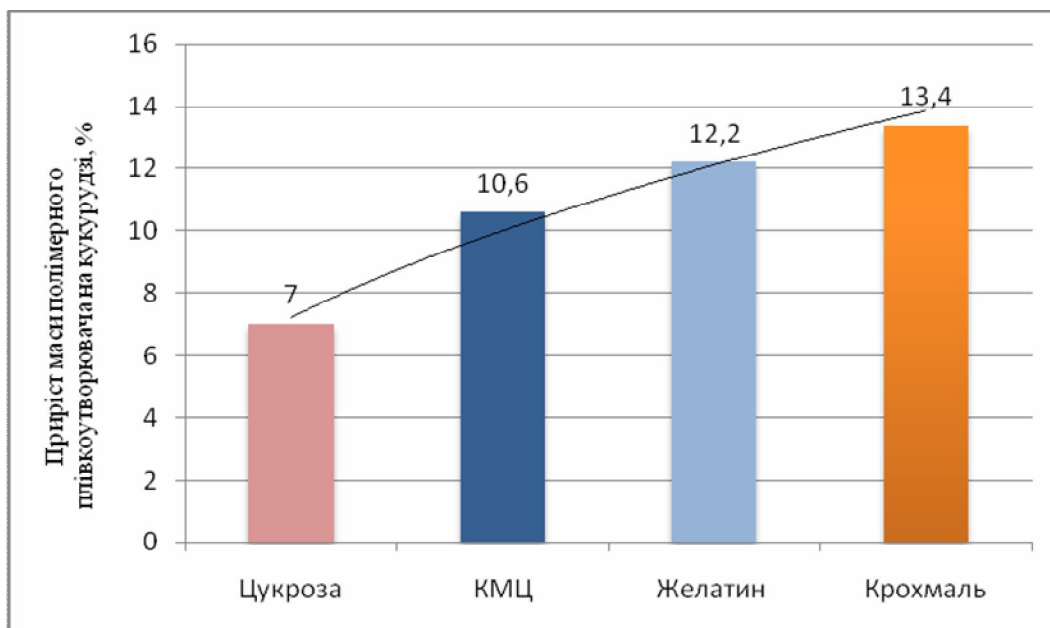


Рис. 2. Залежність ефективності нанесення полімерного плівкоутворювача (приріст маси) на поверхню зерен кукурудзи від природи плівкоутворювача.

Таблиця 3
Визначення ефективності нанесення різних полімерних плівкоутворювачів на зерна пшениці

Полімерний плівкоутворювач	Маса зерен пшениці, г		Приріст маси полімерного плівкоутворювача на зернах пшениці, г	Приріст маси плівкоутворювача на зернах пшениці, %
	до обробки	після нанесення і сушки плівкоутворювача		
Желатин	10,00	12,93	2,93	29,3
Крохмаль	10,00	11,02	1,02	10,2
Цукроза	10,00	11,17	1,17	11,7
КМЦ	10,00	12,51	2,51	25,1

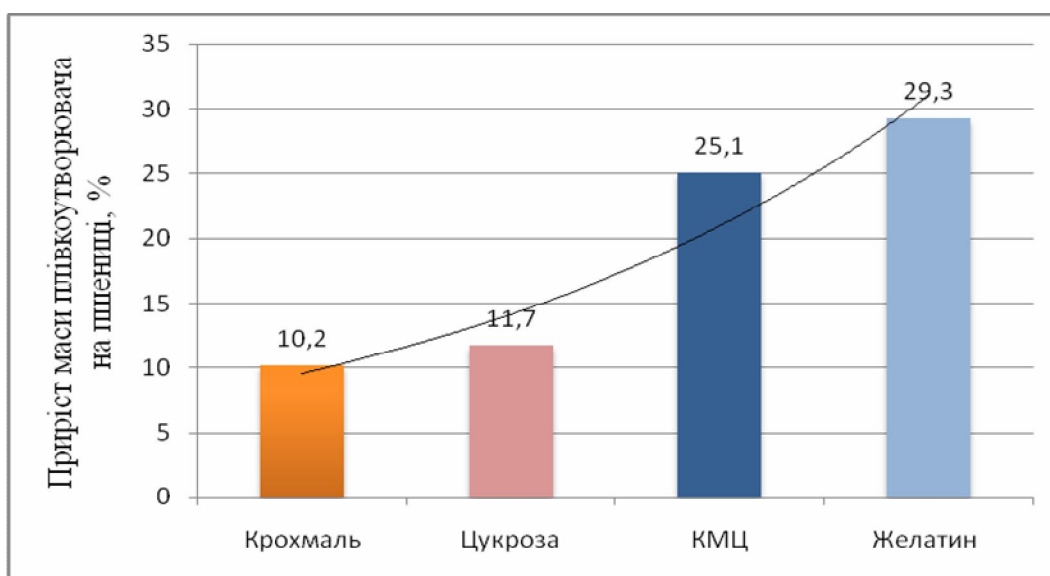


Рис. 3. Залежність ефективності нанесення полімерного плівкоутворювача (приріст маси) на поверхню зерен пшениці від природи плівкоутворювача.

Найбільша кількість нанесеного плівкоутворювача з водних розчинів полімерів на зерна насіння льону (табл. 4) спостерігається для КМЦ і цукрози відповідно, а найменше плівкоутворення на поверхні пшениці здійснюють желатин та крохмаль (желатин > крохмаль) [6].

При цьому ефективність утворення плівки, а саме приріст маси плівкоутворювача на поверхні зерен насіння льону, зростає для крохмалю і желатину від 14,9% до 17,6 % серед нанесених з колоїдних розчинів, а до 21,6-25,8% для цукрози і КМЦ; найбільший приріст спостерігається для в'язкого водного колоїдного розчину КМЦ, що підтверджуються даними рис. 4.

Найбільша ефективність нанесення полімерних розчинів на зерна насіння ріпаку спостерігається для КМЦ і желатину відповідно, а найменше плівкоутворення на поверхні здійснюють цукроза і крохмаль (табл. 5).

При цьому ефективність утворення плівки, а саме приріст маси плівкоутворювача на поверхні насіння ріпаку, зростає для крохмалю і цукрози від 12,5% до 26,6 % з нанесених з колоїдних

розчинів, до 31,4% – для желатини, а найбільший приріст спостерігається для в'язкого водного колоїдного розчину КМЦ – 39,2%, що підтверджуються даними рис. 5.

Наступним етапом дослідження було порівняння вмісту крохмальної полімерної плівки на різних видах обробленого насіння після промивки їх водою в умовах 500 об'ємів води до 1 об'єму насіння за 2 год. за 293К та перемішуванні (табл. 6).

Виходячи з даних табл. 6 та рис. 6, можна стверджувати, що найліпше розчиняється крохмаль з поверхні зерен кукурудзи і пшениці, а найгірше і найповільніше крохмаль розчиняється з поверхні насіння льону і ріпаку, що може бути обумовлено невеликими розмірами зерен насіння та характером їхньої взаємодії з полімерним плівкоутворювачем, залишкова кількість якого сягає 1,2-1,01%. У той же час для більшого за розмірами зерна пшениці та кукурудзи і більш рівної їхньої поверхні швидкість розчинення плівкоутворювача зростає, і його залишок після двохгодинного перебування у воді зменшується фактично до нуля (0,19-0,049%).

Таблиця 4

Визначення ефективності нанесення різних полімерних плівкоутворювачів на зерна насіння льону

Полімерний плівкоутворювач	Маса насіння льону, г		Приріст маси полімерного плівкоутворювача на насінні льону, г	Приріст маси плівкоутворювача на насінні льону, %
	до обробки	після нанесення і сушки плівкоутворювача		
Желатин	10,00	11,76	1,76	17,6
Крохмаль	10,00	11,49	1,49	14,9
Цукроза	10,00	12,16	2,16	21,6
КМЦ	10,00	12,58	2,58	25,8

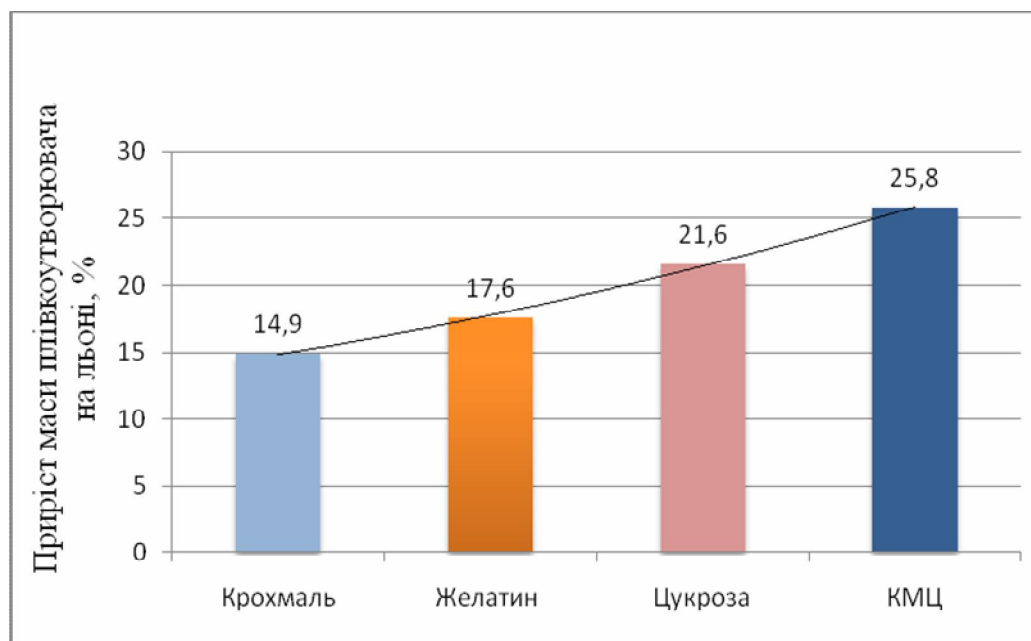


Рис. 4. Залежність ефективності нанесення полімерного плівкоутворювача (приріст маси) на поверхню зерен насіння льону від природи плівкоутворювача.

Таблиця 5

Визначення ефективності нанесення різних полімерних плівкоутворювачів на зерна насіння ріпаку

Полімерний плівкоутворювач	Маса насіння ріпаку, г		Приріст маси полімерного плівкоутворювача на насінні ріпаку, г	Приріст маси плівкоутворювача на насінні ріпаку, %
	до обробки	після нанесення і сушки плівкоутворювача		
Желатин	10,00	13,4	3,14	31,4
Крохмаль	10,00	11,25	1,25	12,5
Цукроза	10,00	12,66	2,66	26,6
КМЦ	10,00	13,92	3,92	39,2

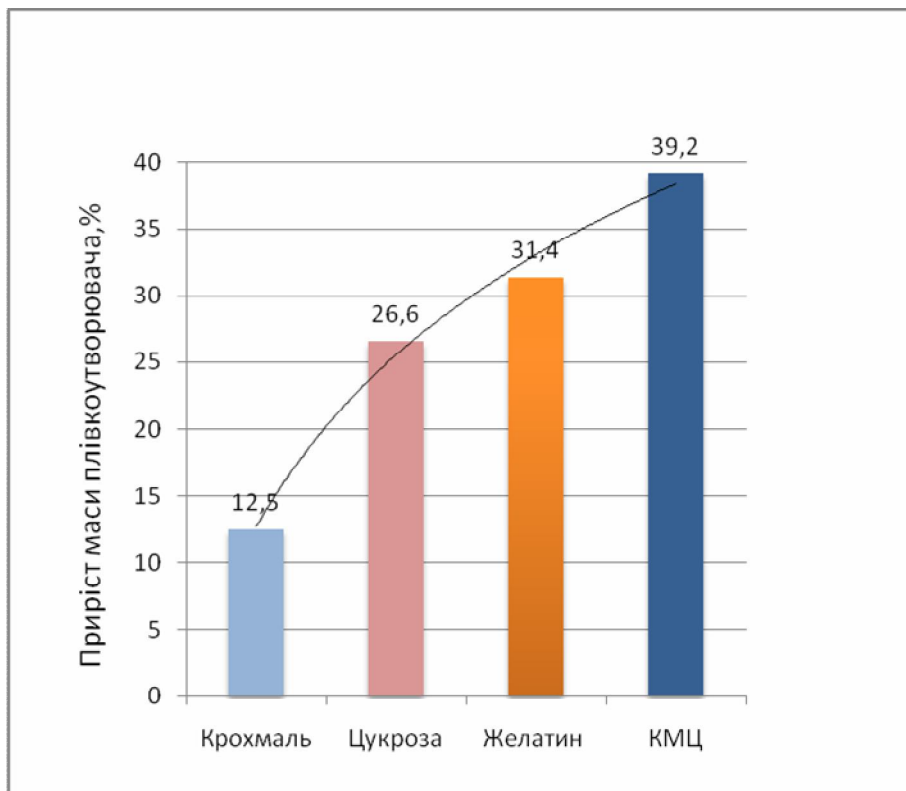


Рис. 5. Залежність ефективності нанесення полімерного плівкоутворювача (приріст маси) на поверхню насіння зерен ріпаку від природи плівкоутворювача.

Таблиця 6

Визначення ефективності розчинення крохмальної полімерної плівки з поверхні обробленого насіння сільськогосподарських культур

Вид насіння сільськогосп. культур	Маса насіння, г		Залишок маси плівки полімерного плівкоутворювача на зернях насіння, 10^{-3} г	Залишок маси полімерного плівкоутворювача на насінні, %
	до розчинення плівкоутворювача	після розчинення плівкоутворювача		
Кукурудза	0,432	0,4299	2,1	0,049
Пшениця	0,41	0,4021	7,9	0,19
Льон	0,1062	0,0955	10,7	1,01
Ріпак	0,0835	0,0825	1	1,2

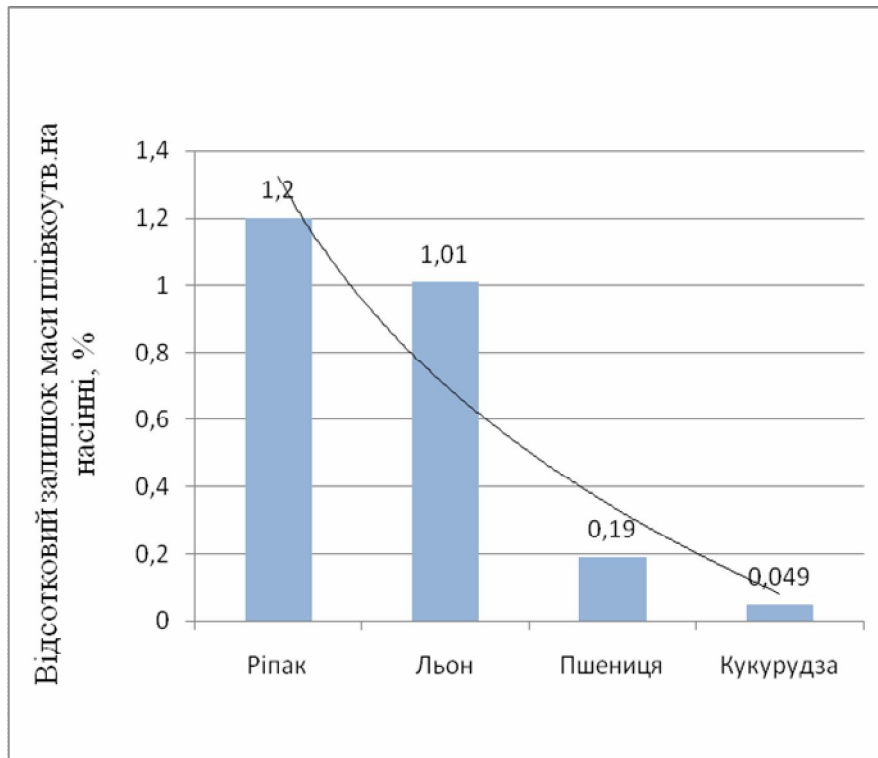


Рис. 6. Залежність ефективності розчинення (залишок) полімерної крохмальної плівки на поверхні насіння та зерен сільськогосподарських культур від виду насіння.

Висновки

1. З аналізу представлених експериментальних даних видно, що найбільший вміст плівкоутворюючого полімеру міститься на поверхнях гранул поліетилену, оброблених водними розчинами полімерів у порядку спадання їх ефективності нанесення: желатин > КР > КМЦ > КСА > цукроза. Це обумовлено тим, що желатина і крохмаль утворюють більш в'язкі розчини з вмістом основної речовини (15-20%), в той же час як карбоксиметилцелюлоза, ксантанова смола і цукроза утворюють менш в'язкі розчини з вмістом плівкоутворювача 2-10%.

2. З експериментальних даних по нанесенню полімерної плівки на поверхню насіння витікає висновок, що за ефективністю плівкоутворення (маси плівкоутворювача) випробувані полімери можна розмістити в наступний мінорантний ряд: найкращі результати показує **КМЦ** [середнє відсоткове значення маси плівки **КМЦ** на чотирьох видах насіння і гранулах поліетилену складає – **25,5%**], далі за приростом нанесеної плівки знаходиться **желатин** [середнє відсоткове значення маси плівки **желатину** на чотирьох видах насіння і гранулах поліетилену складає – **23,125%**], за ним за ефективністю нанесення знаходиться **цукроза** [середнє відсоткове значення маси плівки **цукрози** на чотирьох видах насіння і

гранулах поліетилену складає – **17,65%**], четверте місце за приростом нанесеної плівки займає **крохмаль** [середнє відсоткове значення маси плівки **крохмалю** на чотирьох видах насіння і гранулах поліетилену складає – **13,125%**], і останньою за кількістю приросту плівкоутворювача є **ксантанова смола**.

3. Виходячи з експериментальних даних по розчиненню полімерної плівки з поверхні зерен насіння впливає, що за ефективністю розчинення плівкоутворювача (втрати його маси) випробуване насіння сільськогосподарських культур можна розмістити у наступний мінорантний ряд: найкраще плівкоутворювач-крохмаль розчиняється з великих і рівних зерен (кукурудзи і пшениці), а найповільніше з маленьких та шорстких насінин (ріпаку і льону). При цьому залишок плівкоутворювача (крохмалю) після двохгодинного перебування у воді не перевищує 0,1-1,0% і показує, що природний плівкоутворювач (крохмаль) розчиняється майже повністю і не впливає у подальшому на насіння сільськогосподарських культур.

4. Таким чином, загальний висновок за ефективністю плівкоутворення та розчинності плівкоутворювача з поверхні зерен сільськогосподарських культур можна розмістити випробувані полімери у наступний спадючий ряд: найкращі результати показує **КМЦ**, за ним **желатин**, потім **цукроза**, а за ними **крохмаль** і **ксантанова смола**.

Література

1. **Блінов Н.П.** Деякі мікробні полісахариди і їх практичне застосування. – Успіхи мікробіології, 1982. – 53 с.
2. **Диндорого В.Г., Страна И.Т.** Инкрустирование семян полевых культур и перспективы его внедрения в производство // Теория и практика предпосевной обработки семян. Сб. научных трудов. – Киев, 1984. – С. 32-42.
3. **Волжин В.Л., Осадчий А.А., Ширшиков А.П.** и др. Способи передпосівної обробки зерен. Авторське свідоцтво СССР №1436907. МКИ А 01 С 1/06, опуб.15.11.1988. Бюл. изоб. № 42. УДК 631.531.17(088.8).
4. **Курта С.А., Федорченко С.В., Курта М.С.** Екологічна безпека в агрохімії при використанні полімерних плівкоутворювачів для передпосівної обробки насіння сільськогосподарських культур // Збірник наукових статей міжнародної наук. конференції екологічної безпеки довкілля та життєдіяльності людини, «Квітка Полонини», Свалявський р-н, с. Солочин 24.02-28.02.2009 р. тов. «Знання». – м. Київ. – с. 12.
5. **Курта С.А., Воронич О.Л., Курта М.С.** Екологічні ресурсозберігаючі технології в агрохімії при використанні полімерних плівкоутворювачів для передпосівної обробки насіння сільськогосподарських культур // Матеріали V міжнародної науково-практичної конференції «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення», 7-11 вересня 2009 р., м.Алушта АР Крим, Україна. – с. 324-328.
6. **Курта С.А., Миронюк І.Ф., Куцела О.Я., Федорченко С.В., Курта М.С.** Полімерна композиція для передпосівної обробки насіння. Заявка: u 2009 04832 від 18.05.2009. Патент України на корисну модель № 45057 від 26.10.2009, опубліковано 26.10.2009, Бюл. № 20.

Курта С.А. – кандидат технічних наук, професор кафедри органічної та аналітичної хемії.

Струмінська О.О. – магістрант кафедри органічної та аналітичної хемії.

Курта М.С. – аспірант факультету механіки.

Рецензент

Кузишин О.В. – викладач курсу «Харчової хемії» кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

О.О. Струмінська¹, С.А. Курта¹, О.Л. Воронич¹, М.С. Курта²

Переробка та утилізація відходів рулонів шпалер з полімерним покриттям

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Університет Південної Флориди, м. Тампа, США

Розроблено технологію утилізації паперових відходів і макулатури, в першу чергу шпалер з лакофарбовим полімерним покриттям. Технологія утилізації та переробки паперових відходів з лакофарбовим покриттям та шпалер включає в себе: на першій стадії подрібнення паперових відходів з лакофарбовим полімерним покриттям на дробарці рубально-дискового типу, на другій стадії – подрібнення за допомогою барабанної дробарки з відділенням целюлозної волокнистої основи (паперу) від лакофарбового полімерного покриття, на третій стадії – розділення 2-х фракцій – полімерного лакофарбового покриття та целюлозної волокнистої основи – паперу в повітряному потоці за допомогою спеціально сконструйованих циклона та матерчатого фільтра.

У результаті здійснення цього процесу з паперових відходів-макулатури з лакофарбовим покриттям можна одержати 50-95 % чистої целюлози та 5-50 % твердих лакофарбових відходів, при цьому целюлозу можна використати для повторного одержання технічного паперу, пакувального картону і флізеліну, а також як структурний наповнювач для виробництва безазбестового шиферу, для виробництва паливних брикетів і палет, а лакофарбові відходи використовувати як наповнювач для будівельних та полімерних композиційних матеріалів.

Ключові слова: паперові відходи, шпалери з лакофарбовим покриттям, подрібнення, целюлозне волокно, полімерне покриття, розділення, композиційні матеріали.

O.O. Struminska¹, S.A. Kurta¹, O.L. Voronych¹, M.S. Kurta²

Wastes of Polymer Coated Wallpapers Processing and Recycling

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²University of Florida, Tampa, USA

Technology of recycling waste paper including polymer coated wallpaper developed. Technology of recycling waste paper including polymer coated wallpaper includes the first stage of shredding waste paper with chopper-disk and milling of second stage using the threshing disintegrator with separation of cellulose fiber of paper. The third stage, separation 2 fractions: polymer and cellulose fiber in the air flow through the cyclone and fabric filter.

As a result of this process polymer coated waste paper we can get 50-95% of pure cellulose and 5-50% solid polymer waste, while cellulose can be used to re-obtain technical paper, packaging carton, as a structural filler in the construction industry, for the production of asbestos-free slate for production of fuel briquettes and pallets and polymer wastes can be used as filler for construction and polymer composite materials.

Key words: waste paper, polymer coated wallpaper, shredding, cellulose fiber, polymer coating, separation, composite materials.

Стаття постуила до редакції 18.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

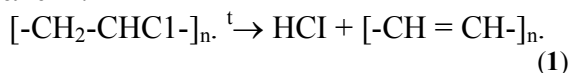
На виробництві шпалер накопичується велика кількість відходів бракованих рулонів шпалер, які складаються з флізелінової або целюлозної (паперової) основи, покритої полімерно [поліви-

нілхлорид (ПВХ) та ін.] плівкою, яка містить компоненти, а саме: пластифікатори, наповнювачі, пігменти та барвники [1-3].

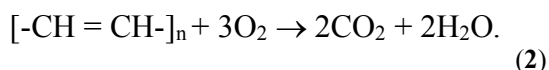
Від 5 % до 12 % продукції виробництва є некондиційним браком, а це близько 100 млн. рулонів шпалер тільки в Україні, утилізація яких

спалюванням утруднена [4-6]. При спалюванні ПВХ, який є погано горючим матеріалом, утворюються токсичні речовини, такі як хлороводень, фосген і діоксини.

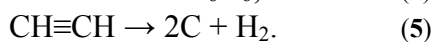
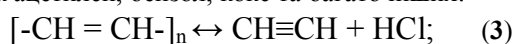
На першій стадії горіння проходить деструкція і дегідрохлорування ПВХ, яке супроводжується відщепленням хлороводню з утворенням поліенів:



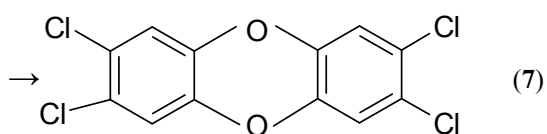
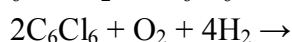
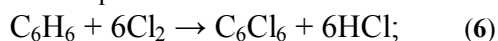
На другій стадії спочатку проходить горіння поліенів:



А також проходить ряд побічних реакцій, при яких утворюються небажані побічні продукти, такі як ацетилен, бензол, кокс та багато інших:



Найбільшу небезпеку при спаленні ПВХ становлять хлорзаміщені дібензо-пара-діоксини та дібензофурані, що утворюються при неповному (особливо – низькотемпературному) згорянні хлорорганічних речовин:



Діоксини є надзвичайно небезпечними токсикантами.

Тому, утилізація таких шпалер спалюванням є нерентабельною та дуже небезпечною з екологічної точки зору [7]. Переробка шпалер та використання їх як макулатури також утруднене через велику кількість домішок на поверхні паперу або флізеліну. Тому, для подальшої переробки та використання таких відходів необхідно відділити паперову-целюлозну чи флізелінову основу від покриття.

Хемічні та термохімічні способи переробки паперових відходів з полімерним покриттям дозволяють забезпечити високу ступінь чистоти регенованих волокон, але вимагають значної витрати реактивів, істотно забруднюють стоки і виключають можливість утилізації полімерних матеріалів покриття [8]. Ці способи базуються на введенні в масу спеціальних хемічних реагентів, що розчиняють матеріал покриття або сприяють його відокремленню від основи. Ефективність обробки значно підвищується, якщо відходи попередньо подрібнюються «сухим» способом. Попереднє «сухе» подрібнення відходів дозволяє істотно скоротити витрату води, енергії і хемікатів, спростити технологічний процес видалення плівки, дає можливість її подальшого використан-

ня. Однак, такий процес все ж буде економічно неефективним для переробки відходів виробництва шпалер, які містять до 40-60 % полімерного покриття [9].

I. Експериментальна частина

Автори розробили спосіб переробки цих відходів за допомогою двох етапів подрібнення [10]. На першому етапі паперові відходи з лакофарбовим покриттям проходили через рубальну дробарку (рис. 1), а на другому – плосконожову або молоткову дробарку (рис. 2) з розділенням целюлозної волокнистої основи – паперу від лакофарбового покриття. Далі відбувалася сепарація – виділення 2-х фракцій: лакофарбового покриття та целюлозної волокнистої основи (паперу або флізеліну).

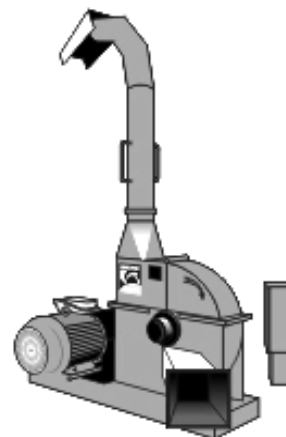


Рис. 1. Промислова дробарка рубально типу, що застосовувалася на першому етапі подрібнення відходів.

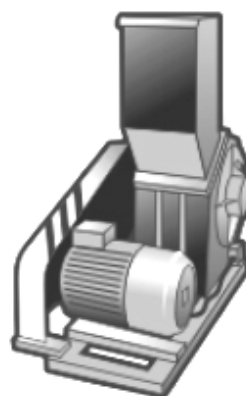


Рис. 2. Промислова дробарка барабанного типу, що застосовувалася на другому етапі подрібнення відходів.

II. Результати та обговорення

У результаті здійснення розробленого процесу з паперових відходів (макулатури) з лакофарбовим покриттям можна одержати 50-95 % чистої целюлози або флізелінової основи, а також 5-50 % твердих лакофарбових відходів, при цьому

целюлозу можна використати для повторного одержання паперу, в будівельній промисловості, а також для виготовлення пресованих брикетів для опалення приміщень. Лакофарбові відходи можна використовувати, як наповнювач для полімерних композицій та будівельних матеріалів.

Відходи, що на першому етапі пройшли через рубальну дробарку рис. 3, фракціювалися для визначення розміру частинок, що утворилися. На цьому етапі целюлоза не відділяється від полімерного покриття. А основна кількість частинок паперу з нанесеним полімерним лакофарбовим покриттям має площу 15-100 см².



a



б

Рис. 3. Попередньо подрібнені на першому етапі відходи рулонів шпалер: *a* – червоні шпалери з 60% ПВХ покриттям; *б* – світлі шпалери з 40% ПВХ покриттям, що подрібнені на промисловій рубальній дробарці.

На другому етапі дослідження, на барабанній дробарці були вторинно подрібнені відходи першого етапу дроблення рулонів шпалер (рис. 4). Для визначення ефективності розділення відходи фракціювалися за допомогою чотирьох сит з діаметром отворів: $1 < D < 7$ мм, $S = 20 \times 2$ мм, $S = 25 \times 2$ мм та $D > 7$ мм. Таким чином, одержували п'ять фракцій. Фракція з найбільшим розміром частинок $D > 7$ мм складалася з відділених волокон целюлози (рис. 4), а найдрібніша фракція $1 < D < 7$ мм складалася з шматочків полімерного

покриття. Три проміжні фракції містили суміш не відділених шматочків паперу з кусочками покриття і без нього різного розміру неправильної форми. При переробці шпалер з світлим покриттям частка найкрупнішої фракції, де містяться волокна целюлози, була меншою за цю ж фракцію при переробці темних відходів, однак, якість одержаних волокон, у випадку з світлими шпалерами, була значно кращою і у більшій степені відділена від полімеру.

Після розсіву подрібнених таким чином шпалер одержували целюлозу до 45-60 % за масою (рис. 5), та 70-90 % по об'єму (рис. 6) у фракції, що складалася з целюлозних або флізелінових волокон.



Рис. 4. Відділені на промисловій дробарці барабанного типу волокна целюлози.

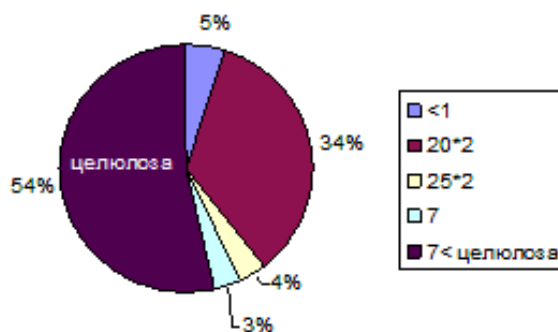


Рис. 5. Кругова діаграма масового розподілу частинок промислово подрібнених шпалер на дробарці барабанного типу.

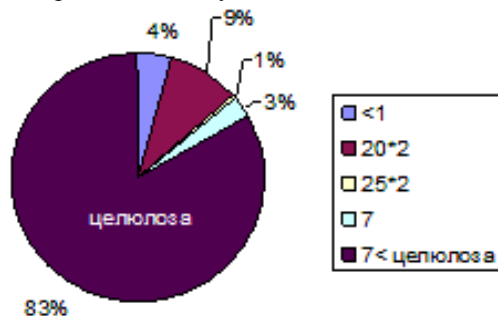


Рис. 6. Кругова діаграма об'ємного розподілу частинок промислово подрібнених шпалер на барабанній дробарці.

Висновки

1. Розроблений спосіб дає високий ступінь розділення подрібнених відходів шпалер та однорідність фракцій, що їх складає.

2. Під час переробки відходів розробленим способом відсутні шкідливі газові і пилові викиди в атмосферу і скидання стічних вод у водойми.

3. Розроблений спосіб є універсальним для переробки відходів целюлозно-паперового виробництва, макулатури та особливо рулонів шпалер з лакофарбовим (полімерним) покриттям, що забезпечує їх комплексну утилізацію 100 % бракованих шпалер з одержанням та повторним використанням до 50-95 % целюлози в рамках одного сучас-

ного промислового комплексу, що забезпечує: екологічну безпеку виробництва в цілому; економію 50-60% деревини та іншої природної сировини при виробництві паперу і флізеліну; зберігає наші ліси від повного винищення і зникнення.

4. При цьому способі переробки і утилізації бракованих рулонів шпалер, целюлозу можна використати для повторного одержання технічного паперу, пакувального картону і флізеліну, а також як структурний наповнювач для виробництва безазбестового шиферу, для виробництва паливних брикетів і палет, а лакофарбові відходи використовувати як наповнювач для будівельних та полімерних композиційних матеріалів.

Література

1. **Способ переработки целлюлозосодержащих отходов:** Пат. Рос. Фед. МКИ D21B1/32/ С.Б. Ефимов; П.С. Осипов; А.Е. Гушин; Артык Ахмедов; Л.А. Галкина. – № 2177060; Заявл. 29.03.2001; Оpubл. 20.12.2001.
2. **Ванчаков М.В.** Выделение макулатуры из бытовых отходов и ламинированных бумаг // Современная технология и системы подготовки бумажной массы: Международная научно-практическая конференция. – Санкт-Петербург, 28-29 лютого 2008 г. – Санкт-Петербург, 2008. – С. 55-58.
3. **Макулатура паперова й картонна.** Технічні умови: ДСТУ 3500:2009 – [Чинний від 01.01.2011 р.]. – Київ: Держспоживстандарт України, 2009. – 15 с.: табл. – (Національний стандарт України).
4. **Способ переработки бумажной макулатуры,** содержащей соединения тяжелых и цветных металлов: Пат. Рос. Фед. МКИ D21C5/02 / А.С. Лыков; Т.М. Никитина. – № 2140476; Заявл. 20.01.1998; Оpubл. 27.10.1999.
5. **Способ переработки бумажной макулатуры:** Пат. Рос. Фед. МКИ D21B1/00, D21B1/02/ А.М. Кряжев; Ф.В. Шпаков; А.И. Глазунов. – № 2019607; Заявл. 04.06.1992; Оpubл. 15.09.1994.
6. **Exner J.H.** Solving hazardous waste problems: learning from dioxins / Exner J.H. – Ed. Washington: Amer. Chem. Soc. – 1987. – Vol. 338. – 397 p.
7. **Process for Removing Printing Inks From Printed Wastepaper or From Papper Circuit Waters:** Пат. 5512134, США. МКИ D21C 5/02 / Peter Daute, Berthold Schreck, Klaus Hornfeck. Заявл. 25.06.1993; Оpubл. 30.04.1996. – 5 с.
8. **Спосіб переробки паперових відходів** (побутових та промислових) з плівковим покриттям, який включає сухе подрібнення, пневмосепарацію, просіювання, зволоження суміші частинок паперу і плівки і повторну сепарацію. Пат. Фр. 2263821 МКИ В03В9/06, D21B1/32. Оpubл. 1975 р.
9. **Способ переработки бумажных отходов:** Пат. Рос. Фед. МКИ D21B1/00, D21B1/02/ А.М. Кряжев; Ф.В. Шпаков; А.И. Глазунов. – № 2019607; Заявл. 04.06.1992; Оpubл. 15.09.1994.
10. **Спосіб утилізації та переробки целюлозовмісних та паперових відходів з лакофарбовим покриттям.** Пат. України. МКИ D21B1/32; D21B1/00; D21B1/02; D21C5/02; В07В1/28 / Курта С.А., Воронич О.Л., Миронюк І.Ф., Курта М.С. Заявл. 08.2011.

Струмінська О.О. – магістрант кафедри органічної та аналітичної хемії.

Курта С.А. – кандидат технічних наук, професор кафедри органічної та аналітичної хемії.

Воронич О.Л. – аспірант кафедри органічної та аналітичної хемії.

Курта М.С. – аспірант факультету механіки.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

С.В. Федорченко, С.А. Курта

Синтез малотоксичних карбамідоформальдегідних смол з використанням доконденсації

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

Розглянуто вплив аміно- і гідроксилвмісних модифікаторів під час проведення реакції доконденсації та різних каталітичних систем реакції конденсації на зменшення токсичності карбамідоформальдегідних смол. Показано, що застосовуючи модифікатори одночасно з карбамідом на стадії доконденсації, можна значно зменшити токсичність смол і одержати малотоксичні карбамідоформальдегідні смоли, на основі яких можуть виготовлятися якісні деревинностружкові і деревинноволокнисті плити класу токсичності E1 (емісія формальдегіду <10 мг/100 г плити).

Ключові слова: малотоксичні карбамідні смоли, доконденсація, аеросил, меламін, етиленгліколь.

S.V. Fedorchenko, S.A. Kurta

Synthesis of Low Toxic Urea-Formaldehyde Resins with Additional Condensation

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

It was considered influence of amino- and hydroxyl-containing modifiers and various catalytic systems on the reduction the toxicity of urea-formaldehyde resins in conditions in carrying out of reaction of additional condensation. It is shown, that using the specified modifiers simultaneously with an urea on stage of additional condensation one can decrease the resins toxicity and get urea-formaldehyde resins, on the base of which one can produce qualitative wood shaving and wood fibers slabs of toxicity class E1 (formaldehyde emission ≤ 10 mg/100 g of slab).

Key words: low toxic urea-formaldehyde resins, additional condensation, silica, melamine, ethylene glycol.

Стаття постуила до редакції 21.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

1. Промисловий випуск карбамідоформальдегідних смол в Україні щороку збільшується, що зумовлено зростаючими потребами деревообробної, меблевої, паперової, будівельної та інших галузей промисловости. Для випуску якісних і конкурентоспроможних виробів деревообробна промисловість України потребує малотоксичних карбамідоформальдегідних смол із низьким вмістом вільного формальдегіду і стабільними під час зберігання характеристиками. Проблема одержання таких карбамідоформальдегідних смол на українських виробництвах є надзвичайно актуальною.

2. У готовій карбамідоформальдегідній смолі завжди присутні невеликі кількості непрореагованого формальдегіду. Певний відсоток вільного

формальдегіду – це показник завершености процесу. Позитивна роль вмісту вільного формальдегіду в КФС полягає в тому, що він сприяє стабілізації смоли, перешкоджаючи подальшій її конденсації і гідратації. Проте, виділення вільного формальдегіду при переробці смол та при експлуатації виготовлених на їх основі виробів є одним із найбільш істотних недоліків карбамідоформальдегідних смол, і змушує приймати особливі заходи для створення безпечних умов праці і проживання людей. Особливо велика кількість формальдегіду виділяється під час виробництва деревинностружкових плит методом гарячого пресування, де карбамідоформальдегідна смола є зв'язуючим компонентом. Частина метилокарбамідів та диметиленетерних зв'язків у молекулах смоли розкладається з утворенням вільного формальдегіду, що виділяється в повітря, а також

адсорбується плитою, погіршуючи її якість та санітарно-гігієнічні властивості [1].

3. Вміст вільного формальдегіду в деревинній плиті (залишковий формальдегід) відіграє значну роль при ідентифікації плити на відповідність міжнародному європейському стандарту, і є поширеним показником екологічності плити. Перевищення допустимої концентрації формальдегіду в робочому і житловому приміщенні та тривалий вплив спричинює подразнення слизових оболонок верхніх дихальних шляхів і очей людей, шкірні висипи, захворювання центральної нервової системи, алергенні і мутагенні ефекти [2].

4. Проблема токсичності деревинних плит на основі карбамідоформальдегідних смол, зумовлена виділенням з них вільного формальдегіду, вивчається вже тривалий час. Ці дослідження змогли виявити механізми реакцій, шляхи утворення і виділення формальдегіду з карбамідоформальдегідних смол, а також з деревинних плит у технологічному процесі їх одержання і при експлуатації.

5. Науково-дослідні роботи зі зниження емісії формальдегіду велися з самого початку промислового виробництва карбамідоформальдегідних смол і деревинних плит у наступних напрямках: оптимізація технологічних параметрів синтезу смол [3]; використання модифікуючих агентів [4], знаходження хемічних добавок, що зв'язують формальдегід у процесі синтезу смол, пресування деревинностружкових плит і експлуатації виготовлених з них виробів [5, 6]. Розроблено методи одержання деревинних плит, де в якості зв'язувального компоненту використовуються менш токсичні речовини, оліго- або полімери, що не містять формальдегід, і дозволяють значно розширити спектр властивостей плит, отриманих на їх основі [7, 8]. Однак, виробники деревинних матеріалів продовжують орієнтуватися на використання карбамідоформальдегідних смол, оскільки компоненти для синтезу цих смол найдешевші, і їх використання у технологічних процесах добре налагоджене. Як показали результати досліджень і промислової перевірки, перспективним напрямком покращення характеристик смоли залишається синтез малотоксичних карбамідоформальдегідних смол із доконденсацією за допомогою модифікуючих агентів, що значно економічніше і технологічніше інших методів виробництва високоякісних деревинностружкових і деревинноволокнистих плит [9-12].

6. Метою роботи було одержання карбамідоформальдегідної смоли з низьким вмістом вільного формальдегіду для виготовлення якісних деревинностружкових плит класу емісії вільного формальдегіду E1. У роботі запропоновано спосіб ефективного зниження токсичності карбамідоформальдегідної смоли шляхом використання для доконденсації модифікуючих агентів одночасно з

карбамідом, а також випробовування нових речовин для створення лужного і кислого середовища реакційної маси.

I. Експериментальна частина

1.1. Синтез карбамідоформальдегідної смоли з форконденсату із використанням різних каталітичних систем.

1. На виробництві карбамідоформальдегідних смол неперервним способом на стадії доконденсації застосовується каталітична система H_2SO_4-NaOH (сульфатна кислота з масовою часткою основної речовини 1,5–2 % та 5 %-ий натрій гідроксид).

2. На першому етапі дослідження розглядався вплив інших каталітичних систем на процес доконденсації карбамідоформальдегідних смол, вміст вільного формальдегіду та інші показники кінцевого продукту. У лабораторних умовах під час доконденсації смоли випробовувались такі каталітичні системи:

- H_3PO_4 (масова частка основної речовини $\omega=1,5-2\%$) – $NaOH$ ($\omega=5\%$);
- CH_3COOOH ($\omega=66\%$) – $NaOH$ ($\omega=5\%$);
- CH_3COOOH ($\omega=66\%$) – MEA (моноетаноламін) ($\omega=98,7\%$).

3. Для доконденсації відбирали проби форконденсату – напівпродукту, технологічного розчину моно- і диметилполіоксидних карбаміду та розчиненого у воді формальдегіду [13]. На установі, яка складається з чотиригорлої колби у водному термостаті з автоматичним регулятором температури, було змодельовано стадію поліконденсації промислового процесу одержання смол. Синтез проводили із додержанням всіх умов ведення процесу у відповідності з технологічним регламентом цеху [14]. При аналогічних умовах проводили доконденсацію смоляного розчину, використовуючи каталітичні системи H_3PO_4-NaOH , $CH_3COOH-NaOH$ і $CH_3COOH-MEA$. Використання оцтової кислоти з масовою часткою $\omega=66\%$ пояснюється тим, що оцтова кислота належить до класу слабких кислот, тому тільки 66 %-ий розчин дає значення водневого показника $pH=1,85$ – такий, як сульфатна та ортофосфатна кислоти з масовою часткою основної речовини 1,5–2 %. Те саме стосується і моноетаноламіну: водневий показник pH 5 %-го розчину натрій гідроксиду складає 13,1, а 98,7 %-го розчину моноетаноламіну – 13,9 [13].

1.2. Синтез карбамідоформальдегідної смоли з внесенням аеросилу як регулятора кислотності.

1. Зважаючи на отримані результати продовжувалось дослідження неперервного процесу синтезу карбамідоформальдегідних смол для покращення їх властивостей, зокрема, зменшення вмісту вільного і залишкового формальдегіду. Вивчалось використання аеросилу – діоксиду

кремнію – в якості регулятора рН разом з поетапним внесенням у нестабілізовану реакційноздатну смолу карбаміду для доконденсації. Поступовим внесенням карбаміду для доконденсації у смолу досягається вищий ступінь взаємодії формальдегіду з карбамідом, утворюються метилкарбаміди, які солубілізуються молекулами смоли і стабілізують смолу водневими зв'язками. Аеросил вибрано в якості регулятора рН тому, що завдяки своїм ультрадисперсним розмірам частинок ($d=0,1-0,09$ мкм), які рівномірно розподіляються в смолі, і кислій реакції поверхневих груп $-SiOH$ на розвиненій питомій поверхні (175 ± 25 м²/г), він забезпечує м'яке зниження рН у всьому об'ємі реакційної суміші без місцевих перенасичень. Водна дисперсія аеросилу має рН=3,6-4,3, тому, під час додавання певної кількості аеросилу в реакційну суміш, можна досягнути зниження рН до 6,5-6,8. рН реакційної суміші без додавання аеросилу становить 7,0-7,5, а внесення при цьому 100 % кількості карбаміду спричинюватиме тільки реакцію приєднання формальдегіду до карбаміду з утворенням метилльних похідних карбаміду. При одночасному додаванні аеросилу і карбаміду в реакційній суміші проходить доконденсація з утворенням метиленових зв'язків.

2. Нестабілізовану смолу завантажували в чотиригорлу колбу місткістю 500 мл. Після встановлення температури смоли 338-343 К, при рН=7,5-8,5 вносили 25 % від загальної кількості карбаміду, розрахованої для зв'язування вільного формальдегіду до встановлення мольного співвідношення Ф:К = 1,1:1, та 0,5 % від маси реакційної суміші аеросилу марки А-175. Процес проводили за постійної температури впродовж 50 хв. Потім термостат вимикали, вносили решту (75 %) розрахованого карбаміду і витримували смолу до поступового охолодження (303 К) впродовж 12 год.

1.3. Синтез карбамідоформальдегідної смоли з форконденсату із використанням модифікаторів.

1. Для покращення фізико-механічних характеристик карбамідоформальдегідних смол додають різноманітні модифікатори під час синтезу смоли чи її переробці. На наступному етапі досліджень з покращення властивостей смол вивчався вплив доконденсації мелаїном і етиленгліколем на зменшення вільного і залишкового формальдегіду в карбамідоформальдегідній смолі.

2. Для доконденсації використовували розчин форконденсату, який переробляли в кислому та лужному середовищах. Після досягнення відповідної в'язкості смолу охолоджували до температури 353 К і додавали розраховану кількість карбаміду для встановлення мольного співвідношення вільного формальдегіду і карбаміду Ф:К=1:0,5. Карбамід додавали у 2-3 прийоми в залежності від того, як знижувався вміст вільного формальдегіду в смолі. Після цього

додавали мелаїн у розрахунку 0,5-0,75 % від кількості карбаміду, потрібного для доконденсації. Етиленгліколь додавали у мольному співвідношенні формальдегіду до етиленгліколю 1:0,3-1. Доконденсацію смоли проводили при тій же температурі, що й з карбамідом – 361-365 К – впродовж 40-60 хв. Після цього температуру доконденсації знижували до 313 К і стабілізували смолу $Na_2V_4O_7 \cdot 10H_2O$ у розрахунку 0,2 % від маси карбаміду, поданого на доконденсацію.

1.4. Визначення вмісту залишкового формальдегіду.

Використаний метод визначення залишкового формальдегіду полягає в екстрагуванні формальдегіду із зразків отвердженої смоли киплячим толуеном, поглинанні формальдегіду дистильованою водою і йодометричному титруванні розчиненого у воді формальдегіду.

II. Результати та обговорення

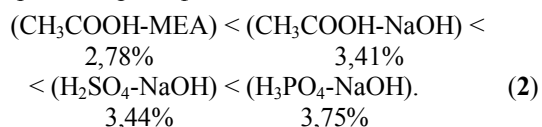
2.1. Вплив каталітичних систем на процес доконденсації карбамідоформальдегідних смол.

1. За даними табл. 1, зміна каталітичних систем мало впливає на зміну концентрації вільного формальдегіду в готовій карбамідоформальдегідній смолі:

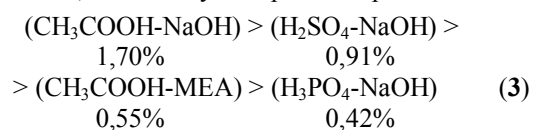
$$\Delta = C(\text{до}) - C(\text{після}), \quad (1)$$

де $C(j)$ – концентрація.

Тут можна говорити лише про тенденцію впливу каталітичних систем на зміну концентрації CH_2O . Так, за 3-ма найбільшими Δ (%) для досліджених каталітичних систем можна скласти мажорантний ряд ефективності:



Разом з тим, за залишковим середнім вмістом вільного CH_2O після доконденсації, виходячи із результатів, зведених у мінорантний ряд:



можна, як за (2), так і за (3), віддати перевагу каталітичній системі (H_3PO_4-NaOH).

Серед запропонованих каталітичних систем (табл. 1) за іншими показниками перевагу слід надати системі H_3PO_4-NaOH : доконденсована смола має нормальну консистенцію, життєздатність (збереження характеристик смоли під час зберігання) складає від 32 до 105 діб. Але необхідно відзначити, що при розчиненні у воді така смола злегка коагулює. Найдовшу життєздатність проявляють смоли, одержані при застосуванні каталітичної системи H_2SO_4-NaOH , найгірші за життєздатністю (25-30 діб) смоли утворюються при застосуванні каталітичної системи $CH_3COOH-MEA$.

Таблиця 1

Вплив каталітичних систем на вміст вільного формальдегіду в доконденсованих карбамідоформальдегідних смолах

H ₂ SO ₄ –NaOH			H ₃ PO ₄ –NaOH			CH ₃ COOH–NaOH			CH ₃ COOH–MEA		
Вміст вільного CH ₂ O, %		Життє-здатність, доба	Вміст вільного CH ₂ O, %		Життє-здатність, доба	Вміст вільного CH ₂ O, %		Життє-здатність, доба	Вміст вільного CH ₂ O, %		Життє-здатність, доба
До доконденсації	Після доконденсації		До доконденсації	Після доконденсації		До доконденсації	Після доконденсації		До доконденсації	Після доконденсації	
4,53	0,68	105	0,92	0,52	105	5,48	2,66	29	4,70	0,65	30
2,88	0,96	32	5,26	0,20	30	4,85	1,00	91	2,33	0,40	25
3,6	0,99	60	4,21	0,68	43	5,00	1,43	86	2,95	0,60	29
4,85	1,00	90	2,95	0,28	35	–	–	–	–	–	–

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості карбамідоформальдегідної смоли, одержаної з поетапним додаванням карбаміду (25 % і 75 %) і 0,5 % А-175

№ п/п	pH	Умовна в'язкість, с	Вміст вільного CH ₂ O, % мас.	Вміст залишкового CH ₂ O, % мас.	Вміст сухого залишку, %
1	6,5	88	0,098	0,021	64,9
2	6,75	75	0,2	0,029	69,3
3	6,35	104	0,24	0,03	72,8
4	6,55	80	0,17	0,029	68,96
5	6,45	71	Відс.	0,031	65,83
6	6,35	145	0,57	0,022	73,85
Середнє значення	6,55	93,5	0,15	0,027	69,45

2. Фізико-хімічні властивості карбамідоформальдегідної смоли марки КФ-МТ-15, одержаної за діючою промисловою технологією, такі: pH смоли – 7,5, умовна в'язкість – 77,4 с, вміст вільного формальдегіду – 0,24 %, вміст залишкового формальдегіду – 0,27%, сухий залишок – 64%.

3. Згідно результатів дослідження з внесення аеросилу в якості регулятора кислотності, поданих у табл. 2, при додаванні в реакційну суміш поетапно 25% і 75% розрахованого карбаміду для доконденсації і 0,5 % мас. аеросилу вдається досягти зменшення вільного формальдегіду до 0,15 % у доконденсованій смолі у порівнянні з 0,24 % вільного формальдегіду в смолі КФ-МТ-15, отриманій за діючою технологією. Також встановлено, що внесення на I етапі в реакційну суміш 25 % загальної кількості карбаміду для доконденсації разом з 0,5 % мас. аеросилу А-175 і решти 75 %

карбаміду на II етапі дає можливість отримати смолу, яка містить 0,027 % залишкового формальдегіду (5,4 мг на 100 г плити), що в 10 разів менше, ніж у промисловій смолі марки КФ-МТ-15.

2.2. Вплив модифікаторів на властивості карбамідоформальдегідних смол.

1. Як видно із табл. 3, при додаванні на стадії доконденсації малих кількостей меламіну (0,5-0,75 % від маси карбаміду) можна різко зменшити (у 10 разів) вміст вільного формальдегіду в доконденсованій смолі – до 0,1-0,06 % і менше.

2. У подальшому технологію доконденсації смоли з меламіном удосконалювали: температуру реакції доконденсації з карбамідом підтримували в межах 361-365 К, а з меламіном – у межах 349-353 К; на стадії доконденсації смоли з карбамідом витримували мольне співвідношення Ф:К=1:0,5; карбамід подавали одностадійно; час доконденса-

ції складав 2-4 год.; доконденсацію смоли з меламіном проводили при мольному співвідношенні формальдегіду і меламіну Ф:Мел.=3:1; 4:1; 5:1; 6:1 (час доконденсації становив в основному 60 хв., рН реакційного середовища 7-7,2) тощо.

Згідно з рис. 1, найоптимальнішим співвідношенням на стадії доконденсації смоли з меламіном є мольне співвідношення Ф:Мел.=3:1. При такому співвідношенні можна одержати смолу з вмістом вільного формальдегіду в готовому продукті від 0,085 % і менше.

3. У лабораторних умовах були виготовлені зразки деревинностружкових плит з використанням доконденсованої карбамідом і меламіном смоли, вміст вільного формальдегіду в якій складав 0,06 %. Аналіза показала, що з 100 г плити виділилось 9,75 мг вільного формальдегіду. Це свідчить про те, що застосування поряд з карбамідом невеликої кількості меламіну для доконденсації дозволяє одержати карбамідоформальдегідні смоли, з яких можна виготовляти

деревинностружкові плити класу емісії вільного формальдегіду Е1.

4. Спирти здатні взаємодіяти із формальдегідом з утворенням напівацеталей, що приводить до зменшення концентрації вільного формальдегіду, гальмування реакції метилолування і зведення до мінімуму самочинного зниження рН реакційної суміші [16]. Утворені метилольні групи метилолпохідних карбаміду взаємодіють із спиртами, утворюючи етери. Результати досліджень доконденсації смоли з етиленгліколем, що зведені в табл. 4, показують, що при мольному співвідношенні вільний формальдегід : етиленгліколь = 1:1 можна досягти зниження вмісту вільного формальдегіду до 0,03 %. На основі смоли із вмістом формальдегіду 0,093 % був виготовлений зразок деревинностружкової плити, з 100 г якої виділилось 34 мг формальдегіду, що допустимо тільки для виготовлення деревинностружкових плит класу Е3 (використання для будівельних потреб).

Таблиця 3

Результати доконденсації карбамідоформальдегідної смоли з меламіном

Вихідний вміст вільного CH_2O , %	Кількість карбаміду, г			Проміжний вміст вільного CH_2O , %	Кількість меламіну, г	Кількість меламіну відносно карбаміду, %	Кінцевий вміст вільного CH_2O , %
	I етап	II етап	III етап				
4,43	62	31	—	0,9	0,47	0,5	0,09
2,56	54	15,8	—	0,49	0,35	0,5	0,08
3,79	79,6	10,6	—	0,76	0,45	0,5	0,06
3,95	65,2	10,9	4,7	0,52	0,7	0,75	0,1
3,3	67,2	10,4	4,1	0,51	0,6	0,75	0,1

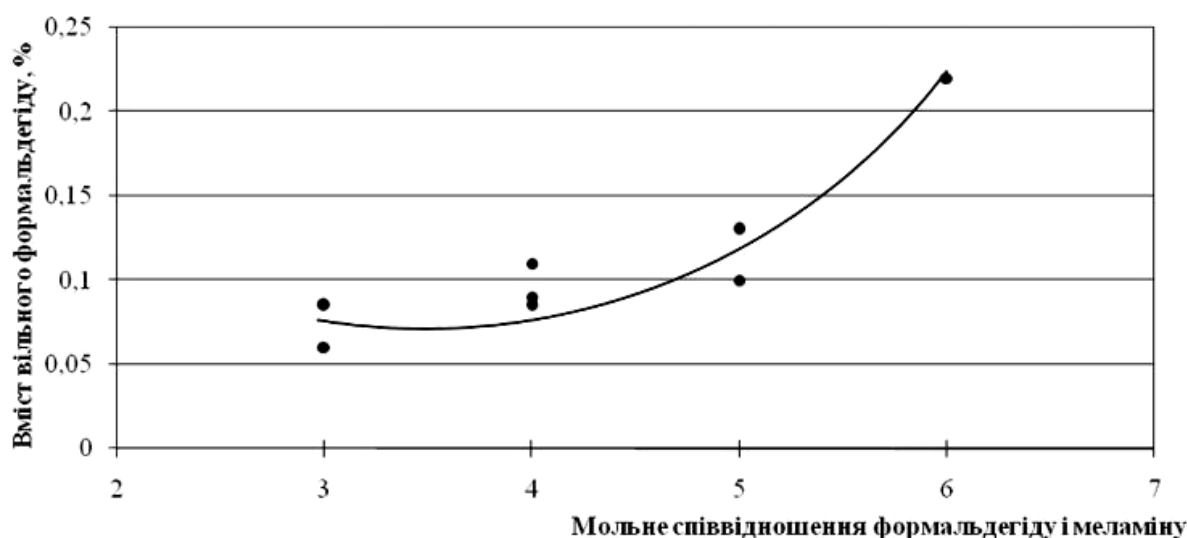


Рис. 1. Залежність вмісту CH_2O , у карбамідоформальдегідній смолі від мольного співвідношення формальдегіду і меламіну на стадії лужної доконденсації меламіном (рН=7-7,2, Т=349-353 К).

Доконденсація карбамідної смоли із застосуванням карбаміду і етиленгліколю

№ п/п	I етап			II етап			III етап			Вміст вільного CH ₂ O в готовій смолі, %
	Вміст вільного CH ₂ O, %	Кількість карбаміду, г	Мольне співвідношення CH ₂ O : карбаміду	Вміст вільного CH ₂ O, %	Кількість карбаміду, г	Мольне співвідношення CH ₂ O : карбаміду	Вміст вільного CH ₂ O, %	Кількість карбаміду, г	Мольне співвідношення CH ₂ O : етиленгліколю	
1	1,12	8,4	1:0,75	0,89	4,5	1 : 0,5	0,59	6,1	1 : 1	0,093
2	1,19	12	1 : 1	1	5	1 : 0,5	0,2	2,1	1 : 1	0,06
3	1,57	8	1 : 0,5	0,6	2,5	1 : 0,4	0,33	3,4	1 : 1	0,03
4	1,06	5,3	1 : 0,5	—	—	—	0,43	4,0	1 : 0,9	0,03
5	0,88	3	1 : 0,5	—	—	—	0,2	2,0	1 : 1	відс.
6	1,34	6,7	1 : 0,5	0,75	3,8	1 : 0,5	0,2	2,0	1 : 1	0,08
7	3,82	19,1	1 : 0,5	0,66	1,65	1 : 0,5	0,21	2,1	1 : 1	0,05
8	1,63	8,2	1 : 0,5	—	—	—	0,6	2,0	1 : 0,3	0,08
9	1,7	9	1 : 0,5	1,1	5	1 : 0,5	0,66	5,0	1 : 0,73	відс.

Висновки

1. У результаті проведених досліджень одержано якісну малотоксичну карбамідоформальдегідну смолу із низьким вмістом вільного та залишкового формальдегіду, придатну для виготовлення екологічно чистих деревинно-стружкових і деревинноволокнистих плит класу емісії вільного формальдегіду E1 (< 10 мг на 100 г деревинно-стружкової плити).

2. Встановлено вплив на фізико-хімічні характеристики карбамідоформальдегідної смоли поетапного внесення карбаміду разом з аеросилом марки А-175 як регулятором рН реакційного середовища на стадії лужної доконденсації процесу синтезу. Внесення на I етапі 25% розрахованої кількості карбаміду для доконденсації разом з 0,5% масових аеросилу і решти 75% кількості карбаміду на II етапі дозволяє отримати якісну карбамідоформальдегідну смолу із зменшеним вмістом залишкового (5,4 мг на 100 г плити) та вільного формальдегіду (0,15% мас.).

3. Встановлено, що зміна каталітичних систем суттєво не впливає на зменшення вільного формальдегіду в готових КФС. Найкращу життє-

здатність (тривалість зберігання при стабільних характеристиках) проявляють смоли, одержані при застосуванні каталітичної системи H₂SO₄ – NaOH.

4. Досліджено можливість зменшення вмісту вільного і залишкового формальдегіду в КФС за рахунок введення на стадії доконденсації таких добавок як меламін і етиленгліколь. Аналіза виготовлених у лабораторних умовах зразків деревинно-стружкових плит на основі цих смол показала, що застосовуючи для доконденсації, поряд з карбамідом невеликі кількості меламіну 0,5-0,75% від маси карбаміду, можна одержати малотоксичні карбамідоформальдегідні смоли з вмістом вільного формальдегіду за масою 0,08-0,1% для виготовлення деревинно-стружкових плит класу E1 з емісією вільного формальдегіду до 10 мг на 100 г плити.

5. Найоптимальнішим співвідношенням формальдегіду і меламіну на стадії доконденсації смоли з меламіном є мольне співвідношення формальдегіду і меламіну 3:1. При такому співвідношенні можна одержати смолу з вмістом вільного формальдегіду в готовому продукті від 0,085% і менше.

Література

1. Торицын А.В., Балакин В.М., Рязкина Ю.С. Малотоксичные ДСП на основе КФС // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. научн. тр. Урал. гос. лесотехн. акад. – Екатеринбург: Изд-во. Урал. гос. лесотехн. акад. – 1999. – С. 62-70.

2. **Vargha V.** Urea–formaldehyde resins and free formaldehyde content // Acta Biol Hung. – 1998. – Volume 15. – Issue 5. – P. 259-265.
3. **Влияние технологических факторов** на снижение содержания свободного формальдегида в древесноволокнистых плитах / Ribaru D., Jama R. // Indlelmn. – 1988, 39. – №2. – С. 64-67.
4. **Deka M., Saikia C.N.** Chemical modification of wood with thermosetting resin: effect on dimensional stability and strength property // Bioresource Technology. – 2000. – Volume 73. – Issue 2. – P. 179-181.
5. **Хотилович П.А.** Методы снижения токсичности древесностружечных плит // Вестник лесопромышленника. – 2003. – № 3. – С. 4-6.
6. **Абрамов В.Н.** Разработка эффективного акцептора формальдегида и технологических режимов изготовления плит класса E1 // Фонд инновационных проектов “Креатор”. – Внес. 26.02. 2003. – 6 с.
7. **Леонович А.А., Коврижных Л.П., Корнеев В.И., Богоявленская Т.А.** Силикатосодержащее связующее для ДСП класса E1 // Древесные плиты: теория и практика: 2-й научно-практический семинар, Санкт-Петербург, 17-18 марта. 1999. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбЛТА. – 1999. – С. 21-23.
8. **Анохин А.Е.** Заменитель формалина при экологически чистом производстве карбамидных смол // Деревообрабатывающая промышленность. – 1990. – № 12. – С. 11-12.
9. **Задорожная Н.В., Тисленко С.Г.** Снижение токсичности модифицированных карбамидоформальдегидных смол // Труды научно-практического семинара “Состояние и перспективы развития производства древесных плит”, Балабаново, 15-16 марта 2000 г. – Балабаново: МУП “Обнинская типография”. – 2000. – С. 25.
10. **Леонович А.А.** Снижение токсичности древесных плит // Мебельщик. – 2002. – № 5. – С. 16-20.
11. **Курта С.А., Федорченко С.В., Хабер М.В.** Модифікація карбамідоформальдегідних смол на стадії поліконденсації // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 3. – С. 77-80.
12. **Kurta S.A., Fedorchenko S.V., Chaber M.V.** Investigation of the stability of the modified urea-formaldehyde resin // Polimery. – Т.XLIX, 2004. – № 1. – P. 49-51.
13. **Эльберт А.А., Доролова О.В.** Влияние природы катализатора на выделение формальдегида из карбамидоформальдегидного связующего // Журнал прикладной химии. – 1988, 61. – № 9. – С. 2063-2067.
14. **Постійний технологічний регламент** цеху з виробництва КФС ЗАТ „Завод карбамідних смол”. – Введ. 31.12.2001. – Калуш, 2001. – 130 с.
15. **Вирпша З., Бжезинський Я.** Аминопласты. – Москва: Химия, 1973. – 342 с.

Федорченко С.В. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії.

Курта С.А. – кандидат технічних наук, професор кафедри органічної та аналітичної хемії.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ

УДК [621.1.016+536.2](075.8)+536.7

Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Я.І. Артус

Тепло- і масообмін у хемічній технології. Лекція. «Теплові та холодникові устави: II. Холодникові устави»

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

Спеціальний курс лекцій «Тепло- і масообмін у хемічній технології», розроблений на основі більшого за обсягом курсу «Технічна термодинаміка та теплопередача», є однією з базових дисциплін у хемічній технології і займає проміжне місце між хемічною і технічною термодинамікою та процесами і апаратами хемічної технології. Спеціальний курс лекцій адресується студентам спеціальності «Хемія» університетів класичного типу і буде корисний викладачам, які читають курс лекцій «Процеси і апарати хемічної технології», та науковцям, які досліджують теплофізичні властивості газів, рідин і твердих тіл. Літ. джерел 26.

Друкується за рішенням кафедри неорганічної та фізичної хемії (протокол № 7 від 2 березня 2011 року).

Ключові слова: холодникові устави, холодоагент, холодниковий коефіцієнт, наднизьке охолодження, адсорбційна устава, пароежекторна устава.

Методична розробка постуила до редакції 11.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Розділ I

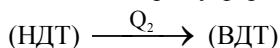
II. Цикли холодникових устав

2.1. Загальні положення.

Трансформатори (перетворювачі) тепла.

- Устави, у яких здійснюються перенесення енергії у формі тепла від джерел з низькою температурою T_{\min} (НДТ) до джерел з високою температурою T_{\max} (ВДТ) називають **устанами підвищення потенціалу тепла**.

- Процес перенесення енергії у формі тепла:



несамочинний і вимагає компенсаційного самочинного процесу – виконання роботи у зворотньому циклі:

$$Q_0 \xleftarrow{\Delta T} L_0$$

при наявності різниці температур ΔT між $T_1=T_{\max}$ та $T_2=T_{\min}$.

- Підвищення потенціалу тепла можливе при витраті енергії у будь-якій формі:

- 1) механічній;
- 2) електричній;
- 3) хемічній;
- 4) потоку газу або пари тощо.

- Схеми циклів трансформаторів тепла показано на рис. 1:

- 1) теплова помпа;
- 2) холодильник;
- 3) комбінований цикл.

На рис. 1 позначено:

I – компресор (машина для стискання пари);
II – конденсатор;
III – детандер (машина для розширення пари);
IV – випаровувач.

Температури:

T_1 – ВДТ;

T_2 – НДТ;

$T_{o.c.}$ – основного стану.

Ідеальний цикл Карно парового трансформатора тепла (зворотній цикл) у T-S-координатах зображено на рис. 2. На рис. 2 позначено:

Q_2 – кількість енергії у формі тепла, що відбирається від холодоагенту у випаровувач IV (Q_2 – холодовиробність);

Q_1 – кількість енергії у формі тепла, що відводиться в конденсаторі II;

aK – насичений (р) холодоагент у стані кипіння при певному тиску;

Ka' – суха насичена пара холодоагенту;

$Q_0 = Q_1 - Q_2$ – кількість енергії у формі тепла, що отримують у циклі.

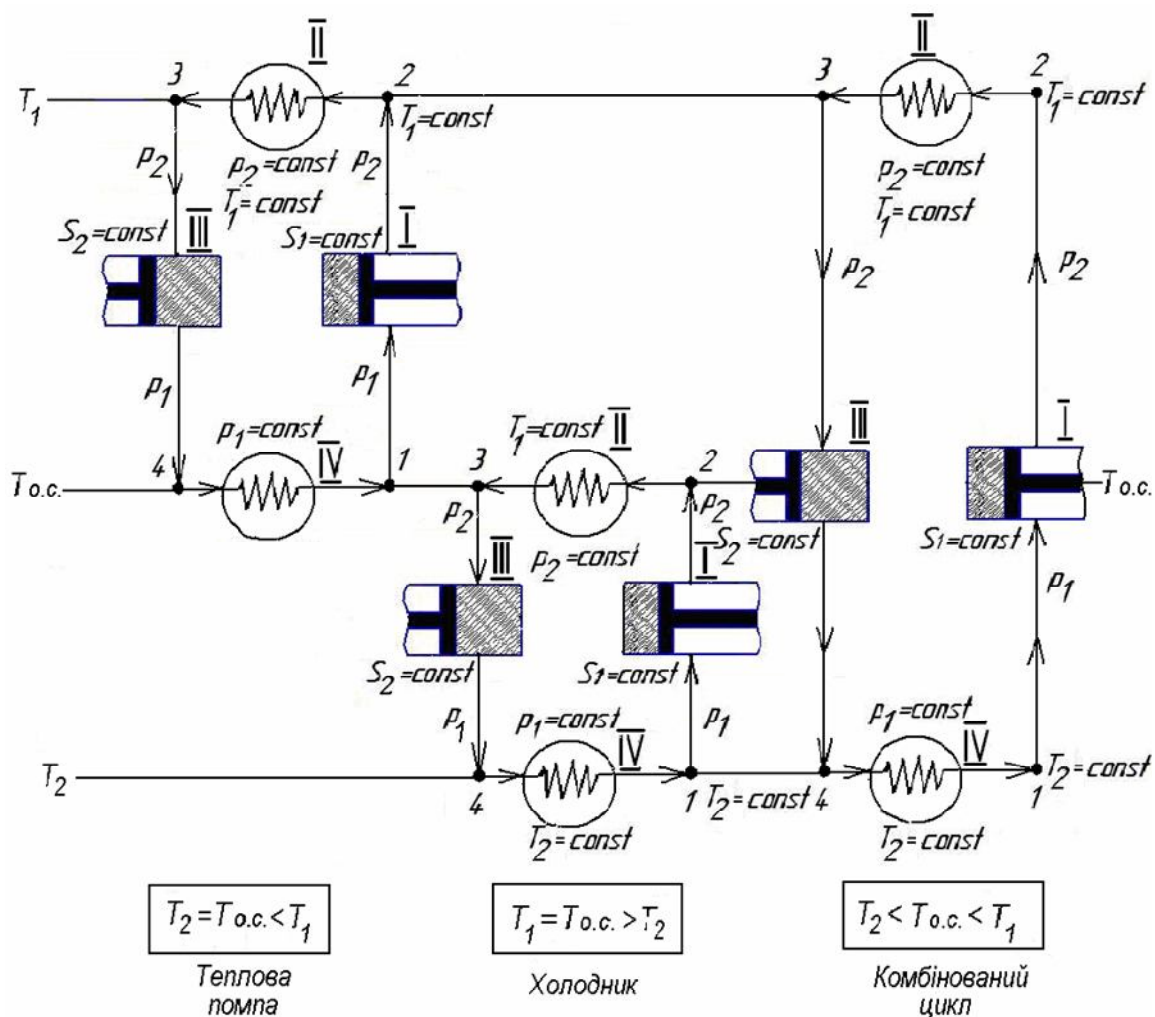


Рис. 1. Схеми трансформаторів тепла: I – компресор; II – конденсатор; III – детандер; IV – випаровувач; T_1 – температура верхнього джерела тепла; T_2 – температура нижнього джерела тепла; $T_{o.c.}$ – температура основного стану.

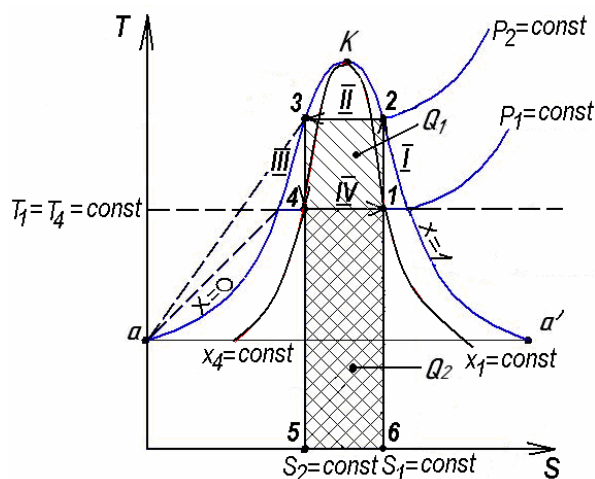


Рис. 2. Паровий трансформатор тепла за зворотнім циклом Карно у T - S -координатах.

2.2. Холодоагенти та вимоги до них.

2.2.1. Холодоагенти.

1. Для парових холодильникових установ використовують такі холодоагенти:

- неорганічні сполуки: H_2O , CO_2 , SO_2 , N_2O , NH_3 , SF_6 ,...;
- циклічні органічні сполуки, наприклад, октафлуорциклобутан C_4F_8 ;
- насичені вуглеводні: C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , $(CH_3)_3CH$, C_5H_{12} ;
- ненасичені вуглеводні, в тому числі й Cl -, Br -, F -похідні: C_2H_4 , $CH_2=CH_2$, $CH_2=CH-CH_3$, $CHCl=CHCl$, $CH_2=CF_2$, $CHCl=CF_2$, $CH_2=CHBr$;
- аліфатичні аміни: CH_3-NH_2 , $C_2H_5-NH_2$;
- кисневі органічні сполуки: C_2H_6O – диметилловий етер; $C_4H_{10}O$ – діетилловий етер; $HCOOCH_3$ – метилформіят;
- галоїдні сполуки насичених вуглеводнів C_mH_n , отриманих заміною атомів Гідрогену атомами F , Cl , Br («фреони») із загальною формулою: $C_mH_xF_yCl_zBr_k$ (F, Cl, Br – фреони): CCl_4 , $CFCl_3$, CF_2Cl_2 , CF_3Cl , CF_4 , CF_3Br , $CHFCl_2$, CHF_2Cl , CHF_3 , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CH_3Cl , $CFCl_2-CF_2Cl$, CF_2Cl-CF_2Cl , CF_2Cl-CF_3 , CH_3-CF_2Cl , CH_3-CF_3 , CH_3-CHF_2 , CH_3-CH_2Cl , $n-C_4H_{10}$.

Позначення фреонів:

- база фреону:

CH_4	1
C_2H_6	11
C_3H_8	21
C_4H_{10}	31
- справа пишуть число атомів Флуору:

CF_2Cl_2	фреон Ф-12
CCl_4	фреон Ф-10
$\text{C}_3\text{F}_4\text{Cl}_4$	фреон Ф-214
- при наявності атомів Н їх число додають до числа десятків:

CFCl_3	фреон Ф-11
CF_2Cl_2	фреон Ф-12
CHFCl_2	фреон Ф-21
CHF_2Cl	фреон Ф-22
- при наявності Вг додають букву В:

CF_2Br_2	фреон Ф-12В2.
--------------------------	---------------

2. Для газів холодильних устат використовують такі холодоагенти:

$\text{N}_2, \text{Ar}, \text{H}_2, \text{He}, \text{O}_2, \text{CH}_4, \text{Ne}, \text{Kr}, \text{Xe}$, повітря.

3. Для абсорбційних холодильних устат використовують такі холодоагенти:

- холодникові агенти (холодоагенти):
 $\text{NH}_3, \text{CH}_3\text{-NH}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CHFCl}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CH}_3\text{OH}$.
- абсорбенти:
 $\text{H}_2\text{O}, \text{LiNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{NaOH}, \text{KOH}, \text{LiBr}, \text{CaCl}_2$, диметилетертетраетилен, гліколь, роданистий амоніак, наприклад, пара: холодоагент – абсорбент:
 $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}; \text{H}_2\text{O} - \text{LiBr}; \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}; \text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$.

4. Холодоносії для транспортування (трансформації) холоду:

- розсіл (ропа):
 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} (t_{\text{тв.}} = - 21,2^\circ\text{C});$
 $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} (t_{\text{тв.}} = - 55^\circ\text{C}).$

2.2.2. Вимоги до холодоагентів:

- низький тиск конденсації;
- тиск випаровування (насичення) повинен бути більше атмосферного (боротьба з текучістю);
- максимально можливе тепло пароутворення (визначає холодовиробність Q_2);
- мінімальна теплоємність (зменшення втрат при дроселюванні);
- питомий об'єм пари повинен бути:
 - мінімальний – для поршневих компресорних устат (зменшення габаритів);
 - максимальний – для турбокомпресорних устат (підвищення внутрішнього к.к.д. холодильних устат).
- мала в'язкість (для покращення теплообміну та зниження гідравлічних втрат), але дуже низька в'язкість небажана з-за текучості холодоагенту через ущільнення;
- холодоагент і олива для мащення не повинні розчинятися один в одному;
- вибухонебезпечність, негорючість, нетоксичність, екологічна безпека;
- хімічна стабільність і корозійна інертність щодо металевих конструкцій;
- недефіцитність; низька початкова вартість.

2.3. Парова компресійна холодильна устат.

2.3.1. Одноступенева устат.

На рис. 3 приведена схема циклу одноступеневої парової компресійної холодильної устати.

Суха насичена пара холодоагенту при тиску p_1 після випаровувача IV ($\bullet 1$) стискається у компресорі I за адіабатним оборотним процесом $S_1 = \text{const}$ (процес $1 \rightarrow 2$) від тиску p_1 до p_2 . Після компресора I пара стає перегрітою і подається в конденсатор II, в якому за допомогою охолоджувальної рідини

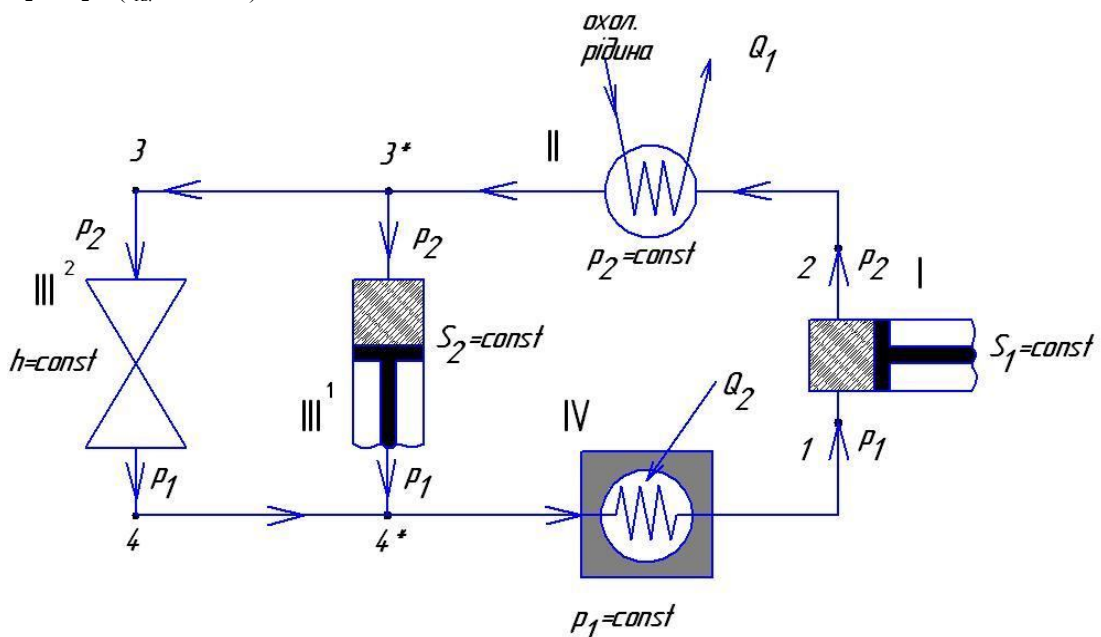


Рис. 3. Схема циклу одноступеневої парової компресійної холодильної устати: I – компресор; II – конденсатор; III¹ – детандер; III² – дросель; IV – випаровувач.

за ізобарним процесом $p_2 = \text{const}$ (процес 2→3) відбувається охолодження перегрітої пари і конденсація її до насиченої при p_2 рідини (*3*). Ця рідина подається в детандер III¹, де за оборотнім адіабатним процесом ($S_2 = \text{const}$) відбувається розширення (процес 3*→4*), тиск падає від p_2 до p_1 , температура також знижується від T_3 до T_4 . Рідина перетворюється у насичену вологу пару близьку до випаровування при тиску p_1 (*4*). Така насичена волога пара подається у випаровувач IV, де за ізобарним процесом ($4^* \rightarrow 1$) відбувається пароутворення за $p_1 = \text{const}$, внаслідок чого насичена волога пара стає сухою насиченою за тиску p_1 .

При випаровуванні відбирається енергія у формі тепла Q_2 від стінок камери і трубопроводу та холодоносія і, таким чином, досягається холодниковий ефект.

Ефективність цього процесу визначається холодниковим коефіцієнтом ε_1 за Q_2 :

$$\varepsilon_1 = \frac{Q_2}{L_0} = \frac{Q_2}{Q_0} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}, \quad (1)$$

де L_0 – робота циклу;

Q_0 – тепло циклу.

У зв'язку з тим, що детандер є дорогою і складною машиною, то його замінюють дроселем III².

Під час проходження насиченої рідини холодоагенту (*3) при тиску p_2 через дросель III² за ізентальпним процесом $h = \text{const}$ відбувається зменшення тиску від p_2 до p_1 і зменшення температури від T_3 до T_4 (процес 3→4). Насичена волога пара холодоагенту (*4) подається у випаровувач IV і процес продовжується. Стан насиченої вологої пари при p_1 після дроселя (*4) відрізняється більшим ступенем сухості (x), ніж після детандера:

$$x = \frac{m_{\text{сухої пари}}}{m_{\text{вол. пари}}} = \frac{m_{\text{сухої пари}}}{m_{\text{сухої пари}} + m_{\text{рідини}}};$$

$$(0 \leq x \leq 1) \text{ або } (0\% \leq x \leq 100\%)$$

Суха насичена пара (*1) холодоагенту повертається у цикл. Цей цикл та відповідні процеси зображені на рис. 4 у T-S-координатах. Точки на діаграмі рис. 4 відповідають рис. 3.

Холодниковий ефект цього циклу дорівнює:

$$Q_{\Sigma} = Q_2. \quad (2)$$

2.3.2. Двоступенева устава.

На рис. 5 приведена схема циклу двоступеневої парової холодникової устави. Суха насичена пара холодоагенту 1-го ступеня при тиску p_1'' (*1'') стискається компресором I¹ за адіабатним оборотнім процесом ($S_1 = \text{const}$) (1'→2') від p_1' до p_2' . Пара стає перегрітою (*2') і подається в конденсатор II¹, в якому за допомогою охолоджувальної рідини (вода, росіл тощо) і відведення енергії у формі тепла Q_1' за ізобарним процесом $p_2' = \text{const}$ (процес 2'→3') відбувається охолодження перегрітої пари і конденсація до насиченої рідини (*3'). При подальшому охолодженні насиченої рідини холодоагенту під час проходження через дросель III¹ за ізентальпним процесом $h_1 = \text{const}$ відбувається зменшення тиску від p_2' до p_1' і рідина перетворюється в насичену вологу пару (процес 3'→4'). Ця пара холодоагенту 1-го ступеня (*4') подається у випаровувач IV¹ (1-го ступеня), що є одночасно конденсатором II² (2-го ступеня). Під час випаровування відбирається енергія у формі тепла Q_2' від стінок випаровувача, трубопроводу, через який проходить холодоагент 2-го ступеня, внаслідок чого насичена волога пара стає сухою насиченою при тиску $p_1' = \text{const}$ (4'→1'). За рахунок відведення енергії у формі тепла $Q_2' = Q_1''$ від стінок камери частина насиченої вологої пари холодоагенту 2-го ступеня за ізобарно-ізотермним процесом $p_2'' = \text{const}$ і $T_2'' = T_3'' = \text{const}$ конденсується (2''→3'') у конденсаторі II² і пара стає насиченою рідиною (*3''). При проходженні такої рідини через дросель III² за ізентальпним процесом $h_2'' = \text{const}$ відбувається зменшення тиску від p_2'' до p_1'' і температури від T_3'' до T_4'' (процес 3''→4'').

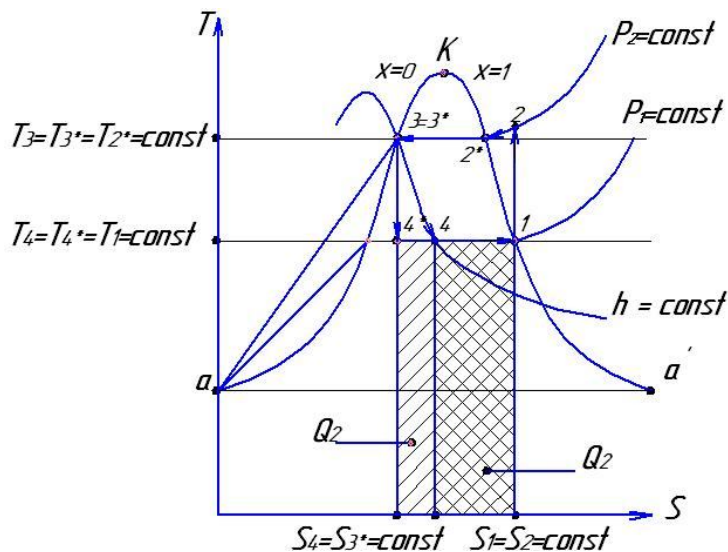


Рис. 4. T-S-діаграма циклу одноступеневої парової компресійної холодникової устави.

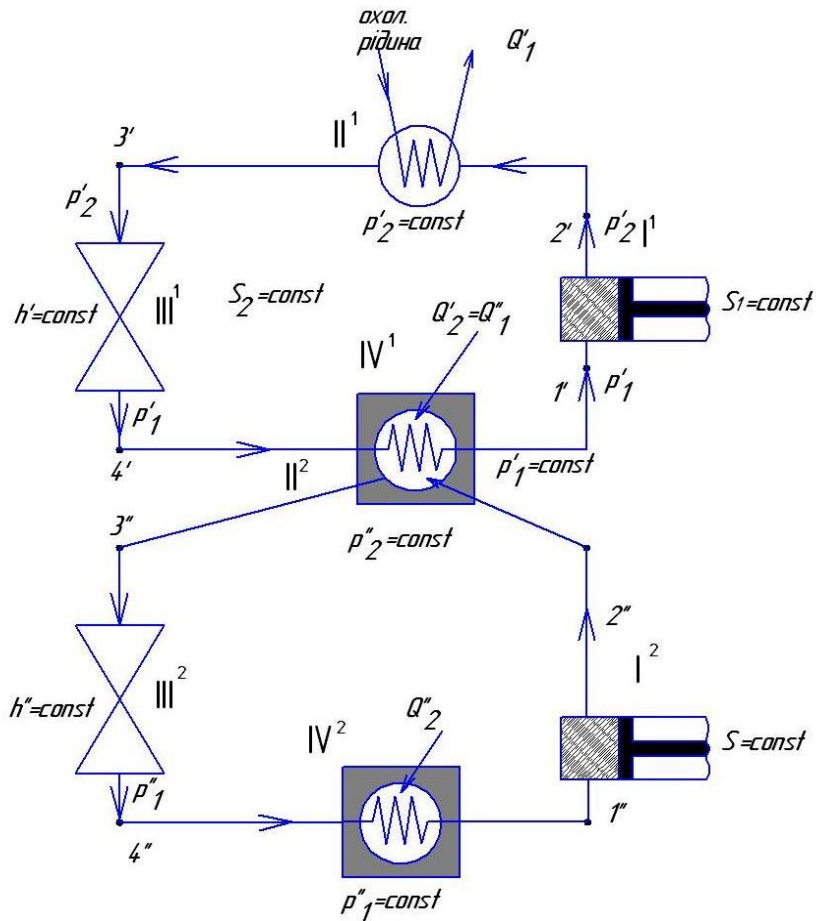


Рис. 5. Схема циклу двоступеневої парової компресійної установи: I¹, I² – компресори; II¹, II² – конденсатори; III¹, III² – дроселі; IV¹, IV² – випаровувачі.

Насичена рідина холодоагенту 2-го ступеня стає насиченою вологою парою при тиску p_1'' (•4''). Ця пара подається у випаровувач IV², де за ізобарним процесом $p_1'' = \text{const}$ відбувається пароутворення (процес 4''→1''), внаслідок чого від стінок випаровувача відбирається енергія у формі тепла Q_2'' і насичена волога пара холодоагенту 2-го ступеня стає сухою насиченою при тиску p_1'' (•1''). Ця суха насичена пара стискається компресором I² за оборотнім адіабатним процесом

$S_2'' = \text{const}$ (процес 1''→2'') від тиску p_1'' до p_2'' і пара стає перегрітою (•2''). Ця пара при $p_2'' = \text{const}$ і подається в конденсатор-випаровувач II²=IV¹ і цикл замикається.

Холодниковий ефект цього циклу дорівнює:

$$Q_{\Sigma} = Q_2' + Q_2'' \quad (3)$$

Цей процес зображено на рис. 6 у T-S-координатах.

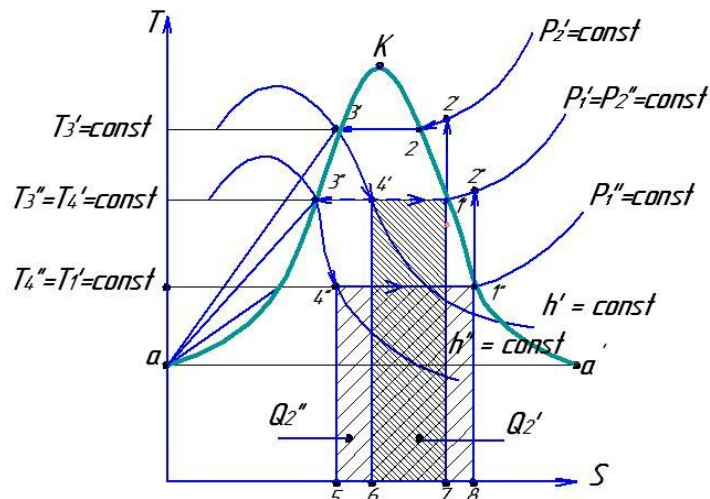


Рис. 6. T-S-діаграма циклу двоступеневої парової компресійної установи.

2.4. Цикл наднизького охолодження.

Ще один приклад використання дроселя у циклах наднизького охолодження. Схема циклу наднизького охолодження приведена на рис. 7. Перегріта пара холодоагенту (•1) при тиску p_1 всмоктується в компресорі I, який стискає її від p_1 до p_2 за ізотермним процесом $T_1=T_2=\text{const}$ (процес 1→2). Ця перегріта пара при p_2 послідовно проходить через два теплообмінники (холодники) Π^1 і Π^2 , у яких за $p_2=\text{const}$ (процес 2→3 та 3→4) послідовно через стінку теплообмінника охолоджується зустрічним холодним потоком перегрітої пари (8→9→1) при $p_1=\text{const}$. У (•3) перегріта пара відбирається після теплообмінника-холодника Π^2 при тиску p_2 і подається в детандер V, де за оборотнім адіабатним процесом (процес 3→8) або за необоротнім адіабатним процесом (процес 3→8') розширюється від p_2 до p_1 та охолоджується від T_3 до T_8 або $T_{8'}$ (•8) або (•8'). Далі пара закритичного стану (•4) проходить через дросель III, де за ізентальпним процесом $h=\text{const}$ (процес

4→5) відбувається її розширення – зменшення тиску від p_2 до p_1 і температури від T_4 до T_5 , внаслідок чого ця пара стає насиченою вологою при p_1 . Така пара, попадаючи у збірник-конденсатор IV, конденсується до насиченої при p_1 рідкого холодоагенту за ізобарним процесом $p_1=\text{const}$ (він же ізотермний процес $T_5=T_6=T_7=\text{const}$). Насичена рідина холодоагенту (•6) частково охолоджується за ізобарним процесом $p_1=\text{const}$ до T_6 (процес 6→6'). Несконденсована пара холодоагенту у збірнику-конденсаторі IV, випаровуючись із насиченої вологої пари (•5) за $p_1=\text{const}$, $T_5=T_7=\text{const}$, стає сухою насиченою і далі в (•8), змішується із холодоагентом, після розширення в детандері V. Така пара надходить у теплообмінник-холодник Π^2 , де забирає тепло у прямохідної пари при $p_1=\text{const}$, а далі проходить через теплообмінник-холодник Π^1 і далі повертається в цикл у (•1). Цей процес зображений у T-S-координатах на рис. 8. Точки на рис. 7 та 8 співпадають.

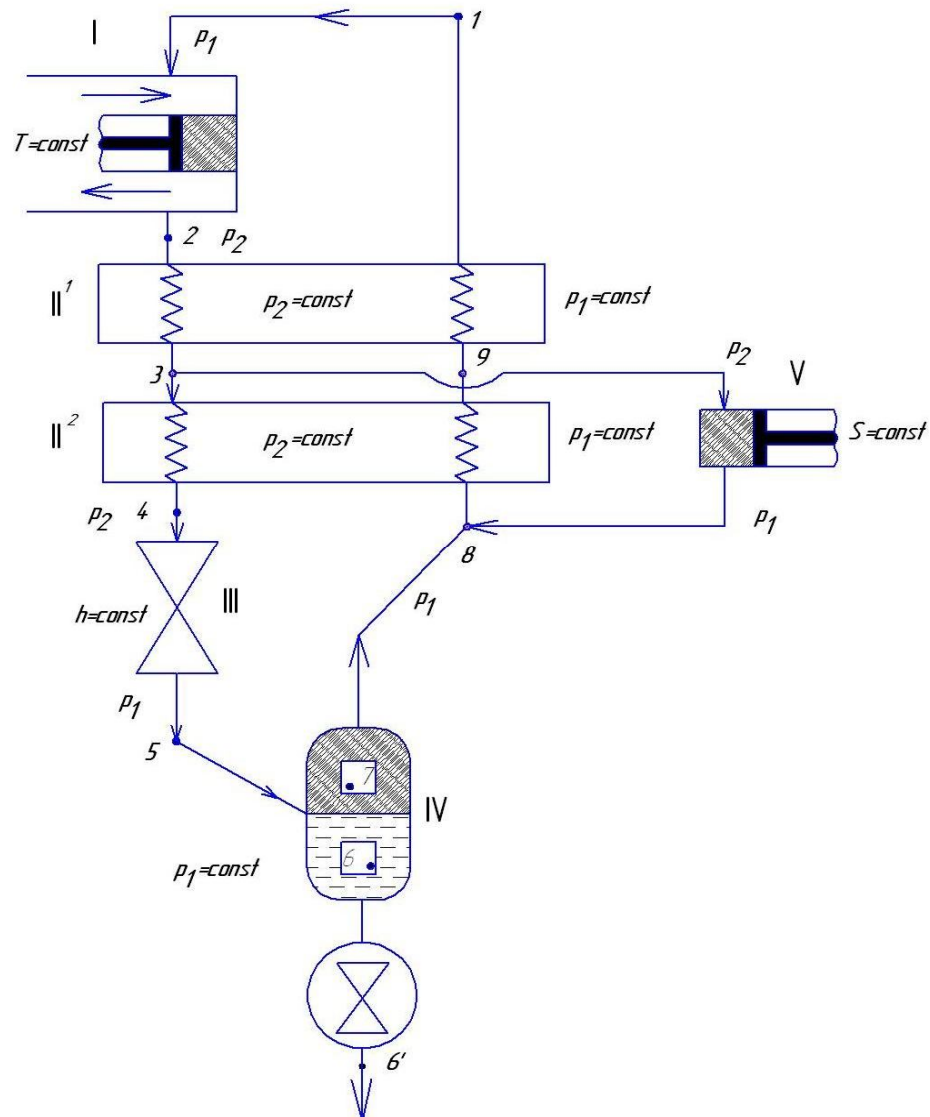


Рис. 7. Схема циклу наднизького охолодження: I – компресор ($T = \text{const}$); Π^1 , Π^2 – теплообмінники-холодники; III – дросель; IV – збірник-конденсатор; V – детандер.

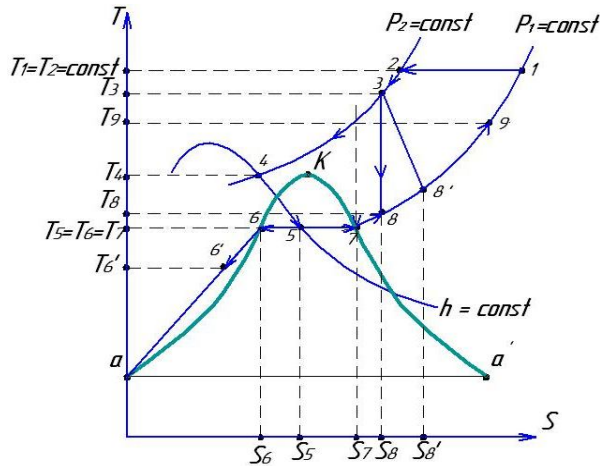


Рис. 8. T-S-діаграма циклу наднизького охолодження.

2.5. Абсорбційна холодильна устатка.

На рис. 9 показана схема циклу абсорбційної холодильної устатки. Холодний рідкий холодоагент, який складається з $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$, при p_1 (•1) адиабатно $S_1=S_2=\text{const}$ (процес 1→2) стискається від тиску p_1 до p_2 у помпі I і при p_2 подається в парогенератор II, де, завдяки підведеній енергії у формі тепла Q (яка чисельно дорівнює площі $F_{81243118}$ на рис. 8) відбувається пароутворення за ізобарним процесом $p_2=\text{const}$ (процес 2→3) до сухої насиченої пари (переважно амоніаку) при тиску p_2 , внаслідок чого відбувається збільшення кількості низькоконцентрованого розчину холодоагенту (переважно води) у парогенераторі. Ця пара надходить у конденсатор III, в якому, за ізобарним процесом $p_2=\text{const}$ (процес 3→4) за допомогою охолоджувальної рідини і відведення енергії у формі тепла Q_1 (яка чисельно дорівнює

площі $F_{1134911}$ на рис. 8), відбувається конденсація пари до насиченої рідини (переважно амоніаку) (•4) при тиску p_2 . Ця насичена при p_2 рідина проходить через дросель IV^1 , у якому за ізентальпним процесом $h_1=\text{const}$ (процес 4→5), відбувається падіння тиску від p_2 до p_1 , температури від T_4 до T_5 і перетворення насиченої рідини амоніаку в насичену за p_1 вологу пару NH_3 . Така насичена волога пара проходить через теплообмінник випаровувача V, де за ізобарним процесом $p_1=\text{const}$ відбувається випаровування цієї пари (процес 5→6), внаслідок чого відбирається енергія у формі тепла Q_2 (яка чисельно дорівнює площі $F_{5612105}$ на рис. 10) від стінок камери, трубопроводу та проміжної рідини.

Утворюється суха насичена пара NH_3 при тиску p_1 , яка спрямовується в абсорбер VI, де відбувається хемосорбція у розчині води + амоніак за ізобарним процесом при $p_1=\text{const}$ (процес 6→1). В абсорбері амоніак хемічно взаємодіє з утворенням амоній гідроксиду:



Так як реакція екзотермічна, тому:

1. Для покращення процесів поглинання розчин амоніаку необхідно охолоджувати (відбирати енергію у формі тепла Q_3 , яка чисельно дорівнює площі F_{618126} на рис. 10).

2. Потрібно також підтримувати малу концентрацію розчину амоніаку в абсорбері, яка досягається тим, що залишковий малоконцентрований розчин амоніаку у воді при p_2 відбирається з парогенератора II (•3') і пропускається через дросель IV^2 , де за ізентальпним процесом $h_2=\text{const}$ (процес 3'→7) відбувається падіння тиску від p_2 до p_1 і температури від $T_{3'}$ до T_7 .

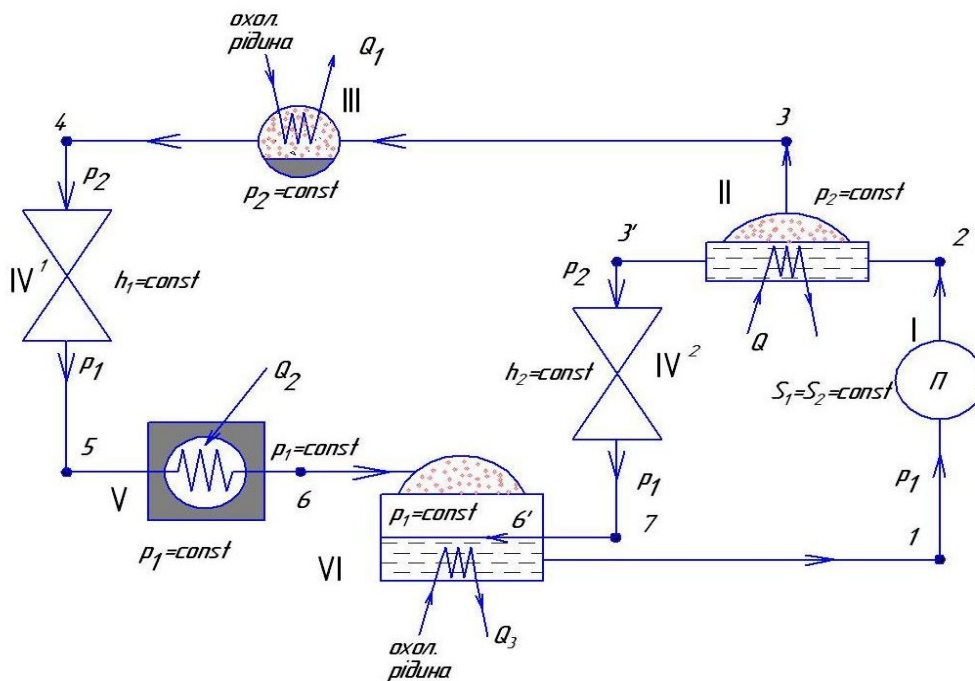


Рис. 9. Схема циклу абсорбційної холодильної устатки: I – pompa; II – парогенератор; III – конденсатор; IV^1 , IV^2 – дроселі; V – випаровувач; VI – абсорбер.

На виході з дроселя IV^2 утворюється перегріта пара (в основному води) при тиску p_1 ($\bullet 7$), яка спрямовується в абсорбер VI, внаслідок чого вона ізобарно $p_1 = \text{const}$ ($7 \rightarrow 6'$) охолоджується та конденсується ($6' \rightarrow 1$) до насиченої рідини за тиску p_1 (процес $7 \rightarrow 6' \rightarrow 1$) і цикл замикається ($\bullet 1$).

Цей цикл представлений на рис. 10 у T-S-координатах.

2.6. Пароежекторна холодильна установа.

На рис. 11 показана схема циклу пароежекторної холодильної установи. Холодний рідкий холодоагент за тиску p_2 ($\bullet 1$) стискається в помпі I від тиску p_2 до p_3 за адиабатним процесом $S_1 = S_2 = \text{const}$ (процес $1 \rightarrow 2$) і подається у парогенератор II, де, за рахунок підведення енергії у формі

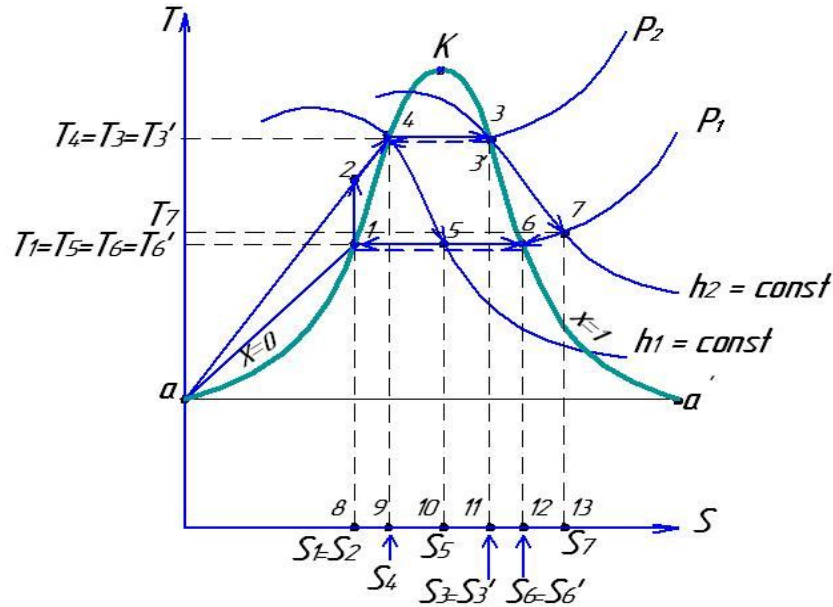


Рис. 10. T-S-діаграма циклу абсорбційної холодильної установи.

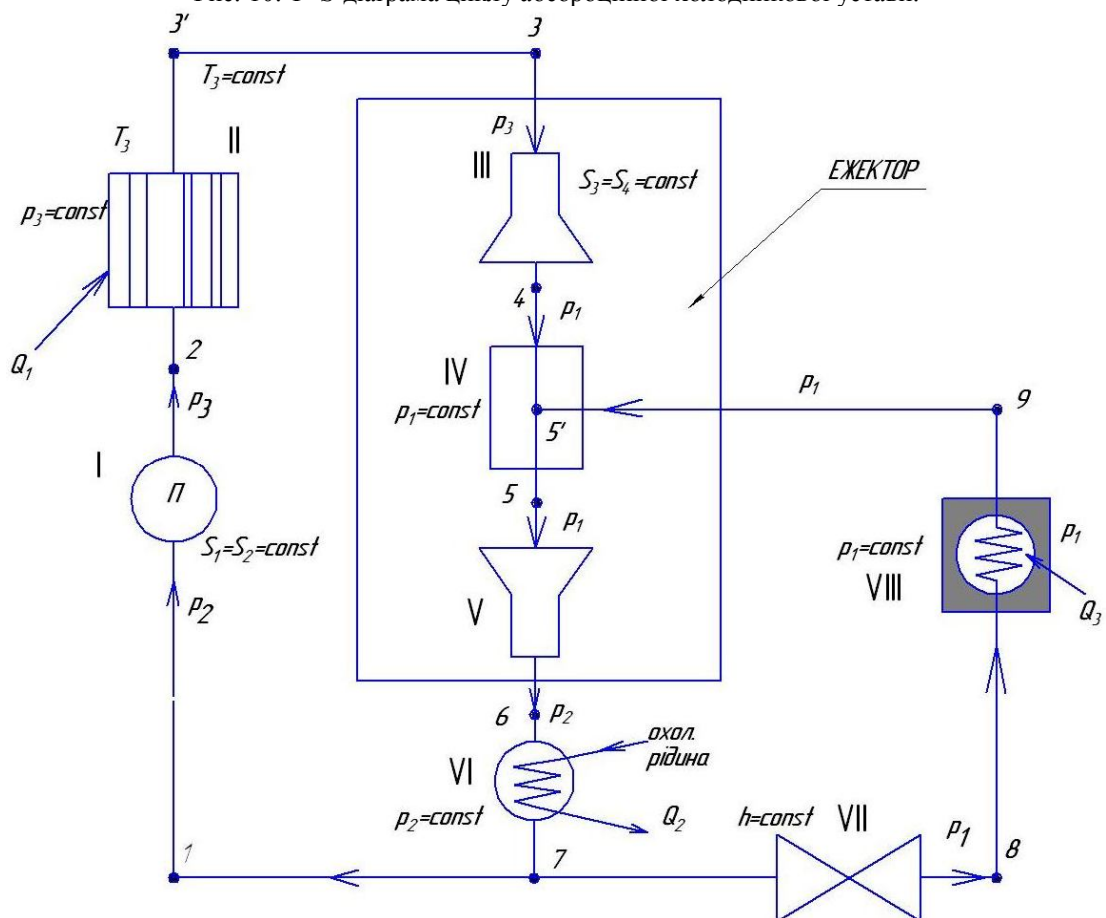


Рис. 11. Схема циклу пароежекторної холодильної установи: I – помпа; II – парогенератор; III – сопло; IV – камера змішування; V – дифузор; VI – конденсатор; VII – дросель; VIII – випаровувач.

тепла Q_1 (яка чисельно дорівнює площі $F_{10\ 123'31210}$ на рис. 12), відбувається нагрів холодного холодоагенту (процес $2 \rightarrow 3'$) за ізобарним процесом $p_3 = \text{const}$ та пароутворення при p_3 , $T_3 = \text{const}$ (процес $3' \rightarrow 3$), у наслідок чого утворюється суха насичена пара при тиску p_3 (*3), яка надходить в ежектор, який складається із сопла III, камери змішування IV і дифузора V. Суха насичена пара (*3) проходить через сопло III, де, за адиабатним оборотним процесом $S_3 = S_4 = \text{const}$, відбувається зменшення тиску від p_3 до p_1 , тобто відбувається розширення пари, і температура зменшується від T_3 до T_4 (процес $3 \rightarrow 4$) або необоротним адиабатним процесом $S_3 < S_4$. На виході із сопла III (*4) утворюється насичена волога пара з високим ступенем сухости при тиску p_1 (*4), яка надходить у камеру змішування IV, де вона за ізобарним процесом $p_1 = \text{const}$ змішується із сухою насиченою парою, яка виходить із випаровувача VIII при тиску p_1 (процес $4 \rightarrow 5$). Утворюється (*5') насичена волога пара з надвисоким ступенем сухости (*5). Така пара проходить через дифузор V, де стискається від p_1 до p_2 , при цьому температура збільшується від T_5 до T_6 , за оборотним адиабатним процесом $S_5 = S_6 = \text{const}$ (процес $5 \rightarrow 6$) або за необоротним адиабатним процесом $S_5 < S_6''$ (процес $5 \rightarrow 6''$) і стає (*6) або (*6'') перегрітою парою при тиску p_2 . Ця пара надходить у конденсатор VI, де за допомогою холодної рідини через стінку трубопроводу відбирається енергія у формі тепла Q_2 (яка чисельно дорівнює площі $F_{146,6711,14}$ на рис. 10), внаслідок чого перегріта пара (*6) охолоджується (процес $6 \rightarrow 6'$) при сталому тиску $p_2 = \text{const}$ та ізобарно-ізотермно (p_2 , $T_7 = \text{const}$) конденсується (процес $6' \rightarrow 7$) до насиченої рідини холодоагенту при p_2 . Після чого (*7) насичена при тиску p_2 рідина холодоагенту розділяється навпіл. Одна частина

ізобарно $p_2 = \text{const}$ охолоджується (процес $7 \rightarrow 1$) в трубах і повертається у цикл (*1). Таким чином, з цією частиною конденсату цикл замикається в (*1). А інша частина проходить через дросель VII, де за ізентальпним процесом $h = \text{const}$ (процес $7 \rightarrow 8$) відбувається падіння тиску від p_2 до p_1 і температури від T_7 до T_8 . Насичена рідина при p_2 (*7) стає насиченою вологою парою при тиску p_1 (*8) з малим ступенем сухости. Така пара надходить у випаровувач VIII, де за ізобарним процесом $p_1 = \text{const}$ відбувається випаровування пари (процес $8 \rightarrow 9$), внаслідок чого відбирається енергія у формі тепла Q_3 (яка чисельно дорівнює площі $F_{12,8,9,15,12}$ на рис. 10) від стінок холодильної камери і трубопроводів, а насичена волога пара при p_1 стає сухою насиченою парою при p_1 (*9). Така пара при p_1 надходить до камери змішувача IV ежектор і цикл замикається в (*5') й з цією частиною конденсату. Цей цикл показаний на рис. 12 у T-S-координатах.

2.7. Завдання для самостійної роботи.

1. Як зміниться цикл пароежекторної холодної устави, якщо після котла пара холодоагенту стане вологою насиченою, а пара після дифузора стане за більш високого тиску і дросель буде замінено детандером? Відповідь проілюструйте в p-v-координатах.

2. Як зміниться цикл абсорбційної холодної устави, якщо помпа буде нагнітати рідкий насичений холодоагент до більш високого тиску, а дросель замінити на детандер? Відповідь проілюструйте в p-v- та h-s-координатах.

3. Як зміниться цикл пароежекторної холодної устави, якщо помпа буде нагнітати рідкий холодоагент до більш високого тиску, а після сопла насичений вологий холодоагент стане за більш низького тиску і температури? Відповідь проілюструйте в p-v-координатах.

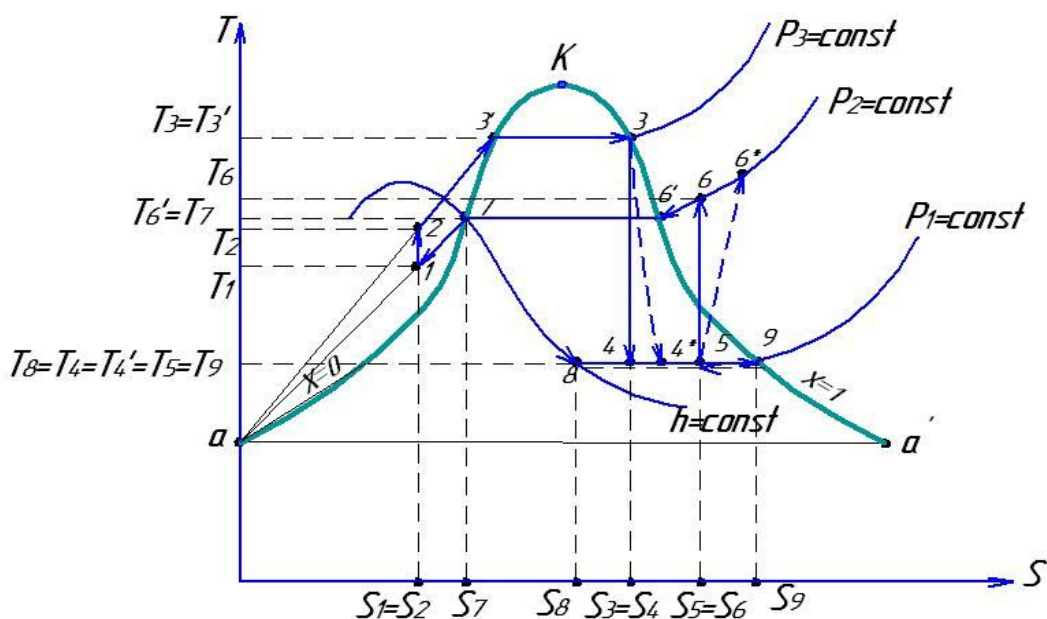


Рис. 12. T-S-діаграма циклу пароежекторної холодної устави.

4. Як зміниться цикл пароежекторної холодної устави, якщо після котла пара холодоагенту стане вологою насиченою, а пара після дифузора стане за більш високого тиску і дросель буде замінено детандером? Відповідь проілюструйте в $h-s$ -координатах.

5. Як зміниться цикл пароежекторної холодної устави, якщо помпа буде нагнати рідкий холодоагент до більш високого тиску, а після сопла насичений вологий холодоагент стане за більш низького тиску і температури? Відповідь проілюструйте в $h-s$ -координатах.

6. Як зміниться цикл абсорбційної холодної устави, якщо помпа буде нагнати рідкий насичений холодоагент до більш високого тиску, а дросель замінити на детандер? Відповідь проілюструйте в $h-s$ - та $p-v$ -координатах.

7. Як зміниться цикл одноступеневої парової компресійної холодної устави, якщо компресор буде нагнати холодоагент до більш високого тиску, а дросель замінити детандером? Відповідь проілюструйте в $h-s$ - та $p-v$ -координатах.

8. Як зміниться цикл одноступеневої парової компресійної холодної устави, якщо після дроселя волога пара холодоагенту стане за більш низького тиску і низької температури, а процес стискання холодоагенту в компресорі буде необоротний замість оборотного? Відповідь проілюструйте в $h-s$ -координатах.

9. Зобразити цикл пароежекторної холодної устави в $h-s$ -координатах.

10. Зобразити цикл абсорбційної холодної устави в $p-v$ -координатах.

11. Зобразити цикл одноступеневої парової компресійної холодної устави в $h-s$ -координатах.

12. Зобразити цикл пароежекторної холодної устави в $p-v$ -координатах.

13. Зобразити цикл двоступеневої парової компресійної холодної устави в $h-s$ -координатах.

14. Зобразити бінарний цикл в $h-s$ -координатах.

15. Зобразити цикл паросилової устави в $p-v$ -координатах.

16. Зобразити цикл паросилової устави з вторинним перегрівом пари в $h-s$ -координатах.

17. Зобразити простий парогазовий цикл з магнітогідродинамічним (МГД)-генератором в $h-s$ -координатах.

18. Паросилова устава (цикл Ренкіна): опис принципової схеми, зображення циклу в $p-v$ -, $T-s$ - та $h-s$ -координатах. Розрахунки термічного коефіцієнта корисної дії та питомої втрати пари.

19. Паросилова устава з вторинним перегрівом пари: опис принципової схеми, зображення циклу в $p-v$ -, $T-s$ - та $h-s$ -координатах.

20. Регенеративна паросилова устава: опис принципової схеми, зображення циклу в $p-v$ -, $T-s$ - та $h-s$ -координатах.

21. Бінарна паросилова устава: опис принципової схеми, зображення циклу в $p-v$ -, $T-s$ -координатах.

22. Парогазова устава: зображення циклу в $p-v$ -, $T-s$ - та $h-s$ -координатах.

23. Устава з МГД-генератором: опис принципової схеми, зображення циклу в $p-v$ -, $T-s$ -координатах.

24. Парова компресійна холодна устава (одноступенева та двоступенева): зображення циклу в $p-v$ -, $T-s$ -координатах.

25. Пароежекторна холодна устава: опис принципової схеми, зображення циклу в $T-s$ - та $h-s$ -координатах.

26. Абсорбційна холодна устава: опис принципової схеми, зображення циклу в $T-s$ - та $h-s$ -координатах.

27. Устава наднизького охолодження (криогенний цикл): опис принципової схеми, зображення циклу в $p-v$ -, $T-s$ - та $h-s$ -координатах.

Рекомендована література

Основна література

1. **Сіренко Г.О., Базюк Л.В.** Тепло- і масообмін у хемічній технології. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2011.
2. **Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С.** Теплопередача. – Москва: Энергия, 1975. – 448с.
3. **Кирилин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е.** Техническая термодинамика. – Москва: Энергия, 1968. – 472с.
4. **Нашокин В.В.** Техническая термодинамика и теплопередача. – Москва: Высш. шк., 1980. – 469с.
5. **Спэрроу Э.М., Сесс Р.Д.** Теплообмен излучением / Пер. с англ. С.З. Сориц, Л.М. Сорокопуда. – Ленинград: Энергия, 1971. – 295с.

Додаткова література

1. **Алексеев Г.Н.** Общая теплотехника. – Москва: Высшая школа, 1980. – 552с.
2. **Бондарев В.А., Гринкевич Р.Н., Процкий А.Е.** Общая теплотехника. – Минск: Вышэйша шк., 1967. – 320с.
3. **Жуковський В.С.** Технічна термодинаміка. – Київ: Держтехвидав, 1953. – 442с.

4. **Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А.** Кратный курс физической химии. – Москва: Металлургия, 1979. – 368с.
5. **Костенко Г.М.** Технічна термодинаміка. – Київ: Держтехвидав, 1958. – 420с.
6. **Костерев Ф.М., Кушнырев В.И.** Теоретические основы теплотехники. – Москва: Энергия, 1978. – 360с.
7. **Кузовлев В.А.** Техническая термодинамика и основы теплопередачи / Под ред. Л.Р. Стоцкого. – Москва: Высш. шк., 1975. – 303с.
8. **Лариков Н.Н.** Теплотехника. – Москва: Стройиздат, 1985. – 432с.
9. **Недужий И.А., Алабовский А.Н.** Техническая термодинамика и теплопередача. – Киев: Высш. шк., 1978. – 224с.
10. **Остафійчук Б.К., Яцура М.М., Гамарник А.М.** Фізика. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. Ч.1. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2006. – 308с.
11. **Поршаков Б.П., Романов Б.А.** Основы термодинамики и теплотехники. – Москва: Недра, 1988. – 300с.
12. **Теплотехника** / А.М. Архаров, С.И. Исаев, И.А. Кожин и др.; под общ. ред. В.И. Крутова. – Москва: Машиностроение, 1986. – 432с.
13. **Теплотехника** / Б.И. Бахмачевский, В.Г. Зах, Г.П. Лызо и др.; под ред. А.А. Щукина, И.Н. Сушкина. – Москва: Металлургиздат, 1963. – 605с.
14. **Теплотехника** / И.Т. Швець, В.И. Толубинский, А.И. Алабовский и др. – Киев: Высш. шк., 1976. – 518с.
15. **Теплотехніка** / І.Т. Швець, В.І. Голубінський, М.Ф. Кіраковський та ін. – Київ: Вища шк., 1969. – 588с.
16. **Теплотехника** / М.М. Хазен, Г.А. Матвеев, М.Е. Грицевский, Ф.П. Казакевич; под ред. Г.А. Матвеева. – Москва: Высш. шк., 1981. – 480с.
17. **Теплотехника** / А.А. Щукин, И.Н. Сушкин, Р.Г. Зах и др. – Москва: Металлургия, 1973. – 480с.
18. **Техническая термодинамика** / Е.В. Дрыжаков, Н.П. Козлов, Н.К. Корнейчук и др.; под ред. В.И. Крутова. – Москва: Высш. шк., 1971. – 472с.
19. **Техническая термодинамика** / Под ред. В.И. Крутова. – Москва: Высш. шк., 1981. – 439с.
20. **Техническая термодинамика** / Под ред. А.С. Телегина. – Москва: Металлургия, 1992. – 240с.
21. **Юдаев Б.Н.** Техническая термодинамика и теплопередача. – Москва: Высш. шк., 1988. – 479с.

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

Базюк Л.В. – викладач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Артус Я.І. – студентка IV курсу кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ

УДК 54(075.8); 546(075); 544(075.8)

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак

Навчальна програма поглибленого вивчення курсу «Неорганічна хемія» Частина I. Теоретичні основи неорганічної хемії

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

Репрезентовано першу частину навчальної програми поглибленого вивчення курсу «Неорганічна хемія». Програма містить наступні розділи: атомно-молекулярне вчення; основні поняття та закони хемії; будова атома; Періодичний закон та Періодична система хемічних первнів; моделі хемічного зв'язку в неорганічній хемії; основи хемії твердого тіла; основні класи неорганічних сполук; комплексні сполуки; основи хемічної термодинаміки; хемічна кінетика та рівновага; розчини; сучасна теорія окисаційно-відновних процесів; основні положення електрохемії; корозія металів та способи захисту від корозії; загальні властивості металів; супрамолекулярна хемія; нанохемія та наноматеріали тощо. Затверджено на засіданні катедри неорганічної та фізичної хемії 2 березня 2011 року (протокол № 7).

Навчальна програма призначена для підготовки студентів за спеціальністю «хемія» спеціалізації «неорганічна хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 108.

Ключові слова: хемія, атом, орбіталь, хемічний первень, моль, атомна маса, еквівалент, Періодичний закон, Періодична система первнів, електронегативність, валентність, ступінь окисації, кайносиметрія, оксид, гідроксид, сіль, хемічний зв'язок, гібридизація, дефект, комплексна сполука, хемічна термодинаміка, розчин, гідроліз, корозія, метал, неметал, нанохемія.

Програма постуила до редакції 10.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

1. Хемія як наука. Основні періоди розвитку неорганічної хемії (найдавніший, алхемія, ятрохемія, виникнення технічної хемії, технологічна хемія (хемічна технологія), нова хемія, класична хемія, новітня хемія). Хемія та хемічна технологія в Україні. Огляд найважливіших відкриттів у неорганічній хемії за останні 20-30 років. Нобелівські лавреяти з хемії.

2. Предмет неорганічної хемії та її завдання. Місце неорганічної хемії у природничих науках, зокрема в системі хемічних, фізичних та біологічних наук. Найважливіші розділи неорганічної хемії (теоретична, синтези, прикладна). Неорганічна хемія та її взаємозв'язок з іншими науковими дисциплінами.

3. Роль хемії у природних процесах, процесах життєдіяльності та у виробництві. Мови хемії. Хемія та «інформаційний вибух». ІЮПАК (Міжнародний союз теоретичної і прикладної хемії). Хемічні наукові журнали.

4. Хемічна промисловість України, її галузі: гірничохемічна, основна хемічна, пластичних мас, штучного волокна та інших синтетичних продуктів, хеміко-фармацевтичних препаратів, лісохемічна, лако-фарбні та ін.). Сировинна база хемічної промисловості України. Екологічні проблеми хемічної промисловості.

5. Значення хемії. Роль хемії у розв'язанні енергетичної проблеми. Проблеми і перспективи розвитку сучасної неорганічної хемії. Завдання синтези нових неорганічних сполук із заданими властивостями (напівпровідники, тугоплавкі і надпровідні стопи, кластери і т.і.). Проблема отримання речовин високої та надвисокої чистоти. Перспективи використання усіх відомих первнів у науці і техніці.

I. Атомно-молекулярне вчення. Основні означення та закони хемії

1.1. Основні положення та означення атомно-молекулярної теорії. Атом, молекула, йон,

родень. Хемічний первень. Проста і складна речовина. Алотропія та алотропні модифікації речовини. Поліморфізм. Індивідуальні речовини і їх суміші. Хемічна класифікація чистоти речовин. Основні класифікаційні поняття: система, тіло, фаза, компонент, хемічний індивід, сполука.

1.2. Хемічні реакції. Необхідні умови для проходження реакцій. Ознаки хемічної реакції. Класифікація хемічних реакцій за різними ознаками: тепловим ефектом, складом реагентів, агрегатним станом, механізмом перебігу тощо.

1.3. Міжнародна система одиниць фізичних величин та її застосування в неорганічній хемії. Основні одиниці СИ (System International). Маса, об'єм і густина речовини, тиск, концентрація, енергетичні величини та ін. Атомна одиниця маси. Відносні атомна та молекулярна маси. Кількість речовини. Моль. Молярна маса і молярний об'єм. Хемічна символіка. Хемічна формула. Види хемічних формул: емпірична, молекулярна, графічна, структурна, електронна тощо. Хемічні сполуки, їх склад у масових, мольних та атомних відсотках. Методи визначення молекулярних мас. Методи визначення атомних мас за Авогадро, Канніцаро та за питомою теплоємністю. Правило Дюлонга і Пті. Узагальнені вирази для теплоємності за Айнштайном та Дебаєм. Мас-спектрометрія.

1.4. Газовий стан. Ідеальний газ. Закон об'ємних співвідношень Гей-Люссака. Закон Авогадро та висновки з нього. Густина газу. Відносна густина газу. Закони газового стану: Бойля-Маріотта, Гей-Люссака, Шарля. Розрахунок молярної маси газових речовин (за молярним об'ємом та за відносною густиною тощо). Рівняння стану ідеального газу. Рівняння Карно-Клапейрона. Питома газова стала. Універсальна газова стала. Тиск газових сумішей. Парціальний тиск. Закон парціальних тисків. Закон Грехема (закон ефузії та дифузії газів). Кінетична теорія газів. Закон Максвелла-Больцмана. Основне рівняння кінетичної теорії газів. Реальні гази. Рівняння реальних газів ван дер Валса, Вукаловича-Новікова, Бітті-Бріджмена тощо.

1.5. Фундаментальні закони хемії. Закон збереження маси та енергії. Рівняння Айнштайна. Особливості закону збереження маси та енергії в ядерних процесах. Стехіометрія. Закон сталості складу Пруста. Речовини з молекулярною та немоллекулярною структурою. Сполуки постійного і змінного складу. Дальтоніди і бертоліди. Хемічний еквівалент. Фактор еквівалентності. Еквівалентне число. Молярна маса та молярний об'єм еквівалентної речовини. Визначення молярних мас еквівалентів хемічних первнів та їх сполук (оксидів, кислот, основ, солей). Залежність молярної маси еквівалента від умов хемічної реакції. Закон еквівалентів. Закон кратних співвідношень Дальтона. Сучасне трактування стехіометричних законів.

II. Будова атома

2.1. Речовина. Означення атома як «цеглинки» світобудови. Визначальні категорії речовини, простору, часу, руху та енергії. Історія розвитку уявлень про матерію та складність будови атома (Демокрит, Аристотель, Фалос Мілетський, Анаксимандер, Анасімен, Геракліт, Анаксагор, М.Кузанський, П.Гассенді, Р.Бойль, А.Лавуазьє, Д.Далтон, У.Проут, Й.Берцеліус, Р.Бойль, Л.Бройль, В.Гайзенберг, А.Шопенгавер, О.Лодж, І.Пулюй, В.Рентген, Е.Резерфорд, А.Шустер, Р.Фейнман, Н.Бор, А.Айнштайн, О.Штерн, М.Лауе, Х.Лоренц, В.Паулі, А.Беккерель, Ф.Астон, Д.Чедвік, Д.Іваненко, Д.Гільберт тощо). Наукові відкриття, що лягли в основу створення теорії будови атома: катодні промені (Крукс), радіоактивність (Беккерель), видима частина спектру Гідрогену за Бальмером. Модель атома Томсона. Планетарна модель будови атома Резерфорда. Х-променеві спектри. Походження ліній спектру. Відмінність оптичного та Х-променевого спектрів. Закон Мозлі. Атомні спектри. Спектр випромінювання атома Гідрогену. Серія Лаймана, Бальмера, Пашена, Брекетта, Пфунда. Рівняння Рідберга. Двоїста природа світла. Рівняння Планка. Основні ідеї квантової механіки. Постулати Нільса Бора. Переваги та недоліки теорії Бора. Вклад Зеемана і Зоммерфельда в розвиток теорії Бора. Відкриття нейтрону (Чедвік). Сучасні уявлення про будову атома. Основний і збуджений стан електронів. Радіус орбіти, швидкість і енергія електрона в основному стані.

2.2. Будова та склад атомних ядер. Важливі характеристики елементарних частинок: маса спокою, заряд, час життя, спин, зарядова незалежність, ізотопний спин, гіперонний заряд тощо. Елементарні частинки. Лептони та мезони: фотон, електрон, позитрон, нейтрино, антинейтрино, μ -мезони (μ^- та μ^+), π -мезони тощо. Електрон валентний, електрон сольватований. Види електронів: π -електрони, σ -електрони, антизв'язуючі, внутрішні, делокалізовані, зв'язуючі, незв'язуючі, спарені, неспарені, успільнені. Баріони (важкі частинки): протон, нейтрон, антипротон, антинейтрон, гіперони та К-мезони. Протонно-нейтронна модель ядра (Іваненко, Гапон, Гейзенберг). Нуклони та їх різновиди. Нуклонне та протонне числа. Масове число. Нукліди. Ізотопи, ізотони, ізобари. Енергія зв'язку. Поняття про ефективний заряд ядра атома. Екранування заряду ядра електронами. Поняття про дефект маси. Взаємоперетворення протонів і нейтронів. Поняття про кварки. «Чорна» (схована) маса та «чорна» (схована) енергія. Уявлення про елементарні частинки як протяжні об'єкти – суперструни у багатовимірному просторі.

2.3. Хвильова теорія будови атома. Подвійна природа електрону (корпускулярно-хвильовий

дуалізм). Співвідношення невизначеності Гейзенберга та принцип доповнювальності Бора, рівняння Де-Бройля. Делокалізація у принципі невизначеності. Основні поняття квантової механіки, які застосовуються для опису дво- та багатоатомних молекул: хвильова функція, стаціонарне рівняння Шрьодінгера, знак хвильової функції, позитивне та негативне перекривання, інтеграл перекривання, орбіталі типу гідрогенових, орбітальна апроксимація. Розв'язання рівняння Шрьодінгера для одновимірної потенціальної чарунки. Поняття про тривимірну потенціальну чарунку. Результати розв'язання рівняння Шрьодінгера для атома Гідрогену. Поняття про електронну хмару. Радіальний розподіл ймовірностей перебування електрона навколо ядра. Електронна густина. Хвильові функції атома Гідрогену та електронні орбіталі. Радіальна і сферична складові хвильової функції. Поняття про радіус атома. Форма та якість речовини.

2.4. Атомна орбіталь. Характеристика стану електрона квантовими числами. Головне квантове число. Енергетичний рівень. Орбітальне квантове число. Енергетичний підрівень (s-, p-, d-, f-підрівень). Виродження. Магнітне квантове число. Енергетична чарунка. Вузлові поверхні та символи орбіталей. Полярні діаграми. Форми атомних орбіталей та їх орієнтація у просторі. Спінове квантове число. Спін електрона. Спін-орбітальна взаємодія. Спін-орбіталь. Сумарні орбітальні спінові моменти електронів атома. Дослід Штерна-Герлаха.

2.5. Будова поліелектронних атомів. Наближені методи обчислення електронних орбіталей поліелектронних атомів. Нульове наближення. Метод самоузгодження поля Хартрі-Фока. Одноелектронне наближення. Метод Слетера. Розподіл електронів на енергетичних рівнях і підрівнях. Принцип мінімуму енергії. Принцип Паулі і ємність електронних рівнів та підрівнів. Проникнення та екранування. Правило Гунда і послідовність заповнення атомних орбіталей електронами. Правило найменшого запасу енергії Клечковського. Способи зображення електронних структур атомів. Електронні терми і конфігурації. Електронні формули атомів у збудженому стані. Електронні формули йонів. Терми багатоелектронних атомів. Спінова мультиплетність терма. Мультиплетні стани: синглетний, дублетний, триплетний, кватретний. Стабільні і нестабільні (метастабільні) електронні конфігурації. «Магічні» числа.

2.6. Ядерні сили. Радіоактивність. Одиниці вимірювання радіоактивності (Беккерель та Кюрі). Типи та властивості радіоактивного випромінювання. Типи радіоактивного розпаду (α -, β -, γ -, позитронний, електронне захоплення). Швидкість радіоактивного розпаду. Період напіврозпаду. Закони радіоактивного розпаду. Закон зміщення. Радіоактивні ряди. Штучна

радіоактивність. Методи реєстрації радіоактивних випромінювань (метод та лічильник Резерфорда-Гейгера-Мюллера, напівпровідникові детектори). Ядерні реакції (реакції під час бомбардування ядер). Поділ важких ядер. Ядерні реактори. Паливні стержні (твели). Атомна бомба. Термоядерний синтез. Синтез трансуранових первнів. Реакції за участю мічених атомів. Застосування мічених атомів у медичній діагностиці. Радіаційна хемія. Дія на організм радіаційного випромінювання. Радіоліз води. Біологічно допустима доза опромінення. Застосування ядерної хемії. Ядерні реакції в природі. Використання радіоактивних ізотопів. Ізотопні індикатори. Радіокарбонівий метод.

III. Періодичний закон та Періодична система хемічних первнів

3.1. Періодичний закон і Періодична система хемічних первнів. Перші спроби класифікації хемічних первнів. Тріади Деберейнера, спіраль Шанкуртуа, октави Ньюлендса, схема Мейера. Періодичний закон як основа хемічної систематики і подальшого розвитку неорганічної хемії. Різне формулювання Періодичного закону. Створення Періодичної системи первнів. Періодична система як колективна праця хеміків та фізиків: І.Деберейнер, А.Лавуазьє, Ж.Дюма, А.Шанкуртуа, Й.Берцеліус, У.Одлінг, Дж.Ньюлендс, Л.Мейер, Д.Менделєєв, П.Лекок де Буабодран, Л.Нільсон, К.Вінклер, Т.Бейлі, Ю.Томсен, А.Вернер, Н.Бор, Е.Резерфорд, А.ван ден Брук, Г.Мозлі, В.Паулі, М.Борн тощо. Форми вираження Періодичного закону: словесна, таблична, графічна, математична. Варіанти зображення Періодичної системи первнів: короткий, напівдовгий, довгий і східчастий. Структура Періодичної системи первнів: малі й великі періоди, групи, головні і побічні підгрупи, родини окремих первнів.

3.2. Хемічний первень як об'єкт дослідження з позицій Періодичного закону і Періодичної системи. Означення хемічного первня. Недоліки ядерного означення хемічного первня. Хемічний первень як тип атомів з однаковою електронною будовою. Місце хемічного первня у Періодичній системі, його порядковий номер. Класифікація хемічних первнів за будовою електронної оболонки (s-, p-, d-, f-первні) і за властивостями ізолюваних атомів хемічних первнів (метали, неметали, інертні первні). Типи періодичності зміни властивостей первнів. Основна, вторинна і внутрішня періодичність. Аналогія між первнями. Види аналогії: вертикальна (групова, типова, шарова, контракційна, електронна), горизонтальна, діагональна тощо. Закономірності у зміні властивостей атомів хемічних первнів, обумовлених складом ядра: атомної маси, ізотопного

складу (моноізотопні первні) і розповсюдження у Природі (рідкісні та розсіяні первні). Поняття про кайносиметрію. Особливості хемії первнів-кайносиметриків. Зміна хемічної активності металів і неметалів за періодами та групами. Зміна кислотно-основних властивостей оксидів і гідроксидів за періодами та групами.

3.3. Електронні формули s-, p-, d-, f-первнів: скорочені та повні електронні формули. Особливості електронних конфігурацій атомів первнів А- та В-підгруп. Розміщення s-, p-, d-, f-первнів у Періодичній системі. Проблема визначення розташування Гідрогену та Гелію (s-первнів) в Періодичній системі, явище «провалу» електронів. Місце Лантану та Актинію, Лютецію та Лоуренсію в Періодичній системі первнів. Екранування ядра. Діамагнітне екранування ядра. Магнітне екранування ядра. Парамагнітне екранування ядра.

3.4. Атомні характеристики. Розміри атомів та йонів. Орбітальні та ефективні радіуси. Ковалентні, йонні, металеві та вандервалсові радіуси. Магнітні властивості атомів. Зміна атомних та йонних радіусів у періодах та групах. Ефекти d- і f-контракції. Лантанойдне стиснення.

3.5. Енергетичні характеристики атомів. Енергія йонізації атомів. Енергія відриву першого та наступних електронів. Чинники, які впливають на величину енергії йонізації. Зміна величин енергії йонізації атомів за періодами та групами. Енергія електронної спорідненості. Чинники, що визначають її величину. Зміна величин енергії електронної спорідненості за періодами та групами. Означення електронегативності первнів. Різне трактування електронегативності. Шкала Полінга, Маллікена, Олреда-Рохова. Певні недоліки концепції електронегативності.

3.6. Ступінь оксидації як фундаментальна величина в неорганічній хемії, її фізичний смисл. Знак та величина ступеня оксидації, їх означення за електронегативністю та електронною будовою. Ступінь оксидації ізольованих атомів хемічних первнів та у сполуках; принципова відмінність. Ступінь оксидації хемічних первнів за періодами і підгрупами Періодичної системи. Ступені оксидації з позицій стійких електронних конфігурацій; їх значення для лантанойдів та актиноїдів. Взаємний вплив електронів один на одного. Ефекти екранування ядра та проникнення електронів. Періодичність хемічних властивостей первнів, простих і складних речовин. Зміна ефективних зарядів ядер, електронегативностей, ступенів оксидації, валентности та координаційного числа залежно від протонного числа первня.

3.7. Межі Періодичної системи і перспективи її розвитку. Магічні числа протонів і нейтронів. Ядерна періодичність. Поширення первнів у природі. Походження первнів. Еволюція Періодичного закону та Періодичної системи первнів. Нуклонний принцип побудови природної системи хемічних первнів. Ізотопічний спін.

Повторюваність періодів. Проблеми в означеності та властивостях легких первнів. Космогенне і біогенне значення легких первнів. Проблема надважких первнів. Принципи синтезу, виділення та ідентифікації нових первнів. Методи прогнозу властивостей надважких первнів.

IV. Моделі хемічного зв'язку в неорганічній хемії: від двоатомних до поліатомних молекул

4.1. Хемічний зв'язок. Хемічний зв'язок і будова молекул. Розвиток уявлень про хемічний зв'язок (Ломоносов, Берцеліус, Франкланд тощо). Теорії Косселя і Льюїса. Суть хемічного зв'язку за Гайтлером і Лондоном. Причини утворення хемічного зв'язку. Природа хемічного зв'язку. Основні типи хемічного зв'язку. Властивості взаємодіючих атомів: ефективний радіус, ефективний заряд, електронегативність, ступінь оксидації, валентність, координаційне число.

4.2. Ковалентний зв'язок. Умови утворення ковалентного зв'язку. Крива потенціальної енергії для молекули водню. Квантово-механічні методи, які розкривають природу та фізичний смисл ковалентного зв'язку. Рівняння Шрьодінгера для молекул.

4.3. Валентність хемічних первнів. Історія розвитку уявлень про валентність. Різні означення валентности у сучасній хемії. Означення спінової та координаційної валентности. Валентність з позицій методу валентних зв'язків (МВЗ). Валентність s-, p-, d-, f-первнів. Постійна і змінна валентність. Валентність за високих температур. Координаційне число і ступінь оксидації первня в його сполуках як характеристики, які доповнюють валентність. Обмеження означення валентности у зв'язку з розвитком теорії хемічного зв'язку в методі молекулярних орбіталей та для координаційних сполук.

4.4. Метод валентних зв'язків. Основні положення. Валентні можливості первнів. Обмінний та донорно-акцепторний механізми утворення ковалентного зв'язку (на прикладах йонів NH_4^+ , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ тощо). Контурні діаграми електронної густини. Особливості ковалентного зв'язку: насичуваність і напрямленість. Метод накладання валентних схем. Переваги і недоліки методу валентних зв'язків.

4.5. Насичуваність ковалентного зв'язку. Модель, що заснована на конфігурації інертних газів. Делокалізовані зв'язки в йонах оксигенвмісних неорганічних кислот. Молекули O_2 , NO , NO_2 . Електронodefіцитні структури на прикладі молекули диборану. Льюїсові структури молекул. Резонансні структури. Резонансний гібрид. Формальний заряд атома у структурі Льюїса. Гіпервалентні частинки. Гіперкоординаційні частинки. Електронадлишкові молекули. Правило октету.

4.6. Кількісні характеристики хемічних зв'язків. Міцність зв'язку. Енергія зв'язку. Довжина зв'язку. Ступінь йонності зв'язку. Кратність зв'язку. Способи перекривання електронних орбіталей. σ -, π - та δ -зв'язки. Одинарний і кратні зв'язки. Відносна стійкість π -зв'язків. Правило кратності зв'язку. Полярність зв'язку. Хемічний зв'язок за МВЗ на прикладах молекул водню, фтору, азоту (неполярний зв'язок), гідрогенхлориду (полярний зв'язок). Розбіжність МВЗ для молекули кисню з експериментальними даними. Дипольний момент хемічного зв'язку. Полярні і неполярні молекули. Дипольний момент молекул.

4.7. Напрявленість хемічних зв'язків. Концепція гібридизації атомних орбіталей. Особливості розподілу електронної густини гібридних орбіталей. Умови здійснення гібридизації. Прості типи гібридизації: sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 (на прикладі атомів Берилію, Бору, Карбону, Нітрогену, Оксигену, Сульфуру, Хлору, Ксенону). Гібридизація за участю неподілених електронних пар. Будова молекул берилій хлориду, бор трифториду, метану, води. Вплив гібридизації орбіталей на міцність зв'язку. Стереохемія молекул. Валентні кути (кути між зв'язками). Правила Гіллеспі. Взаємозв'язок між найпоширенішими типами симетрії молекул та між відповідними валентними кутами. Частота коливань зв'язку. Залежність частоти коливань від міцності зв'язку і від маси атомів. Просторова конфігурація молекул та йонів типу Ax , Ax_2 , Ax_3 , Ax_4 , Ax_5 , Ax_6 . Елементи симетрії молекул. Точкові групи симетрії. Вплив незв'язуючих валентних електронів та неподілених електронних пар на просторову конфігурацію молекул. Концепція ізоляльності. Теорія відштовхування валентних електронних пар (ВВЕП). Просторова конфігурація молекул у рамках уявлення про відштовхування електронних пар. Метод Гіллеспі. Електростатичне відштовхування між поділеними і неподіленими парами.

4.8. Основні положення теорії молекулярних орбіталей (МО). Молекулярні орбіталі як лінійна комбінація атомних орбіталей (МО ЛКАО). Класифікація МО: за типом атомних орбіталей, за характером зв'язку (зв'язуючі, незв'язуючі, розпушуючі), за симетрією електронної густини (σ - і π -МО). Енергетичні діаграми молекул. Діаграми розщеплення s - і p -атомних орбіталей у двоатомних молекулах. Порядок заповнення (заселення) електронами молекулярних орбіталей. Діаграми МО і електронні формули молекул. Визначення порядку (кратності) зв'язків. Діаграми МО гомоядерних двоатомних молекул пернів другого періоду. Розподіл електронів на молекулярних орбіталах гомо- і гетероядерних молекул пернів другого періоду (LiH , HF , CO , NO). Молекулярні йони (H^{2+} і H^{2-}), їх стійкість в порівнянні з молекулами. Молекулярні орбіталі багатоатомних молекул (CH_4 , OF_2 , CO_2). Ізоелектронні системи. Парамагнетизм. Локалізація і

делокалізація у методі МО ЛКАО на прикладах сполук. Гіпервалентність з точки зору ММО. Електронodefіцитні молекули. Три- і багатоцентрові зв'язки. Зіставлення методів МО і ВЗ. Порівняльні можливості методів у поясненні хемічних зв'язків в неорганічних сполуках.

4.9. Йонний зв'язок. Теорія Косселя. Умови утворення йонного зв'язку. Розподіл електронної густини в молекулі. Міра йонності зв'язку як функція різниці електронегативностей атомів. Ненапрявленість і ненасиченість йонного зв'язку. Розміри позитивно і негативно заряджених йонів. Координаційне число йону в кристалі. Основні типи кристалічних ґраток йонних сполук. Енергія йонної кристалічної ґратки, вплив розмірів і зарядів йонів. Стала Маделунга. Термохемічний цикл Борна-Габера та обчислення енергії кристалічної ґратки. Рівняння Борна-Майєра. Рівняння Капустинського. Основні положення концепції поляризації йонів. Поляризуюча дія і здатність до поляризації йонів; чинники, які впливають на них. Обмеженість концепції поляризації йонів. Теорія поляризації. Правила Фаянса. Додатковий ефект поляризації, ефект контрполяризації. Вплив поляризації на ступінь ковалентності хемічного зв'язку. Пояснення закономірностей у зміні фізичних властивостей сполук (термічна стійкість, розчинність у полярних та неполярних розчинниках, забарвлення тощо) з точки зору теорії поляризації.

4.10. Водневий зв'язок. Природа і особливості водневого зв'язку. Напрявленість водневого зв'язку. Енергія і довжина водневого зв'язку. Види водневого зв'язку: міжмолекулярний і внутрішньомолекулярний. Вплив водневого зв'язку на властивості речовин. Водневий зв'язок між молекулами гідрогенфлуориду, води, амоніаку. Утворення надмолекулярних структур за участю водневих зв'язків. Водневий зв'язок у білках. Сегнетоелектричні кристали.

4.11. Металічний зв'язок. Металічний стан і його особливості. Зонна теорія твердого тіла. Теорія вільних електронів Друде. Теплоємність металів. Дискретність енергії електрона в кристалі. Утворення енергетичних зон при перекриванні орбіталей, їх типи і характер заповнення. Зона провідності, заборонена зона, валентна зона. Ефективна маса електрону. Періодична залежність енергії електрона від хвильового вектора. Зони Бріллюєна і енергетичні зони. Розподіл електронів за енергією у кристалі. Стеля зони. Енергія Фермі. Електрони та дірки. Ефект Холла. Типи твердих тіл з позиції зонної теорії: метали, напівпровідники (n - і p -напівпровідники), ізолятори (діелектрики). Власна і домішкова провідність. Межі застосування зонної теорії. Явище надпровідності. Надпровідні речовини. Температури прояву надпровідності речовин.

4.12. Міжмолекулярна взаємодія (вандервалсовий зв'язок). Сили ван дер Валса. Орієнта-

ційна, індукційна та дисперсійна взаємодія. Чинники, які визначають енергію міжмолекулярної взаємодії: величина дипольного моменту молекул, здатність молекул до поляризації, розміри молекул. Енергія вандервалсового зв'язку. Ненасиченість та ненапрявленість вандервалсового зв'язку. Вплив вандервалсових взаємодій на властивості речовин.

4.13. Відмінності у фізичних властивостях речовин з різним типом хемічного зв'язку. Анізотропія властивостей.

V. Агрегатний стан речовини. Основи хемії твердого тіла

5.1. Агрегатний стан речовини. Характерні особливості твердого, рідкого, газового та плазмового агрегатних станів речовини. Температурні умови їх існування. Поняття про стандартні умови. Діаграма стану однокомпонентної системи. Параметри системи. Означення потрібної точки стану речовини. Конденсований стан речовини. Близький та далекий порядок у конденсованих речовинах. Кристалічна та аморфна структури твердих тіл. Стан скла. Загальні фізико-хемічні характеристики скла. Компактний та дисперсний аморфні стани.

5.2. Плазмовий стан речовини. Низько- та високотемпературна плазма.

5.3. Газовий стан речовини.

5.4. Рідкий стан речовини. Структурно-хемічна будова рідин. Особливості рідкого стану. Рідкі кристали. Термотропні і ліотропні рідкі кристали. Сметичні, нематичні і холестеринові типи рідких кристалів. Застосування рідких кристалів.

5.5. Кристалічний стан речовини. Будова кристалів. Основні властивості кристалів: анізотропія властивостей, однорідність, здатність до самоогранення, симетрія. Елементи та операції симетрії. Симетрія зовнішніх форм кристалів. Внутрішня будова кристалів. Принцип найщільнішої упаковки. Гексагональна та кубічна найщільніші упаковки. Порожнини у щільних упаковках: октаедричні та тетраедричні. Координаційне число та координаційний багатогранник. Стереохемічні особливості розташування атомів при різних координаційних числах. Кристалічні ґратки. Елементарна чарунка. Кристалографічні класи і системи. Типи кристалічних ґраток: йонні, атомні, молекулярні, металічні. Кристалічні структури. Ізоморфізм і поліморфізм. Тверді розчини вкорінення та тверді розчини заміщення. Аддукти, клатрати, тектогідрати. Типи кристалів. Гомодесмічні та гетеродесмічні системи. Острівні, ланцюгові, шаруваті і каркасні структури. Фізичні властивості кристалів.

5.6. Йонна модель в описі твердого тіла. Основні структурні типи йонних сполук. Структура NaCl. Структура CsCl. Структура сфалериту. Структури флюориту і антифлюориту.

Структура вюрциту. Структура NiAs. Структура рутилу. Структура перовскіту. Структура шпінелі. Закономірності будови йонних кристалів. Йонні радіуси. Відношення йонних радіусів. Структурні карти.

5.7. Будова реальних кристалів. Дефекти кристалічних ґраток. Теплові коливання атомів. Типи дефектів: точкові, дислокації та поверхневі дефекти. Дефекти та надструктури. Вакансії та атоми вкорінення. Дефекти за Шоттке. Дефекти за Френкелем. Енергія утворення дефектів. Атоми заміщення. Електронні дефекти. Лінійні дефекти. Дислокації. Крайові та гвинтові дислокації. Загальні властивості дислокацій. Енергія дислокацій. Рух дислокацій. Взаємодія дислокацій. Поверхневі дефекти. Нестехіометрія. Еволюція означення нестехіометрії. Ферум (II) оксид як типовий представник нестехіометричних сполук. Тверді розчини та нестехіометричні фази. Взаємозв'язок склад–структура–властивості. Кристалоквазіхемія як суперпозиція антиструктури з кристалохемічним складом.

5.8. Металічні стопи. Типи стопів: суміші, евтектики, тверді розчини, сполуки. Дослідження стопів методами фізико-хемічної аналізи. Термічна аналіза. Типи діаграм стану. Криві ліквідуса і солідуса. Інтерметалічні сполуки. Сполуки Курнакова, фази Лавіса, фази включення, електронні сполуки Юм-Розері.

5.9. Низькорозмірні тверді тіла. Ланцюгові структури та одновимірна провідність, Пайєрлсовське спотворення. Двовимірні провідники та інтеркаляти. Наноструктури, «об'ємні кластери».

VI. Основні класи неорганічних сполук

6.1. Класифікація неорганічних сполук за їх складом, хемічними та функціональними ознаками. Класифікація неорганічних сполук за числом первнів, що входять у сполуку (одно-, дво- та багатопервневі). Гомосполуки (прості речовини), бінарні і складні гетеросполуки. Класифікація неорганічних сполук за типом перетворень: перенесення електронів; перенесення протонів; перенесення електронних пар, перенесення атомів або груп атомів. Класифікація неорганічних сполук за типом симетрії атомних орбіталей валентних електронних оболонок (s-, p-, d-, f-первень). Традиційна класифікація неорганічних сполук: оксиди, кислоти, основи, солі.

6.2. Номенклатура неорганічних сполук. Мінералогічна, українська, раціональна, систематична (правила ІЮПАК) номенклатури; тривіальні назви. Прості речовини. Йони: однопервневі аніони; багатопервневі аніони; однопервневі катіони; багатопервневі катіони; спеціальні назви.

6.3. Прості речовини. Метали і неметали в Періодичній системі первнів. Межа Цинтля. Зміна металічного і неметалічного характеру первнів,

фізичних властивостей та хемічної активності у групах і періодах. Типи структур простих речовин. Форми знаходження металів і неметалів у Природі. Принципи добування.

6.4. Бінарні сполуки, їх склад і будова. Сполуки Гідрогену. Класи сполук Гідрогену. Гідриди. Сполуки з Оксигеном: субоксиди, оксиди, пероксиди, супероксиди, озоніди. Особливості будови. Галогеніди. Халькогеніди. Нітриди, фосфіди. Карбіди, силіциди, германіди. Бориди. Металіди.

6.5. Оксиди. Типи оксидів: солетвірні і несолетвірні; оснóвні, кислотні, амфотерні. Тип хемічного зв'язку в оксидах. Залежність хемічного характеру оксидів від положення первня у Періодичній системі та від ступеня оксидації первня. Способи добування оксидів: окисненням первнів киснем; взаємодією первнів з солями оксигенвмісних кислот; розкладанням оксигенвмісних солей; дегідратацією кислот, гідроксидів і солей; анодним окисненням металів; випаленням сульфідів (арсенідів). Хемічні властивості оксидів: взаємодія з водою; взаємодія кислотних оксидів з лугами; взаємодія оснóвних оксидів з кислотами; взаємодія амфотерних оксидів з кислотами і лугами; оксидаційно-відновні властивості оксидів. Галогенангідриди – похідні кислотних оксидів.

6.6. Складні гетеросполуки. Гідроксиди. Номенклатура гідроксидів. Типи гідроксидів. Кислотно-основний характер дисоціації гідроксидів залежно від положення первня в Періодичній системі. Оксидаційно-відновні властивості гідроксидів. Систематизація і розвиток уявлень про кислоти Р.Бойлем, А.Лавуазьє, Н.Деві, С.Арреніусом тощо. Основи і кислоти з точки зору теорії електролітичної дисоціації. Йон гідроксонію. Амфотерні гідроксиди. Концепції кислот-основ. Кислотно-основна теорія Арреніуса. Протолітична теорія Бренстеда-Лоурі. Розвиток протолітичної теорії Ізмайловим. Оксигенова теорія Лукса-Флуда. Теорія сольвосистем (Франклін, Кеді). Електронна теорія Льюїса. Хемічна теорія Ганча. Позитивно-негативна теорія Усановича. Теорія жорстких та м'яких кислот і основ Пірсона. Сутність реакції нейтралізації у світлі кожної з теорій. Енергія та довжина зв'язку в адуктах кислота-основа. Порівняльна аналіза та узагальнення концепцій кислот-основ. Підходи до проблеми вибору розчинника для проведення наукових досліджень з точки зору різних теорій кислот-основ.

6.7. Кислоти. Означення. Основність кислот. Кислотний залишок. Класифікація кислот: безоксигенові, оксигенвмісні, пероксокислоти, сульфурвмісні, галогенвмісні; сильні, слабкі; одноосновні, двоосновні, багатоосновні; оксидники, неоксидники; нейтральні, заряджені; спряжені; оксокислоти, ізополікислоти, гетерополікислоти. Номенклатура кислот: спеціальні назви деяких кислот; безоксигенові кислоти; оксигенвмісні кислоти; залежність

назв оксигенвмісних кислот від ступеня оксидації «центрального атома» аніону; пероксокислоти; тіокислоти та інші заміщені кислоти. Отримання безоксигенових кислот (з первнів; за реакціями обміну; за реакціями гідролізу). Хемічні властивості безоксигенових кислот: шкала кислотности безоксигенових кислот: сильні, середні, слабкі; реакції нейтралізації; реакції з активними металами; реакції з оксидами; реакції з солями; оксидаційно-відновні властивості; самойонізація. Отримання оксигенвмісних кислот. Хемічні властивості оксигенвмісних кислот: шкала кислотности: сильні, середні, слабкі кислоти; орто-, мета-, піро-кислоти; прототропні перегрупування оксигенвмісних кислот (на прикладі фосфітної кислоти); реакції з металами, оксидами, гідроксидами, солями; оксидаційно-відновні властивості. Оксигенові галогенвмісні кислоти.

6.8. Основи. Означення. Кислотність основи. Номенклатура основ. Сильні основи (луги) і слабкі основи. Добування основ: реакції нейтралізації; реакції основних оксидів з водою; реакції пероксидів металів з водою; реакції солей з гідроксидами лужних металів; електрохемічне отримання основ. Хемічні властивості основ: реакції гідроксидів металів з кислотами, кислотними оксидами, неметалами; комплексні гідроксиди металів. Основи Льюїса – ліганди в хемії координаційних сполук.

6.9. Амфотерні гідроксиди. Означення. Номенклатура. Добування амфотерних гідроксидів: взаємодія солей з лугами; взаємодія солей з кислотами тощо. Хемічні властивості амфотерних гідроксидів: взаємодія з кислотами та кислотними оксидами, взаємодія з основами та оснóвними оксидами, утворення комплексних сполук в розчинах.

6.10. Солі. Солі оксигенвмісних і безоксигенових кислот. Типи солей: середні, кислі, оснóвні (гідроксо- і оксосолі), подвійні, змішані та комплексні. Особливості будови солей. Існування солей в твердій фазі і в розчинах. Номенклатура солей: солі безоксигенових кислот; середні солі оксокислот; кислі солі (гідроксолі) оксокислот; оснóвні солі (гідроксолі) оксокислот; солі пероксокислот; солі тіокислот і інших заміщених оксокислот; кристалогідрати солей. Отримання солей: реакції кислот з основами; реакції кислот з оснóвними оксидами; реакції основ з кислотними оксидами; реакції кислотних оксидів з оснóвними; реакції первнів з кислотами; реакції металів з неметалами. Термічне розкладання солей: реакції диспропорціювання; розкладання солей на оксиди металів і неметалів; розкладання солей як метод отримання кисню; розкладання солей як метод отримання безводних оксидів металів; розкладання солей як метод отримання піросполук. Реакції взаємодії кислих, середніх і оснóвних солей між собою, а також з оксидами, кислотами та основами.

6.11. Генетичний зв'язок між основними класами неорганічних сполук.

VII. Комплексні або координаційні сполуки

7.1. Координаційна хемія як загальний розділ хемії. Три етапи розвитку хемії координаційних сполук. Вчені, які зробили значний внесок у розвиток координаційної хемії. Основні поняття координаційної хемії: комплексна сполука, аддукт, центральна частинка, ліганд, донорний атом, координаційна сфера, координаційне число, дентатність. Чинники, що визначають здатність атомів та йонів виступати в ролі комплексоутворювачів. Розташування типових комплексоутворювачів в Періодичній системі хемічних первнів. Зміна координаційних чисел атомів первнів за групами Періодичної системи.

7.2. Номенклатура та типи координаційних сполук. Сучасна номенклатура. Просторова будова координаційних сполук. Катйонні, аніонні та нейтральні комплекси. Моноядерні та поліядерні сполуки. Сполуки з негативною та нульовою ступенями оксидації. Аквакомплекси. Амінокомплекси. Ацидокомплекси (галогеніди, псевдогалогеніди, нітроти, нітрати, сульфїти, сульфати тощо). Гідроксокомплекси. Способи отримання названих сполук, їх будова та властивості. Сполуки зі зв'язком метал-метал. Циклічні сполуки. Хелатні та внутрішньокмплесні сполуки. Правило циклів Чугаєва. Надкмплесні сполуки. Кластери (на прикладі нижчих галогенідів Молибдену) і поліядерні комплекси (на прикладі карбонілів перехідних первнів). π -кмплесні (на прикладі фероцену, дибензенхрому). Сполуки включення (клатрати). Сполуки з макроциклічними лігандами. Координаційні сполуки з аніоном у ролі центра координації. Сполуки, що містять координований атом Нітрогену або Оксигену. Синтез та дослідження супрамолекулярних координаційних сполук. Використання методів інфрачервоної спектроскопії для встановлення способу координації лігандів.

7.3. Ліганди координаційних сполук: вода, гідроксил, амоніак, амід, імід, органічні аміни, гідроксиламін, гідразин, піридин, карбонові кислоти, кмплесони класу амінополікарбонівих кислот, перхлорат, сульфат, фосфат, нітрат, карбонат, нітрит, роданід, ціанід, галогеніди, фосфіни, гідрогенсульфід, тіоетери, сульфоксиди, дитіокарбамати, карбону (II) оксид, ізонітрили, ненасичені вуглеводні (π -кмплесні). Для кожного ліганду розглядаються: геометрична конфігурація ліганду, донорні властивості, способи координації, стійкість и лабільність кмплесів. Амбідентатні ліганди. Хелатні ліганди.

7.4. Фізико-хемічна характеристика кмплесів у розчині. Хемічні та фізико-хемічні ознаки утворення кмплесів у розчині.

Дисоціація кмплесів. Константа дисоціації та константа утворення. Ступінчастий характер утворення кмплесів. Вплив середовища на реакції кмплесування. Основні функції, що характеризують кмплесування у розчині. Функції Бьєррума, Фронеуса й Ледена. Зв'язок цих функцій між собою та з константами утворення кмплесів. Константа стійкості – найважливіша характеристика кмплесних сполук. Залежність константи стійкості від величини заряду та радіусу центрального йону, його електронної конфігурації (на прикладі гексаамінокобальту (II) і гексаамінокобальту (III), а також гексаціаноферату (II) і гексаціаноферату (III)). Уявлення про кінетично лабільні та інертні кмплесні. Геометрична і оптична ізомерія інертних кмплесів. Взаємний вплив лігандів у координаційній сфері. Ефект транс-впливу Черняєва. Ефект Грінберга.

7.5. Хемічний зв'язок у координаційних сполуках. Розвиток поглядів на природу хемічного зв'язку в координаційних сполуках. Координаційна теорія Альфреда Вернера. Основні і побічні валентности. Успішне передбачення Вернером числа ізомерів октаедричних кмплесів кобальту (III). Електростатична теорія Косселя і Магнуса. Константа екранування.

7.6. Теорія валентних зв'язків. Основні положення теорії. Пояснення просторової будови і магнітних властивостей кмплесів. π -дативний зв'язок. Гібридизація орбіталей центрального атома при утворенні октаедричних, тетраедричних і квадратних кмплесів. Внутрішньорбітальні та зовнішньорбітальні кмплесні.

7.7. Теорія кристалічного поля (ТКП). Застосування теорії. Основні положення. Розщеплення d-орбіталей центрального атома в кристалічному полі октаедричного, тетраедричного і квадратного кмплесів. Низькоспінові і високоспінові кмплесні. Спін-спарені і спін-вільні кмплесні. Енергія розщеплення і енергія спарування. Зміна енергії стабілізації кристалічним полем у ряді перехідних первнів для октаедричних і тетраедричних кмплесів, утворених лігандами сильного і слабого поля. Термодинамічне пояснення стійкості кмплесів. Зв'язок величин розщеплення із забарвленням кмплесних сполук. Використання ТКП для пояснення магнітних властивостей кмплесних сполук. Спектрохемічний ряд лігандів. Використання ТКП для опису будови нормальних і обернених шпінелей. Поняття про ефект Яна-Теллера. Пояснення викривлення октаедричної структури кмплесів. Ряд Ірвінга-Вільямса. Нефелоавсетичний ефект – прямий доказ ковалентного зв'язку в кмплесах.

7.8. Теорія поля лігандів як розвиток теорії кристалічного поля. Енергетичні діаграми для гексаамінокобальту (III) і гексафлуорокобальтату (III). σ - і π -донорно-акцепторні зв'язки. Величина розщеплення в теорії поля лігандів. Незв'язуючі орбіталі. Можливість π -дативної взаємодії d-елект-

тронів центрального атома із вільними (розпушуваними) орбіталами ліганда. Порівняння можливостей методу валентних зв'язків, теорії кристалічного поля і теорії поля лігандів в описі будови комплексних сполук. Діаграми Танабе-Сугано для багатоелектронних систем. Застосування методів інфрачервоної, електронної та радіоспектроскопії для встановлення природи зв'язку в координаційній сфері комплексу.

7.9. Ізомерія координаційних сполук. Геометрична та оптична ізомерія. Координаційна ізомерія. Сольватна (гідратна) ізомерія. Ізомерія зв'язку. Йонізаційна ізомерія. Структурна ізомерія. Інші види ізомерії (конформаційна, лігандна, сумарна).

7.10. Методи синтезу координаційних сполук. Взаємний вплив координованих груп. Закономірність транс-впливу І.І.Черняєва. Цис-вплив. Найпростіші методи виявлення внутрішньої сфери та позасферних йонів у координаційних сполуках. Застосування методу електропровідності для визначення координаційної сфери. Зміна хемічних властивостей лігандів внаслідок входу в внутрішню координаційну сферу комплексу. Темплатний синтез макроциклічних лігандів.

7.11. Реакції координаційних сполук. Класифікація. Кислотно-основні і окисаційно-відновні властивості координаційних сполук. Таутомерні перетворення лігандів. Механізми реакцій комплексних сполук. Реакції заміщення, відщеплення і приєднання ліганда. Внутрішньосферні реакції лігандів. Вплив кількості d-електронів на властивості комплексних сполук.

7.12. Застосування координаційних сполук. Комплексні сполуки в хемічній технології (каталізатори синтезу, барвники). Роль комплексних сполук у Природі (ферменти, хлорофіл, гемоглобін, комплексні сполуки мікропервнів у живленні рослин, ліки та отрути). Використання комплексних сполук у технології, сільському господарстві та медицині (розподіл і очищення сумішей неорганічних сполук, боротьба з хлорозом рослин, протипухлинна дія комплексів Платини та інших первнів). Леткі комплексні сполуки і їх роль в неорганічному синтезі (тонкі плівки, гетероструктури). Застосування комплексних сполук в аналітичній хемії (комплексометричне титрування, маскування, екстракція, гравіметрична аналіза, йонообмінне розділення). Координаційні сполуки в технології рідкісних та кольорових металів.

VIII. Основи хемічної термодинаміки. Термохемія

8.1. Означення термодинаміки. Загальна, технічна та хемічна термодинаміка. Основні завдання хемічної термодинаміки як науки про перетворення енергії під час протікання хемічних реакцій. Основні поняття термодинаміки: термодинамічна система, параметри та функції

термодинамічного стану, температура, внутрішня енергія у формі тепла та термодинамічної роботи. Системи відкриті, закриті та ізольовані. Екстенсивні та інтенсивні властивості системи. Особливості протікання хемічних реакцій в закритих та ізольованих системах. Зміна внутрішньої енергії системи в ході хемічних та фазових перетворень.

8.2. Перше начало термодинаміки: формулювання та математичне вираження. Ентальпія. Співвідношення ентальпії та внутрішньої енергії системи. Стандартний стан. Стандартна ентальпія утворення речовини. Ентальпія згоряння. Стандартна ентальпія хемічної реакції. Зміна ентальпії в ході реакції і напрям протікання реакції. Зміна ентальпії при фазових переходах. Закон Лавуазьє-Лапласа.

8.3. Тепловий ефект реакції та його експериментальне визначення. Термохемія. Термохемічні рівняння. Закон Гесса та його практичне використання. Наслідки із закону Гесса. Типи процесів і стандартні термохемічні величини. Залежність теплового ефекту від температури. Термохемічні цикли. Теплоємність. Температурна залежність теплоємності і ентальпії. Рівняння Кірхгофа. Енергія хемічного зв'язку. Поняття про використання хемічних і фазових перетворень у неорганічних системах для регенерації, зберігання і транспортування енергії. Воднева енергетика.

8.4. Друге начало термодинаміки. Напрямок процесів. Самочинні процеси. Термодинамічні оборотні (квазістатичні) і необоротні процеси. Поняття про ентропію. Квантово-механічна природа ентропії. Рівняння Больцмана. Стандартна ентропія речовини. Вплив температури на величину ентропії. Стандартна зміна ентропії системи під час фазових перетворень та протікання хемічних реакцій. Передбачення знаку зміни ентропії в хемічних реакціях. Визначення абсолютної і стандартної ентропії речовини. Хемічна спорідненість.

8.5. Об'єднання першого і другого начал термодинаміки. Ізобарно-ізотермний потенціал Гіббса і ізохорно-ізотермний потенціал Гельмгольца як основні критерії визначення напрямку самочинних процесів і рівноваги в неізольованих системах, міра хемічної спорідненості. Співвідношення між потенціалом Гіббса, ентальпією та ентропією системи. Стандартний потенціал Гіббса утворення речовини. Вплив температури на величину потенціала Гіббса. Діаграми Еллінгема. Оцінка напрямку і повноти протікання реакції за величиною та знаком зміни потенціала Гіббса. Стандартний ізобарно-ізотермний потенціал і напрямок хемічних процесів. Роль ентальпійного та ентропійного чинників і температури в оцінці можливості протікання реакцій за різних умов. Термодинамічний аналіз хемічної реакції. Хемічний потенціал, залежність хемічного потенціалу від концентрації, тиску реагентів. Термодинамічна

та фактична можливість протікання хемічної реакції. Чинники, що утруднюють реальне протікання реакції у заданому напрямку: кінетична загальмованість, надання переваги іншій реакції. Умова хемічної рівноваги, константа рівноваги. Ізотерма хемічної реакції. Використання значень стандартної ентальпії та ентропії для розрахунку констант рівноваги хемічних реакцій. Фазові рівноваги, число ступенів вільностей фаз, правило фаз Гіббса. Фазові діаграми одно- і двокомпонентних систем. Фазові діаграми H_2O та S .

8.6. Третє начало термодинаміки. Теплова теорема Нернста. Недосяжність абсолютного нуля температур. Поняття про нерівновагову термодинаміку (термодинаміку нерівновагових процесів).

IX. Хемічна кінетика та каталіз

9.1. Хемічна кінетика як предмет. Швидкість хемічної реакції. Чинники, що визначають швидкість хемічної реакції: концентрація реагуючих речовин, тиск, температура, наявність каталізатора, взаємна орієнтація молекул у момент зіткнення. Закон дії мас Гульдберга-Ваге, його застосування для гомогенних і гетерогенних процесів. Молекулярність та порядок реакцій. Лімітуюча стадія реакції. Константа швидкості хемічної реакції. Кінетичні криві для вихідних речовин і продуктів реакції. Методи визначення порядку реакції і константи швидкості.

9.2. Вплив температури на швидкість хемічної реакції. Температурний коефіцієнт швидкості. Наближене правило Вант-Гоффа. Енергія активації, її фізичний смисл, методи визначення енергії активації із експериментальних даних. Чинники, що визначають величину енергії активації. Енергія активації і швидкість хемічної реакції. Рівняння Арреніуса. Перехідний стан чи активований комплекс. Енергія активації і тепловий ефект реакції. Реакції з нульовою енергією активації. Енергія активації вільна та ефективна.

9.3. Вплив каталізаторів на швидкість хемічної реакції. Гомогенні і гетерогенні каталітичні реакції. Міцелярний каталіз. Вплив каталізаторів на константу швидкості і енергію активації реакції. Істинна та ефективна енергія активації каталітичних реакцій. Проміжні стадії в гомогенних і гетерогенних каталітичних реакціях. Механізм каталізу. Селективність каталізаторів. Промотори. Каталітичні отрути. Інгібітори. Основні положення теорії каталізу. Активні центри на поверхні каталізаторів. Адсорбція фізична та хемічна (хемосорбція), десорбція. Кількісний опис адсорбції. Ізотерми Ленгмюра. Ферментативний каталіз. Компліментарність фермента і субстрата. Активні центри ферментів. Рівняння Міхаеліса-Ментен.

9.4. Оборотні і необоротні хемічні реакції. Хемічна рівновага. Залежність положення рівноваги від температури, концентрації та тиску.

Константа хемічної рівноваги і чинники, які визначають її величину. Співвідношення величини зміни енергії Гіббса і константи рівноваги хемічної реакції. Зсув хемічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє-Брауна. Особливості рівноваги в гетерогенних системах.

9.5. Реакційна здатність хемічних речовин. Термодинамічно стійкі і нестійкі речовини. Отримання термодинамічно нестійких речовин. Термодинамічна стійкість речовин і їх реакційна здатність. Залежність реакційної здатності від кінетичних факторів.

9.6. Механізм хемічних реакцій. Багатостадійні реакції і закон дії мас. Складні реакції – паралельні, послідовні, спряжені, ланцюгові, реакції твердофазного горіння. Поняття про хемічні періодичні (коливальні) реакції. Макроскопічна і квантова когерентність. Реакція Белоусова-Жаботинського. Кільця Лізеганга. Роль періодичних процесів у біологічних системах. Автокаталітичні системи. Автокаталіз. Поняття про хемічні перетворення в незвичайних умовах: плазмохемія, звуко- і механохемія, кріохемія, лазерна хемія. Інші методи активації молекул. Радіаційно-хемічні реакції. Поняття про фотохемічні реакції. Основні закони фотохемії (Гротгуса-Депера, Айнштайна-Штарка). Фотохемічні реакції в Природі. Фотосинтез.

X. Розчини та реакції у водних розчинах

10.1. Дисперсні системи. Дисперсна система, дисперсна фаза, дисперсійне середовище. Класифікація дисперсних систем: зависі, колоїдні розчини, істинні розчини. Типи дисперсних систем. Грубодисперсні системи. Суспензії. Емульсії. Колоїдні розчини, їх класифікація (макромолекулярні, міцелярні та суспензійні колоїди). Ліофобні та ліофільні колоїди. Методи добування колоїдних розчинів: дисперсійні, конденсаційні. Будова міцели. Міжфазовий та електрокінетичний потенціали. Коагуляція. Седиментація і пептизація. Золі та гелі. Роль колоїдних розчинів в науці і практиці. Колоїди у Природі. Аерозолі, дими, тумани.

10.2. Розчини. Класифікація розчинів за агрегатним станом їх компонентів: газові, рідкі, тверді розчини. Розчинення як фізико-хемічний процес. Теорії розчинів. Поняття "розчинник" і "розчинена речовина". Зміна ентальпії та ентропії під час розчинення речовин. Охолоджуючі суміші.

10.3. Властивості рідін як розчинників. Протонні та апротонні розчинники. Діелектрична проникність розчинів. Самойонізація розчинників. Константа автопротолізу. Структурованість розчинника. Активність розчинника. Коефіцієнт активності. Фізична та хемічна сольватація. Особливі властивості води як розчинника: йонізуюча дія води, самойонізація води, реакції взаємодії з розчиною речовиною. Причини, що

обумовлюють ці властивості. Гідрати. Кристало-гідрати. Неводні розчини. Рідкі амоніак, гідроген-флуорид і сульфур (IV) оксид як неводні розчинники. Органічні розчинники. Можливість дисоціації речовин у неводних розчинах.

10.4. Розчинність речовин. Коефіцієнт розчинності. Вплив природи розчиненої речовини і розчинника, температури і тиску на розчинність речовин. Розчини насичені, ненасичені, пересичені, концентровані і розбавлені. Розчинність твердих речовин. Криві розчинності. Розчинність рідин. Критична температура розчинення. Закон розподілу. Екстракція. Розчинність газів. Залежність розчинності газів від температури та тиску. Закон Генрі. Розчинність суміші газів. Закон Дальтона. Азеотропні суміші. Гранично розбавлені розчини.

10.5. Способи вираження кількісного складу розчинів: масова частка розчиненої речовини, молярна частка розчиненої речовини, молярна концентрація речовини, молярна концентрація еквівалентів речовини (нормальність), титр, молярність. Способи вираження складу розчинів, прийняті у фармацевтичній практиці.

10.6. Колігативні властивості розчинів неелектролітів, їх термодинамічне обґрунтування. Фазові рівноваги. Діаграма стану води та правило фаз Гіббса. Поняття про ідеальні розчини. Розведені розчини неелектролітів. Тиск пари розчинів. Температури замерзання та кипіння розчинів. Закон Рауля. Причини відхилень від закону Рауля. Діаграма стану розчину. Кріоскопічна та ебуліоскопічна сталі. Кріоскопія та ебуліоскопія. Осмос. Осмотичний тиск. Закон осмотичного тиску. Рівняння Вант-Гоффа. Осмос у Природі. Ґрунтовий розчин. Ґрунтові та підземні води. Ізотонічні, гіпертонічні та гіпотонічні розчини. Визначення молекулярних мас розчинених речовин. Зворотній осмос.

10.7. Властивості розчинів електролітів. Непідпорядкованість розчинів електролітів законам Рауля і Вант-Гоффа. Ізотонічний коефіцієнт. Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса та її розвиток І.А.Каблуковим. Електроліти і неелектроліти. Чинники, що визначають схильність речовин до електролітичної дисоціації: міра йонності зв'язків, енергія зв'язків, здатність до поляризації молекул розчиненої речовини, полярність молекул розчинника, взаємодія між молекулами розчинника і частинками розчиненої речовини. Механізм дисоціації. Сольватація (гідратація) йонів у розчині (фізична та хемічна). Дисоціація солей. Сильні і слабкі електроліти. Константа і ступінь дисоціації електролітів. Чинники, що впливають на їх величини: природа електроліту, природа розчинника, температура, концентрація розчину, вплив однойменних йонів. Методи визначення ступеня електролітичної дисоціації. Сучасні погляди на процеси електролітичної дисоціації. Закон розбавлення Оствальда. Ступін-

частий характер дисоціації. Істинна і уявна дисоціація в розчинах сильних електролітів. Йонна атмосфера. Йонні асоціації. Основні положення теорії Дебая-Гюккеля, межі її застосування. Середній йонний коефіцієнт активності електроліту, характер його залежності від концентрації і валентного типу електроліту (заряду йонів), йонної сили розчину. Оцінка коефіцієнтів активності окремих йонів у розбавлених розчинах. Електропровідність розчинів. Закон Кольрауша.

10.8. Автопротоліз води: реакція переносу протону між молекулами H_2O (донор \leftrightarrow акцептор). Константа дисоціації води. Йонний добуток. Вплив температури на дисоціацію води. Водневий показник середовища (рН). Гідроксильний показник середовища (рОН). Методи вимірювання рН. Кислотно-основні індикатори. Поняття про буферні розчини. Зона буферної дії. Розрахунок рН в буферних розчинах. Буферні розчини у Природі та медицині.

10.9. Важкорозчинні електроліти. Рівновага між осадом і насиченим розчином. Добуток розчинності і розчинність речовин. Вплив однойменних йонів на розчинність речовин. Переведення важкорозчинних осадів в розчинний стан у результаті утворення комплексної сполуки; малодисоційованої розчинної у воді речовини; окиснення осаду. Вплив рН розчину на утворення важкорозчинної речовини. Умови осадження та розчинення осаду електроліту.

10.10. Обмінні реакції між йонами у водних розчинах. Загальні умови їх протікання до кінця (утворення малодисоційованої сполуки, утворення малорозчинної сполуки, утворення газової сполуки). Повні та скорочені йонні рівняння.

10.11. Гідроліз солей. Гідроліз солей за катіоном і за аніоном. Молекулярні і йонні рівняння гідролізу. Ступінчастий гідроліз багатозарядних йонів. Полімеризація і поліконденсація продуктів гідролізу багатозарядних йонів. Умови протікання реакцій гідролізу до кінця. Гідроліз кислих солей. Гідроліз важкорозчинних солей. Спільний гідроліз солей. Ступінь гідролізу. Вплив концентрації розчину, температури, рН середовища на ступінь гідролізу. Константа рівноваги реакції гідролізу. Термодинамічні характеристики процесу гідролізу (зміна потенціалу Гіббса, ентальпії та ентропії). Умови пригнічення гідролізу. Загальні принципи отримання солей, які легко гідролізують, їх очищення і сушіння.

10.12. Значення розчинів в природі і життєдіяльності людини. Екологічний моніторинг водного басейну і проблема очищення стічних вод.

XI. Сучасна теорія окисаційно-відновних процесів

11.1. Окисаційно-відновні реакції (ОВР). Валентність і ступінь окисації. Правила визначення ступеня окисації. Залежність окисаційно-

відновних функцій атомів первнів від їх розташування в Періодичній системі. Оксидційно-відновні властивості йонів. Відновники та оксидники. Електронні рівняння процесів оксидції та відновлення. Найголовніші сполуки в оксидційно-відновних реакціях у лабораторіях та в промисловості. Оксидційно-відновна двоїстість.

11.2. Відновники. Означення відновника. Група відновників: нейтральні атоми; негативно заряджені йони металів; позитивно заряджені йони металів у нижчому ступені оксидції; складні йони і молекули, що містять атоми в проміжному валентному стані. Відновлення за механізмами: приєднання електрона до молекулярної частинки; зниження ступеня оксидції первня в молекулі; приєднання водню сполукою, що супроводжується зменшенням кількості кратних зв'язків у молекулі; зменшення кількості гетероатомів у молекулі, заміна їх на атоми Гідрогену, Карбону або інші, менш електронегативні гетероатоми. Види відновлення: електролітичне; за Берчем; за Бешаном; за Буво-Бланом; за Мерсвайном-Понидорфом-Верлесом тощо.

11.3. Група оксидників: нейтральні атоми; позитивно заряджені йони металів; складні йони і молекули, що містять атоми металів у стані найвищого ступеня оксидції; складні йони і молекули, що містять атоми неметалів у позитивному ступені оксидції.

11.4. Класифікація оксидційно-відновних реакцій. Реакції міжмолекулярної оксидції-відновлення, що проходять із зміною ступеня оксидції атомів у різних молекулах. Реакції диспропорціонування, в яких молекули чи йони однієї і тієї ж речовини реагують одна з одною як відновник і оксидник. Реакції конмутації, в яких взаємодіють оксидник та відновник, що містять один і той самий первень з різними ступенями оксидції. Реакції внутрішньомолекулярної оксидції-відновлення. Оксидційно-відновні реакції в розчинах, в газовому стані, за участю твердих речовин. Реакції оксидційно-відновного сполучення. Реакції оксидційно-відновного розкладу. Реакції оксидційно-відновного заміщення. Реакції оксидційно-відновної взаємодії, що проходять в присутності лугів. Реакції оксидційно-відновної взаємодії, що проходять в присутності кислот. Реакції оксидційно-відновної взаємодії, в яких бере участь вода. Реакції оксидційно-відновної взаємодії, в яких змінюється зарядність декількох первнів. Автооксидція (оксидція речовини внаслідок радикальної реакції з киснем). Оксидційно-відновні реакції з участю органічних речовин.

11.5. Методи складання оксидційно-відновних реакцій: за формальним принципом (електронний баланс) та за принципом йонно-електронних напіврівнянь. Урівнювання ОВР у розтопах оксигенвмісних солей (оксидційне і відновне стоплення). Складання рівнянь реакцій горіння. Механізм оксидційно-відновних проце-

сів. Чинники, які визначають напрям і глибину протікання оксидційно-відновних процесів: природа реагуючих речовин, концентрація реагентів, значення відновних потенціалів оксидників і відновників, характер середовища, активність всіх речовин, температура розчину, утворення малорозчинних речовин, утворення комплексних сполук, осадоутворення, природа розчинників. Роль кінетичного фактора в протіканні ОВР. Термодинамічна стійкість речовин у кислих та лужних водних розчинах. Діаграми Латимера. Константа хемічної рівноваги оксидційно-відновної реакції.

11.6. Значення оксидційно-відновних процесів у Природі і життєдіяльності людини.

XII. Основи електрохемії

12.1. Історія розвитку електрохемічної науки. Означення електрохемії. Поняття про електрохемічний ланцюг, хемічні джерела струму і електролізер. Структура сучасної електрохемії. Роль українських вчених в розвитку електрохемії.

12.2. Електрохемічні процеси. Рівновага на межі поділу фаз метал-розчин. Подвійний електричний шар. Електродні потенціали металів. Вплив концентрації, температури, характеру середовища і комплексоутворення на потенціали. Рівняння Нернста. Залежність електродного потенціалу від рН середовища. Діаграми Пурбе (діаграми $E - pH$). Побудова і застосування. Стандартний водневий електрод та інші електроди порівняння. Електрохемічний ряд напруг металів. Положення металів у ряді напруг і можливість їх взаємодії з водою; водними розчинами кислот і лугів; солями інших металів. Активність металів у залежності від їх положення у ряді напруг і в Періодичній системі. Класифікація електродів. Діаграми Латимера (потенціальні діаграми). Діаграми Фроста, побудова і аналіза. Вплив комплексоутворення і утворення малорозчинних сполук на відновні потенціали.

12.3. Хемічні джерела електричної енергії. Гальванічні елементи. Принцип дії гальванічного елемента Якобі-Даніеля. Електрорушійна сила гальванічних елементів. Сучасні види гальванічних елементів. Термодинаміка оксидційно-відновних реакцій, які протікають у гальванічних елементах. Концентраційні елементи. Сухі елементи. Паливні елементи. Акумулятори. Принцип дії кислотних і лужних акумуляторів. Свинцевий акумулятор. Заряджання і розряджання акумулятора. Кадмій-нікелеві акумулятори та їх аналоги. Літєві джерела струму.

12.4. Електроліз. Електричний струм як сильний окислюючий і відновлюючий агент. Типи електролізу (електроліз з розчинним та нерозчинним анодами). Схеми процесів на електродах (інертних і активних) при електролізі розтопів і водних розчинів. Послідовність розрядження йонів та молекул води. Виділення на катоді

водню, металів. Оксидація на аноді простих і складних аніонів. Радикал ОН як оксидник. Оксидація матеріалу анода. Напруга розкладу електролітів. Поляризація електродів (концентраційна, хемічна, електрохемічна). Перенапруга. Закони Фарадея (закони електролізу). Стала Фарадея. Електрохемічний еквівалент.

12.5. Практичне застосування електролізу. Одержання і очистка металів. Гальваностегія і гальванопластика. Анодне кольорове оксидування. Перспективні електрохемічні технології матеріалів електронної техніки і електрохромних матеріалів. Електрохемічна нанотехнологія. Принципи електросинтезу неорганічних речовин на прикладах отримання і очищення металів, отримання вільних галогенів, гідроген пероксиду, перманганатів, гідроксиламіну. Використання електрохемічних методів для отримання і очищення лікарських речовин, очищення продуктів харчування. Екологія і проблеми перетворення енергії.

XIII. Корозія металів і способи захисту від корозії

13.1. Корозія металів як електрохемічний процес їх руйнування. Види корозії (суцільна, місцева, селективна). Хемічна і електрохемічна корозія металів. Негативні наслідки корозії. Розпорошення руд металів як негативний процес втрати родовищ руд металів. Встановлення причин та механізму корозії як перший крок до розробки способів захисту від неї. Швидкість корозії та чинники, які впливають на неї. Корозія в природних умовах. Атмосферна корозія (суха, волога, мокра). Схема корозійного руйнування залізної пластини під краплею води. Підземна корозія. Корозія під дією блукаючих струмів (електрокорозія). Корозія в морській воді.

13.2. Хемічна корозія. Хемічна корозія в розчинах-неелектролітах. Хемічна газова корозія. Корозія заліза, чавуну та криць в атмосфері O_2 , CO_2 , H_2O . Корозія під дією продуктів згоряння палива (CO_2 , H_2O , CO). Корозія в атмосфері хлору і гідрогенхлориду. Термодинаміка та кінетика газової корозії. Оксидні плівки. Йонно-електронний механізм утворення і росту оксидної плівки. Корозія з кисневою та водневою деполяризацією. Типи корозійних гальванічних елементів (макро- і мікрогальванічні).

13.3. Електрохемічна корозія: причини та механізм виникнення. Види електрохемічної корозії (контактна, атмосферна, щілиста, фреттинг-корозія, корозійна кавітація, біокорозія та ін.). Корозійне руйнування евтектичного ступу. Термодинаміка та кінетика електрохемічної корозії. Вплив різних факторів на швидкість електрохемічної корозії: зміна температури, рН середовища, тиск, швидкість руху електроліту, склад електролітного середовища.

13.4. Способи захисту металів від корозії. Захисні покриття: неметалічні та металічні. Неметалічні покриття: органічні (оливи, мастила, лаки, фарби, смоли, бітуми, полімерні покриття) та неорганічні покриття (покриття силікатними матеріалами, керамічне футерування, емальювання, цементні покриття, хемічні покриття). Хемічні покриття – покриття із стійких плівок (оксидування, фосфатування, азотування (нітридні плівки), цементування (карбідні плівки), хроматування). Термообробка як штучне створення захисних плівок. Механізм росту оксидних і сольових плівок; структура, стехіометрія і провідність плівок, які утворюються при анодній поляризації. Металічні покриття. Гальваностегія та гальванопластика. Анодні і катодні металічні покриття. Класифікація металічних покриттів за способом нанесення: гальванічні, хемічні, металотермічні (дифузійні), металізаційні. Електрохемічні методи захисту (катодний та анодний протекторний захист). Захист металів шляхом зміни властивостей агресивного середовища (деаерація електроліту, додавання інгібіторів). Анодні, катодні інгібітори та інгібітори змішаної дії. Легування металевих матеріалів. Запобігання корозії під час проектування.

XIV. Загальні властивості металів

14.1. Загальна характеристика металів. Особливості будови атомів первнів з металічним характером. Розташування цих первнів у Періодичній системі. Три основні типи кристалічних ґраток металів: об'ємноцентрована, гранецентрована, базоцентрована. Кристалічні структури металів. Політипія. Поліморфізм металів. Атомні радіуси металів. Модель, що пояснює виникнення металічного зв'язку (на прикладах кристалів графіту, літію, берилію). Металографічні методи дослідження. Класифікація первнів-металів з точки зору їх металічної будови. Перехідні первні (означення, особливості властивостей). Сполуки перехідних первнів із зв'язком метал-метал (клас-тери). Ряд напруги металів і його термодинамічне обґрунтування. Діагональна схожість первнів.

14.2. Розповсюдження і знаходження металів у Природі. Геохемічні "зірки" Ферсмана. Метали життя.

14.3. Промислові методи отримання металів з руд. Відновлення як загальний принцип отримання металів. Відновники, які використовуються у цих процесах. Пірометалургія. Металотермія. Алюмотермія. Гідрометалургія. Способи збагачення руд (флотаційний, гравітаційний, магнітний). Витягання металів з руд розчинами кислот, лугів, карбонатів лужних металів, амоніяку, ціянідів. Витіснення металів з їх сполук у розчинах. Електроліз у водних розчинах (гідроелектрометалургія) та у розтопах (піроелектрометалургія). Метод термічної дисоціації сполук металів

(карбонілів, галогенідів, азидів, оксидів). Отримання металів високої чистоти.

14.4. Фізичні властивості металів. Температура топлення. Оптичні властивості (металевий блиск, непрозорість). Механічні властивості (пластичність, густина, твердість). Теплові властивості (теплопровідність, питома теплоємність). Електромагнітні властивості (електрична провідність, магнітна сприйнятливість). Діамагнітні, парамагнітні та феромагнітні метали.

14.5. Хемічні властивості металів. Відношення до кисню повітря, галогенів, сірки, водню, азоту. Взаємодія з водою. Ряд активності металів, реакції металів з кислотами та лугами. Дія на метали кислот-неоксидників та кислот-оксидників. Взаємодія з солями інших металів. Амальгами. Утворення металами комплексних сполук.

14.6. Стопи металів і методи їх вивчення. Діаграми стану. Фаза. Компонент. Число ступенів вільностей. Правило фаз. Приклади застосування правила фаз. Фізико-хемічна аналіза. Принципи безперервності та відповідності (за М.С.Курнаковим). Криві охолодження. Типи діаграм топлення. Системи, які не утворюють хемічних сполук (з простою евтектикою, тверді розчини з обмеженою і необмеженою взаємною розчинністю). Системи з утворенням хемічних сполук. Інтерметалічні сполуки. Тверді розчини вкорінення. Тверді розчини заміщення.

14.7. Застосування металів. Метали як основа індустрії металургії.

XV. Супрамолекулярна хемія

Найважливіші концепції та проблеми супрамолекулярної хемії. Супрамолекулярні неорганічні сполуки. Кристалічна інженерія як галузь супрамолекулярної хемії. Передбачення кристалічної структури на молекулярному рівні. Поняття синтон, тектон, їх вибір і вплив на будову сполук. Дизайн кристалічної структури з мікропористою будовою. Використання супрамолекулярних сполук.

XVI. Нанохемія та наноматеріяли

16.1. Означення наноматеріялів. Термін «нано». Критерії визначення наноматеріялів: критичний розмір та функціональні властивості. Основні класи нанорозмірних систем. Ультратонкі плівки: змочуючі, пінні, емульсійні; кристалічні плівки, аморфні і квазіаморфні плівки, шари Ленгмюра-Блоджет. Надгратки. Колоїдні системи: суспензії, емульсії, золі, піни, міцелярні розчини, гелі, мікроемульсії. Тверді нанокристалічні матеріяли. Поліядерні комплекси металів. Кластери. Фулерени і нанотрубки. Багатокомпонентні оксиди.

16.2. Класифікація наноматеріялів. 0D-структури. Нанокристали та нанокластери. 1D-

структури. Нанотрубки та нанонитки. Карбонові нанотрубки, будова, методи отримання і розділення. Нанотрубки на основі молібден сульфїду. Нанонитки на основі металів і стопів. Нанонитки, які складаються з двох та більше металів. Способи з'єднання нанониток у більш складні структури. 2D-структури. Тонкі плівки. Самозбірні моношари, нанолїтографія на моношарах, наноматеріяли для мембран, темплатний синтез наноструктурованих плївок на основі силїцій діоксиду, електрохемічні підходи до отримання нанокристалічних покриттів.

16.3. Методи синтезу наноматеріялів. Механохемічні методи, детонаційний синтез та електровибух. Методи конденсації з газової фази (CVD, плазмова дуга, контрольоване горіння). Хемічні методи синтезу (золь-гель синтез, рідкофазний синтез). Синтез у колоїдних міцелах. Нанореактори на основі триоктилфосфіноксиду (ТОФО). Темплатний синтез наноматеріялів і наноструктур. Підходи, основані на принципі самозбирання. Наноструктури «ядро в оболонці», нанопропеллери CdSe. Термічні методи отримання керамік. Молекулярно-променева епітаксія. Газофазна епітаксія з металорганічних сполук. Метод молекулярного нашарування та атомношарова епітаксія. Приклади реакцій.

16.4. Методи дослідження наноматеріялів. Спектральні методи (спектри поглинання та люмінісценції). Спектроскопія комбінаційного розсіювання. Магнітні методи. SQUID-магнетометрія. Метод ЯМР. Мессбауерівська спектроскопія. Методи атомно-силової та скануючої тунельної мікроскопії. Просвічуюча електронна мікроскопія високого граничного розділення.

16.5. Застосування наноматеріялів. Селективне модифікування фрагментів макромолекул. Молекулярний дизайн у спеціальному хемічному та електрохемічному синтезі. Комбіновані технології. Наносенсиори. Нано- і молекулярна електроніка. Фотоніка. Пристрої на квантових точках: лазери, світлодіоди. Електронні механічні системи (MEMS). Нейронні сітки. Наномедицина. Біологічні наноматеріяли. Приклади біологічних наноструктур, які зустрічаються в живих організмах. Молекулярні мотори. Використання неорганічних наноматеріялів для діагностики, лікування та доставки лікарських препаратів. Каталітичні системи. Наноструктури в техніці. Наноелектроніка. Запис та зберігання інформації. Ультратонкоплівкові електрохромні системи. Піко- та фемтохемія. Перспектива отримання піко- та фемтоматеріялів.

XVII. Сучасні методи синтезу неорганічних речовин

17.1. Прямий синтез сполук з простих речовин. Реакції в газовій фазі, водних і неводних розчинах, розтопах. Метод хемічного осадження з газової фази, використання надкритичного стану.

Золь-гель метод. Гідротермальний синтез. Твердофазний синтез і його особливості; використання механохімічної активації. Застосування вакууму і високих тисків у синтезі. Синтез під час ультразвукової дії. Кріохімічний неорганічний синтез.

17.2. Металотермія і саморозповсюджувальний високотемпературний синтез (СВС). Синтез боридів, карбідів, силіцидів. Закономірності СВС складних оксидів.

17.3. Плазмовий синтез. Плазмохімічний синтез NO, диціану, фосфор нітриду. Синтез стабільних і метастабільних форм простих та складних оксидів (ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, феритів, цирконатів, титанатів). Синтез нітридів, карбідів, карбонітриду, оксинітридів, боридів. Синтез метастабільного алмазовуглецю.

17.4. Синтез із застосуванням фото-, радіаційного і лазерного впливів. Частотна шкала електромагнітного випромінювання. Типи твердофазних перетворень під дією радіації: аморфізація, кристалізація, фазові переходи. Закономірності радіолізу неорганічних сполук. Проблеми фотокаталітичного, фотоелектрохімічного, радіаційно-хімічного способів отримання водню. Фотосинтез комплексних сполук.

XVIII. Методи дослідження неорганічних сполук

18.1. Хімічна аналіза. Реакційна здатність.

18.2. Дифракційні методи дослідження. Дифракція X-променів. Нейтронографія. Електронографія.

18.3. Спектральні методи дослідження: електронні спектри у видимій і УФ-ділянці. Коливальна спектроскопія (інфрачервона спектроскопія, спектроскопія комбінаційного розсіювання). Резонансна спектроскопія (електронний парамагнітний резонанс, ядерний магнітний резонанс, ядерний квадрупольний резонанс). EXAFS-спектроскопія. Спектроскопія циркулярного дихроїзму. Електронна спектроскопія (ультрафіолетова спектроскопія у видимій ділянці, фотоелектронна спектроскопія, X-промінева електронна спектроскопія, оже-спектроскопія тощо).

18.4. Дослідження електропровідності і магнітної сприйнятливості. Дослідження дипольних моментів. Імпеданс-спектроскопія.

18.5. Мікроскопія. Оптична мікроскопія. Електронна мікроскопія. Атомно-силова мікроскопія. Скануюча тунельна мікроскопія. Скануюча зондова мікроскопія. Локальна X-промінева спектральна аналіза.

18.6. Термодинамічні методи дослідження. Калориметрія, тензометрія, мас-спектроскопія. Диференціальна термічна аналіза. Диференціальна термогравіметрія. Їх інформативність.

XIX. Токсичні та небезпечні неорганічні речовини

19.1. Токсичні речовини. Форми їх дії на людину. Шляхи проникнення в організм. Гранично допустимі концентрації. Особливо токсичні неорганічні речовини. Речовини, що викликають хронічне отруєння.

19.2. Вогнебезпечні речовини. Займисті та горючі речовини та речовини, які підтримують горіння. Самозаймисті на повітрі речовини.

19.3. Вибухонебезпечні речовини і суміші. Чинники, що забезпечують вибухоздатність речовин і сумішей. Потенційно вибухонебезпечні речовини.

19.4. Речовини, що викликають опіки. Неорганічні речовини, що викликають опіки шкірного покриву і слизових оболонок. Розсоли, що викликають утворення виразок.

19.5. Радіоактивні речовини. Ураження, які викликаються радіоактивними речовинами.

XX. Хімія високих енергій. Радіохімія

20.1. Предмет радіохімії.

Радіохімія, як область науки, що вивчає хімію радіонуклідів і радіоактивних речовин, їх фізико-хімічні властивості, ядерні перетворення та супутні їм хімічні процеси. Розділи радіохімії: загальна радіохімія, хімія радіоактивних первнів, хімія ядерних перетворень, прикладна радіохімія. Завдання радіохімії.

Радіонукліди та радіоактивні речовини як об'єкти радіохімії. Характерні особливості об'єктів радіохімії та пов'язана із цим специфіка радіохімічних методів.

20.2. Спектр електромагнітного випромінювання.

Ділянки електромагнітного випромінювання: радіохвильове, мікрохвильове, інфрачервоне, видиме, ультрафіолетове, X-променеве, гамма, жорстке, космічне. Довжина та частота електромагнітних хвиль, універсальна стала Планка, швидкість світла в абсолютному вакуумі. Співвідношення енергії кванта випромінювання та енергії хімічного зв'язку в молекулі. Умови розриву хімічного зв'язку при поглинанні енергії. Поділ діапазону радіохвиль на піддіапазони.

20.3. Загальні положення хімії високих енергій.

Фотохімічні та радіаційно-хімічні реакції. Інтенсивність потоку випромінювання та поглинання. Рівняння інтенсивності потоку поглинання Бугера-Ламберта-Бера. Форма рівнянь у разі поглинання випромінювання газовим або рідким середовищами.

Кількість випромінювання, що поглинається речовиною. Залежність швидкості фотохімічних та радіаційно-хімічних процесів від інтенсивності потоку випромінювання, що поглинається. Рівняння повного та неповного поглинання. Первинні та вторинні процеси поглинання. Наслідки первинного процесу поглинання випромінювання речовиною: перехід молекули у збуджений стан, розкладання молекули на нейтральні молекули, розкладання молекул на йони.

Наслідки вторинного процесу поглинання випромінювання речовиною: флуоресценція, обмін енергії під час ефективного стикання частинок.

Закон еквівалентності енергій А.Айнштейна. Розмірність кількості квантів випромінювання та поглинання речовиною – Айнштейн. Квантовий вихід та його межі.

Основні одиниці радіоактивності: Кюрі, Резерфорд, Беккерель, Рентген.

20.4. Фотохімічні процеси.

Передавання енергії для активації взаємодіючих молекул у формі тепла (темнові хімічні реакції) або квантів електромагнітного випромінювання (фотохімічні реакції в ділянці видимого спектра). Закон Гротгуса для фотохімічних реакцій.

Напрямки взаємодії світла з речовиною:

- 1) збудження молекул;
- 2) йонізація за рахунок відриву електронів;
- 3) дисоціація молекул з утворенням вільних роднів або йонів;
- 4) закон фотохімічної еквівалентності Айнштейна між кількостями енергії, що поглинута молекулами речовини, та молекули, які при цьому будуть піддані фотохімічній реакції.

Квантовий вихід фотохімічної реакції. Класифікація фотохімічних реакцій в умовах $p, T = \text{const}$ за потенціалом Гіббса:

- 1) самочинні процеси, що відбуваються за зменшенням ізобарно-ізотермного потенціалу Гіббса.
- 2) несамочинні процеси (вимагають витрат енергії), що відбуваються за збільшенням ізобарно-ізотермного потенціалу.

Приклади фотохімічних реакцій:

- 1) групи – ланцюгові реакції;
- 2) групи – фотосинтез.

Стадії фотосинтезу:

- а) світлова (поглинання фотонів);
- б) темнова (хімічні перетворення за відсутністю світла).

Механізм процесу фотосинтезу.

Види фотохімічних процесів:

- 1) реакція фотолізу під час дії енергії видимого та ультрафіолетового опромінення речовини (приклади реакцій фотолізу);
- 2) реакція приєднання. Механізм і приклад такої реакції;
- 3) реакція ізомеризації. Механізм і приклад такої реакції.

20.5. Процеси під час лазерного опромінення речовин.

Вплив лазерного випромінювання на речовини, що пов'язаний з моноенергетичними квантами. Приклади та механізм фотохімічних реакцій під час дії лазерного випромінювання. Метод очищення речовини моноенергетичними квантами. Вибірковість дії лазерного випромінювання на речовину. Розділення ізотопів за допомогою лазерного випромінювання.

Вплив лазерного випромінювання на речовину, що пов'язаний з високою інтенсивністю лазерного випромінювання.

Багатофотонне поглинання речовиною квантів поза законом Айнштейна. Швидкість фотохімічного процесу під час високої інтенсивності лазерного випромінювання та глибинний розрив хімічних зв'язків.

Високий тиск світлового потоку, що перевищує на 16 порядків тиск світлового потоку. Можливість перетворення графіту в алмаз під дією лазерного випромінювання.

20.6. Атомне ядро. Радіоактивний розпад та перетворення ядер.

Атомні ядра. Протонно-нейтронна, крапельна та оболонкова моделі ядра. Особливості ядерних сил. Ядерні частинки. Заряд і маса ядра. Масове число. Розміри та густина ядра. Енергія зв'язку ядра. Дефект маси. Фоторозпад. Поведінка ядер в магнітному полі. Нукліди та їх класифікація (ізотопи, ізобари, ізотони). Стабільність ядер. Магічні числа.

Радіоактивність. Перші дослідження радіоактивності. Основні типи радіоактивних перетворень (альфа-, позитронний і електронний розпад, захват орбітальних електронів, спонтанний поділ важких ядер) та їх характеристика. Причини існування різних видів радіоактивного розпаду ядер. Правила зсуву. Побудова схем радіоактивного розпаду. Утворення збуджених ядер і шляхи зняття збудження. Внутрішня конверсія, ефект Оже. Явище радіоактивної віддачі.

Основний закон радіоактивного розпаду. Статистичний характер розпаду. Стала розпаду. Період піврозпаду та середній час життя радіонуклідів. Накопичення продуктів розпаду. Послідовні радіоактивні перетворення, поняття про стаціонарний стан. Радіоактивна рівновага: вікова та динамічна. Природна радіоактивність. Радіоактивні ряди.

Ядерні реакції. Природа та енергетика ядерних реакцій. Відмінність ядерних реакцій від хімічних. Умови, необхідні для протікання ядерних реакцій. Ймовірність ядерної реакції та ефективний переріз. Ядерні реакції під дією елементарних частинок, легких ядер та гамма-опромінення. Поділ важких ядер. Ланцюгові ядерні реакції, поняття про критичну масу. Термоядерний синтез. Штучна радіоактивність. Синтез первнів. Застосування ядерних реакцій.

20.7. Основи загальної радіохемії. Процеси і методи.

Фізико-хімічні закономірності поведінки радіонуклідів в ультрарозведених системах (розчинах, газах, твердих речовинах). Закономірності розподілу радіонуклідів між фазами в процесах осадження, адсорбції, електрохімічних процесах та ізотопному обміні.

Стан радіоактивних первнів у розчинах. Йоннодисперсний, молекулярний та колоїдний стан. Істинні колоїди та псевдоколоїди. Фактори, що впливають на процес утворення радіоколоїдів. Методи виявлення та дослідження радіоколоїдів.

Розподіл мікроільностей радіоактивних ізотопів між твердою і рідкою фазами. Значення процесів розподілу для радіохемії. Процес співосадження. Закон Хана. Правило Фаянса-Хана. Процеси ізоморфної та ізодиморфної співкристалізації. Гомогенний розподіл мікрокомпонентів між твердою і рідкою фазами. Закон Бергто-Нернста. Закон Хлопіна. Фактори, що впливають на розподіл компонентів між твердою та рідкою фазами. Приклади використання процесів ізоморфної співкристалізації при радіохімічних дослідженнях.

Адсорбція радіоактивних нуклідів на йонних кристалах. Правила адсорбції та систематика адсорбційних явищ. Механізм адсорбції, вплив різних факторів на процес адсорбції. Первинна та вторинна адсорбція. Внутрішня адсорбція. Використання адсорбційних процесів у радіохемії.

Електрохімія радіоактивних ізотопів. Особливості електрохімії радіоактивних первнів. Методи визначення критичного потенціалу осадження радіоактивних первнів. Використання рівняння Нернста в процесі електрохімічного осадження радіоактивних первнів. Вплив природи електрода на величину критичного потенціалу осадження радіоактивних первнів. Використання електрохімічних методів для дослідження хімічних та фізико-хімічних властивостей радіоактивних ізотопів. Електрохімічні методи виділення і розділення радіоактивних первнів.

Екстракційні методи виділення радіонуклідів. Загальні уявлення та основні закономірності. Фактори, що впливають на процес екстракції. Екстракція ефірами та кетонами.

Процеси ізотопного обміну. Класифікація реакцій ізотопного обміну. Особливості і причини протікання реакцій ізотопного обміну. Основні кінетичні характеристики реакцій ізотопного обміну.

20.8. Хімія радіоактивних первнів.

Радіоактивні первні та радіоактивні ізотопи в природі.

Радіоактивні аерозолі природного та штучного походження. Радіоактивні мінерали (відомі понад 250 таких мінералів). Уранові та торієві мінерали. Радіоактивні руди. Радіоактивність гірських порід. Радіоактивність вод. Радіоактивні відходи: рідкі,

тверді, високо-, середньо- та низького рівня активності. Радіоактивні препарати.

Активні і актиноїди. Електронна структура і закономірності зміни властивостей актиноїдів. Особливості хімічної поведінки актиноїдів. Уран і трансурани первні. Властивості урану і уранідів (нептуній, плутоній, америцій). Трансамериційові актиноїди (кюрій, берклій, каліфорній, енштейній, фермій, нобелій, лоуренсій). Способи одержання трансураничних первнів. Спільне і особливе в поведінці актиноїдів.

Хімія і металургія урану. Природні ресурси урану, уран в земній корі, мінерали урану. Методи виявлення уранових руд. Добування урану з розчинів. Методи очистки урану. Промислові методи одержання UO_2 , UF_4 та UF_6 . Виробництво металічного урану. Металотермічний та електролітичний методи одержання урану. Рафінування і обробка урану. Сполуки, що використовуються як ядерне паливо.

Плутоній. Ядерно-фізичні властивості плутонію, його виробництво і використання. Хімічні властивості металічного плутонію та його йонів у розчині. Стопи та сполуки плутонію. Застосування плутонію в атомній енергетиці.

Хімія та металургія торію. Сировинні ресурси торію, його руди, способи одержання торієвих концентратів. Способи переробки монацитових концентратів. Сульфатний і лужний способи переробки монацитового концентрату. Очистка сполук торію і добування U^{233} . Метод фракційної нейтралізації і осадження гідрату сульфату торію. Метод оксалатної і екстракційної очистки сполук торію. Способи одержання металічного торію. Металотермія, електрохімічний та йодидний способи. Найважливіші стопи та сполуки торію.

20.9. Взаємодія випромінювання з речовиною. Радіаційно-хімічні перетворення у речовині.

Взаємодія заряджених частинок з речовиною, механізм збурення та йонізації молекул речовини. Механізм виникнення гальмівного X-променевого випромінювання. Довжина вільного пробігу цих частинок у речовині в залежності від агрегатного стану. Структура треків.

Взаємодія нейтронів з речовиною. Швидкі та повільні нейтрони. Явище пружного розсіювання нейтронів. Нейтронографія. Ядерні реакції під дією нейтронів.

Взаємодія електромагнітного випромінювання з речовиною, механізм збурення та йонізації середовища. Внутрішня конверсія гама-променів. Утворення пар. Явище фотоефекту. Ядерні реакції ініційовані гама-випромінюванням.

Радіаційно-хімічні процеси в речовині. Механізм виникнення активних частинок (збурених частинок, електронів, йонів, вільних роднів). Радіаційно-хімічний вихід.

Радіоліз. Означення. Радіаційна хімія газів. Порівняння впливу γ -опромінення речовини з

фотохімічними перетвореннями. Вплив та використання радіоактивного опромінення на процеси окиснення, одержання озону, знебарвлення води, промислового синтезу монооксиду карбону, гідрозину, вуглецю високої та надвисокої дисперсності, безпосередньо сполучення нитрогену та кисню тощо.

Радіоліз води та водних розчинів. Отримання H_2 , O_2 , H_2O_2 .

Акумуляція – зберігання та накопичення енергії за рахунок γ -променів у екзотермічних реакціях системи $H_2O + CH_4$, $CO + H_2$.

Радіоліз органічних сполук γ -опромінення вуглеводнів, реакції крекінгу.

Авторадіоліз.

Радіаційно-хімічна полімеризація. Нерівномірний ступінь полімеризації за каталітично-термічним методом полімеризації та рівномірний ступінь полімеризації за радіаційним методом полімеризації.

Радіографія. Застосування зовнішніх та внутрішніх джерел іонізуючого випромінювання. Авторадіографія, ядерні фотографічні емульсії. Характеристична крива. Денсиметри та мікрофотометри. Розподіл радіоактивних атомів на мікрооб'єктах. Радіоізотопна діагностика. Застосування.

20.10. Радіометрія. Радіометричні та радіохімічні методи аналізу.

Одиниці вимірювання інтенсивності радіоактивного випромінювання та дози опромінення. Фізичні та хімічні методи реєстрації радіоактивного випромінювання, їх загальна характеристика, області застосування.

Іонізаційні, сцинтиляційні, фотографічні методи реєстрації випромінювання. Основи йонізаційного методу реєстрації радіоактивного випромінювання. Принципова схема йонізаційного детектора. Вольтамперна крива йонізаційного детектора. Робочі області напруг йонізаційного детектора. Йонізаційні камери та лічильники. Лічильник Гейгера-Мюллера. Метрологічні характеристики йонізаційних лічильників: фон і час розділення, ефективність.

Явище сцинтиляції: механізм процесу та його використання з метою реєстрації радіоактивного випромінювання. Речовини сцинтилятора, їх

класифікація, приклади. Принципова схема сцинтиляційного лічильника та принцип його роботи. Метрологічні характеристики сцинтиляційних лічильників: фоновий сигнал, час розділення імпульсів, ефективність. Области використання сцинтиляційних лічильників.

Фотографічні методи реєстрації випромінювання. Суть та ефективність методу. Области застосування.

Хімічні дозиметри: глюкозний та “залізний” (Fe^{2+}/Fe^{3+}). Методика використання та реєстрації радіоактивного випромінювання. Области застосування.

γ -Спектроскопія. Суть методу. Методика кількісної та якісної аналізу. Метрологічні характеристики. Области використання.

Активаційна аналіза. Суть методу та його різновиди. Методика кількісної та якісної аналізу. Метрологічні характеристики. Области використання.

Радіометричне титрування та титрування γ -променями.

20.11. Реакції в електричному розряді.

Види впливу: збудження, руйнація, йонізація тощо. Плазма. Характерні реакції в електричному розряді: одержання озону, синтез оксиду азоту, синтез амоніаку, ацетилену з метану тощо.

20.12. Деякі аспекти прикладної радіохімії.

Хімія ядерного пального. Основи ядерного пального циклу. Ядерні реактори. Технологія переробки опроміненого ядерного пального. Технологія знешкодження радіоактивних відходів: збір, транспортування, очистка, переробка, зберігання.

Використання радіоактивних ізотопів у хімічних дослідженнях: вивчення механізму хімічних реакцій; вивчення комплексоутворення у розчинах; визначення пружності пари важколегких речовин; визначення коефіцієнтів дифузії; визначення активності каталізаторів. Аналітичне використання методу радіоактивних індикаторів.

20.13. Радіоактивність зовнішнього середовища.

Радіохімія зовнішнього середовища. Особливості об'єктів дослідження. Характеристика і джерела утворення радіоактивних відходів. Радіоактивні відходи і навколишнє середовище.

Рекомендована література

1. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с., ил.
2. **Кириченко В.І.** Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.-техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. – 639с.: іл., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
3. **Михалічко Б.М.** Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навчальний посібник / Михалічко Борис Миронович; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1.4/18-Г-1180 від 22.11.2006]. – Київ: Знання, 2009. – 548 с. - Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Предм. покажч.: с. 543–548. – ISBN 978-966-346-712-2.

4. **Неорганическая химия:** В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков. – Москва: Издательский центр «Академия», 2004.-240 с. ISBN 5-7695-1446-9.
5. **Неорганическая химия:** В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – Москва: Издательский центр «Академия», 2004.-368 с. ISBN 5-7695-1436-9.
6. **Неорганическая химия:** В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – Москва: Издательский центр «Академия», 2007.-352 с. ISBN 5-7695-2532-0.
7. **Неорганическая химия:** В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.2 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений / А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – Москва: Издательский центр «Академия», 2007.-400 с. ISBN 5-7695-2533-9.
8. **Романова Н.В.** Загальна та неорганічна хімія: Підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Неоніла Володимирівна Романова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №13710594 від 30.06.1995]. – Київ - Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. – 480с.: 54 рис., 30 табл. – Бібліогр.: с. 465 (25 назв). – Імен. покажч.: с. 466–467. – Предм. покажч.: с. 468–477. – ISBN 966-569-106-6.
9. **Угай Я.А.** Общая и неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1997. – 527 с.

Використані джерела інформації

1. **Анорганикум:** В 2-х т. Т.1. Пер с нем. / Под ред. Л.Кольдица. – Москва: Мир, 1984.- 672 с., ил.
2. **Анорганикум:** В 2-х т. Т.2. Пер с нем. / Под ред. Л.Кольдица. – Москва: Мир, 1984.- 632 с., ил.
3. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001.– 743 с., ил.
4. **Басов В.П., Родіонов В.М.** Хімія: Навч. посіб. 5-е вид. – Київ: Каравела, 2005. – 320 с.: іл. (13 рис.). – Табл. 7. – Бібліогр.: с. 318 (12 назв). – ISBN 966-95596-1-4.
5. **Биологическое и токсическое действие** химических элементов и их неорганических соединений на организм человека.: Учеб.пособие / Под ред. канд.хим.наук Т.И.Рыбкиной. – Новомосковск: НИ РХТУ им.Д.И.Менделеева, 1999. - 96 с.
6. **Боднарюк Ф.М.** Загальна та неорганічна хімія. Част. I. – Рівне: НУВГП, 2006.- 241 с.
7. **Боднарюк Ф.М.** Загальна та неорганічна хімія. Част. II. – Рівне: НУВГП, 2008. - 312 с.
8. **Буганко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С.** Химия высоких энергий. – Москва, 1988.
9. **Вдовенко В.Н.** Современная радиохимия. – Москва: Атомиздат, 1969. – 544 с.
10. **Вдовенко О.П.** Загальна хімія: Навчальний посібник. – Вінниця: Нова книга, 2005. – 288 с. – ISBN 966-8609-11-5.
11. **Вест А.** Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2 т. Т.1.– Москва: Мир, 1988. – 556 с.
12. **Вест А.** Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2 т. Т.2.– Москва: Мир, 1988. – 334 с.
13. **Волков А.И., Жарский И.М.** Большой химический справочник / А.И.Волков, И.М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с. ISBN 985-6751-04-7.
14. **Вольхин В.В.** Общая химия: Избранные главы: Учеб. пособие для вузов. – Пермь, 2002. – 352 с.
15. **Вредные химические вещества.** Неорганические соединения элементов I – IV групп: Справ.изд. / А.Л.Бандман, Н.В.Волкова, Т.Д.Грехова и др.; Под ред.В.А.Филова и др. – Ленинград: Химия, 1988. – 511 с.
16. **Вредные химические вещества.** Неорганические соединения элементов V – VIII групп: Справ.изд. / А.Л.Бандман, Н.В.Волкова, Т.Д.Грехова и др.; Под ред.В.А.Филова и др. – Ленинград: Химия, 1989. – 592 с. ISBN 5-7245-0264-Х.
17. **Галушак М.О., Гуцуляк Б.М., Мельник О.Д.** Фізичні та хімічні величини і їх одиниці. – Івано-Франківськ: Місто НВ, 2003. – 213 с. – ISBN 966-8090-24-1.
18. **Гиллеспи Р., Харгиттан И.** Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. - Москва: Мир, 1992. - 296 с.
19. **Глінка Н.Л.** Загальна хімія / За ред. В.А.Рабіновича. – 5-е вид. – Київ: Вища шк., 1982. – 608 с.
20. **Григор'єва В.В.** Загальна хімія: Підручник. – Київ: Вища школа, 1991. - 431 с.
21. **Громов В.В., Москвин А.Н., Сапожников Ю.А.** Техногенная радиоактивность мирового океана. – Москва, 1985.
22. **Делимарский Ю.К.** Неорганическая химия. – Київ: Высш. шк, 1973. – 196 с.
23. **Джонсон Д.** Термодинамические аспекты неорганической химии. - Москва: Мир, 1985.
24. **Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии. Т.1. - Москва: Мир, 1982. - 652 с.
25. **Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии. Т.2. - Москва: Мир, 1982. - 620 с.
26. **Драго А.** Физические методы в химии. Т. 1, 2. - Москва: Мир, 1981.
27. **Загальна та неорганічна хімія** у двох частинах: Підручник. Частина II [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Иванов; [Мін-во освіти і науки України; гриф:

- лист № 212 від 03.06.1999]. – Київ: Пед. преса, 2000. – 784с.: іл., 125 рис., 63 табл. – Бібліогр.: с. 771 (28 назв). – Імен. покажч.: с.772–773. – Предметн. покажч.: с.774–783. – ISBN 955-7320-13-8.
28. **Защита от ионизирующих излучений** / Под ред. Н.Г. Гусева в 2-х т. - Т.1.- Москва,1989. – Т.2. – Москва, 1990.
 29. **Кабардин О.Ф.** Физика. Справочные материалы. – Москва, 1991.
 30. **Карапетьянц М.Х., Дракин С.И.** Общая и неорганическая химия. - Москва: Химия, 1981. – 345 с.: ил.
 31. **Карнаухов О.І.** Загальна та біоорганічна хімія / О.І.Карнаухов, Д.О.Мельничук, К.О.Чебатько, В.А.Копілевич. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 544 с.
 32. **Кемпбел Дж.** Современная общая химия. Т.1-3. - Москва: Мир, 1975.
 33. **Кириченко В.І.** Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.–техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. –639с.: іл., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
 34. **Коренман И.М.** Справочник. Методы количественного химического анализа. – Москва: Химия, 1989.
 35. **Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А.** Химия координационных соединений: Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов и хим.-технол. спец. вузов / Под ред. Н.А.Костроминой. – Москва: Высш. шк., 1990. – 432 с.: ил. ISBN 5-06-001020-1.
 36. **Коттон Ф., Уилкинсон Дж.** Основы современной химии. - Москва: Мир, 1979, Т.1. – 224 с., Т.2. – 494 с., Т.3. – 592 с.
 37. **Краткий курс радиохимии** / Под ред. А.В. Николаева. – Москва: Высшая школа, 1969. – 334с.
 38. **Левітін Є.Я.** Загальна та неорганічна хімія: Підручник. [для студ., аспір., виклад. і практ. працівн.] / Є.Я. Левітін, А.М. Бризицька, Р.Г. Ключева; [ЦМК Мін-во охорони здоров'я України]. – Вінниця: Нова книга, 2003.– 468 с.: іл., 55 рис., 39 табл. – Предметн. покажч.: с.460–463. – ISBN 5-7766-0784-1.
 39. **Лидин Р.А.** Константы неорганических веществ: справочник / Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. под ред. Р.А.Лидина. – 2-е изд., перераб. И доп. - Москва: Дрофа, 2006. – 8 с. ISBN 5-7107-8085-5.
 40. **Лидин Р.А.** и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андреева; Под ред.Р.А.Лидина. - Москва: Химия, 2000. - 480 с.: ил. ISBN -724-1163-0
 41. **Луцевич Д.Д.** Довідник з хімії. – 2-ге вид. / за ред.Б.С.Зіменковського. – Львів: Українські технології, 2005. – 420 с.
 42. **Мингулина Э.И., Масленникова Г.Н., Коровин Н.В.** и др. Курс общей химии.- Москва: Высшая школа, 1990.- 446 с.
 43. **Михалічко Б.М.** Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навчальний посібник / Михалічко Борис Миронович; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1.4/18-Г-1180 від 22.11.2006]. – Київ: Знання, 2009. – 548 с. - Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Предм. покажч.: с. 543–548. – ISBN 978-966-346-712-2.
 44. **Мурин А.Н.** Физические основы радиохимии. – Москва: Высшая школа, 1971. – 288с.
 45. **Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии:** Учебное пособие / Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Маликов Л.В., Турбин П.В. – Харків: ХНУ имени В.Н.Каразина, 2009. – 209 с.
 46. **Некрасов Б.В.** Основы общей химии. Т. 1.- Москва: Химия, 1973. - 656 с.; 160 табл.; 391 рис.
 47. **Некрасов Б.В.** Основы общей химии. Т. 2. - Москва: Химия, 1973. - 688 с.; 270 табл.; 426 рис.
 48. **Неорганическая химия:** В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков; - Москва: Издательский центр «Академия», 2004.-240 с. ISBN 5-7695-1446-9.
 49. **Неорганическая химия:** В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – Москва: Издательский центр «Академия», 2004.-368 с. ISBN 5-7695-1436-9.
 50. **Неорганическая химия:** В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – Москва: Издательский центр «Академия», 2007.-352 с. ISBN 5-7695-2532-0.
 51. **Неорганическая химия:** В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.2 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – Москва: Издательский центр «Академия», 2007.-400 с. ISBN 5-7695-2533-9.
 52. **Несмеянов А.Н.** Радиохимия. – Москва: Химия, 1978. – 592 с.
 53. **Несмеянов А.Н.** Прошлое и настоящее радиохимии. – Ленинград: Химия, 1985.
 54. **Нефедов В.Д., Текстер Е.Н., Торопова М.А.** Радиохимия. - Москва: Высшая школа, 1987. – 386 с.

55. **Николаева Р. Б.** Неорганическая химия. Часть 1. Теоретические основы химии: учебное пособие / Сибирский федеральный университет. – Красноярск: Сибирский федеральный университет (3-е изд.), 2007. – 119 с., ил.
56. **Николаева Р. Б., Сайкова С. В.** Неорганическая химия: учебное пособие. Часть 2. Химия элементов и их соединений / Сибирский федеральный университет. – Красноярск: Сибирский федеральный университет (3-е изд.), 2007 – 118., ил.
57. **Никольский А.Б., Суворов А.В.** Химия: Учебник для вузов. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2001. – 512 с.
58. **Новоженков В.А.** Введение в неорганическую химию: Учебное пособие. - Барнаул: Изд-во Алт. госуд. ун-та, 2001. - 650 с.
59. **Новые направления в химии твердого тела:** Структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов: Пер.с англ. / Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. – Новосибирск: Наука, Сиб.отд-ние, 1990. – 520 с. Табл. 35, Ил. 220. Библиогр.: 1073 назв. ISBN 5-02-029203-6.
60. **Охрана окружающей среды** на предприятиях атомной промышленности / Под ред. Б.Н. Ласкорина. – Москва, 1982.
61. **Павлов Н.Н.** Неорганическая химия. Учебник для студ. вузов. – Москва: Высш. шк., 1986. – 336 с.
62. **Патологічна фізіологія** / За ред. М.Н. Зайко і Ю.В. Биця. - Київ, 1995.
63. **Пентин Ю.А., Вилков Л.В.** Физические методы исследования в химии. – Москва: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 683 с., ил. – (Методы в химии). ISBN 5-03-003470-6.
64. **Полторак О.И., Ковба Л.М.** Физико-химические основы неорганической химии. - Москва: Изд-во МГУ, 1984. - 288 с.
65. **Реми Г.** Курс неорганической химии. – Москва: Мир, 1963, Т.1. – 920 с.; 1966, Т.2. – 836 с.
66. **Рипан Р., Четяну И.** Неорганическая химия. – В 2-х т. – Т. 1. – Химия металлов / Пер. с рум. Д.Г. Батыра и Х.Ш. Харитона; под ред. В.И. Спицына и И.Д. Калли. – Москва: Мир, 1971. – 560с.
67. **Рипан Р., Четяну И.** Неорганическая химия. – В 2-х т. – Т. 2. – Химия металлов / Пер. с рум. Д.Г. Батыра и Х.Ш. Харитона; под ред. В.И. Спицына и И.Д. Калли. – Москва: Мир, 1972. – 871с.: ил. (36 рис.). – Табл. 77. – Библиогр.: с.843 – 844 (66 назв). – Предм. указ.: с. 845 – 865.
68. **Романова Н.В.** Загальна та неорганічна хімія: Підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Неоніла Володимирівна Романова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №13710594 від 30.06.1995]. – Київ - Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. – 480с.: 54 рис., 30 табл. – Бібліогр.: с. 465 (25 назв). – Імен. покажч.: с. 466–467. – Предм. покажч.: с. 468–477. – ISBN 966-569-106-6.
69. **Руководство к практическим занятиям по радиохимии** / Под ред. А.Н. Несмеянова. - Москва: Госхимиздат, 1980.
70. **Рэмсен Э.Н.** Начала современной химии. Справ. изд. Пер с англ. / Под ред. В.И.Барановского, А.А. Бельюстина, А.И.Ефимова, А.А.Потехина. – Ленинград: Химия, 1989. – 78 с.: ил. – Пер.изд.: Великобритания, 1985. ISBN 5-7245-0127-9.
71. **Скопенко В.В., Григор'єва В.В.** Найважливіші класи неорганічних сполук. – Київ: Либідь, 1996. – 152с.
72. **Скопенко В.В.** Координационная химия: учеб.пособие / В.В.Скопенко, А.Ю.Цивадзе, Л.И.Савранский, А.Д.Гарновский. – Москва: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 487 с.: ил.
73. **Слейбо У., Персонс Т.** Общая химия / Пер. з англ. Е.Л. Розенберга. – Москва, 1979.
74. **Слободяник М.С., Гордієнко О.В., Корнілов М.Ю., Павленко В.О., Пономарьова В.В.** Хімія: Навчальний посібник. – Київ: Либідь, 2003. – 352 с. – Табл. 19. – Бібліогр.: с. 340-341 (16 назв).
75. **Спицын В.И., Мартыненко Л.И.** Неорганическая химия. Т. 1, 2. - Москва: Изд-во МГУ, 1991, 1994. - 480 с., 624 с.
76. **Справочник химика.** Т.1-6 и дополнительный. - Ленинград: Химия, 1965-1968.
77. **Старик И.Е.** Основы радиохимии. – Ленинград: Наука, 1969. – 479 с.
78. **Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовских В.М., Иванов С.В.** Загальна та неорганічна хімія: Підручник. – У 2-х ч. – ч.ІІ. – Київ: Педагогічнапреса, 2000. – 784 с.: іл. – ISBN 966-7320-13-8.
79. **Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л.** Супрамолекулярная химия. Пер.с англ.: в 2 т. Т.1 / Джонатан В.Стид, Джерри Л. Этвуд. – Москва: ИКЦ «Академкнига», 2007. - 480 с.: ил. – ISBN 978-5-94628-305-2.
80. **Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л.** Супрамолекулярная химия. Пер.с англ.: в 2 т. Т.2 / Джонатан В.Стид, Джерри Л. Этвуд. – Москва: ИКЦ «Академкнига», 2007. - 416 с.: ил. – ISBN 978-5-94628-307-6.
81. **Суворов А.В., Никольский А.Б.** Общая химия. – Санкт-Петербург: Химия, 1997. - 623с.
82. **Телегус В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С., Кінжибало В.В.** Основы загальної хімії / За ред. В.С. Телегуса: Підручник. – Львів: Світ, 2000. – 424 с.
83. **Тлумачний термінологічний словник** з органічної та фізико-органічної хімії (українсько-російсько-англійський) / Уклад. Й.опейда, О.Швайка. – Київ: Наук.думка, 1997. – 533 с. – Бібліогр.: с.527-532 (96 назв). – ISBN 966-00-0039-1.
84. **Турова Н.Я.** Неорганическая химия в таблицах. - Москва: ВХК РАН, 1997. - 140 с.

85. **Уайтсайдс Дж., Эйглер Д., Андерс Р.** и др. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К.Роко, Р.С.Уильямса и П.Аливисатоса. Пер. с англ. – Москва: Мир, 2002. – 292 с., ил.
86. **Угай Я.А.** Общая и неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1997. – 527 с.
87. **Уэллс А.** Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Т. 1. Пер с англ. - Москва: Мир, 1987. – 408 с., ил.
88. **Уэллс А.** Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Т. 2. Пер с англ. - Москва: Мир, 1987. – 696 с., ил.
89. **Уэллс А.** Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Т. 3. Пер с англ. - Москва: Мир, 1988. – 564 с., ил.
90. **Фридлендер Г., Кеннеди Дж., Миллер Дж.** Ядерная химия и радиохимия. – Москва: Мир, 1967. – 567 с.
91. **Фримантл М.** Химия в действии. Ч. 1,2. - Москва: Мир, 1991. - 528 с., 620 с.
92. **Хенли Э., Джонсон Э.** Радиационная химия / Пер. з англ. В.Н. Лисцова. – Москва: Атомиздат, 1974.
93. **Химическая энциклопедия:** В 5 т.: т.1: А-Дарзана / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл.ред.) и др. – Москва: Сов. энцикл., 1988. – 623 с.: ил.
94. **Химическая энциклопедия:** В 5 т.: т.2: Даффа-Меди / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл.ред.) и др. – Москва: Сов. энцикл., 1990. – 671 с.: ил. ISBN 5-85270-035-5.
95. **Химическая энциклопедия:** В 5 т.: т.3: Меди-Полимерные / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл.ред.) и др. – Москва: Большая Российская. энцикл., 1992. – 639 с.: ил. ISBN 5-85270-039-8.
96. **Химическая энциклопедия:** В 5 т.: т.4: Полимерные-Трипсин / Редкол.: Зефиоров Н.С. (гл.ред.) и др. – Москва: Большая Российская. энцикл., 1995. – 639 с.: ил. ISBN 5-85270-092-4.
97. **Химическая энциклопедия:** В 5 т.: т.5: Три-Ятр / Редкол.: Зефиоров Н.С. (гл.ред.) и др. – Москва: Большая Российская. энцикл., 1998. – 783 с.: ил.
98. **Химия и периодическая таблица:** Пер. с японск. /Под ред. Сайто К. - Москва: Мир, 1982. -320 с., ил.
99. **Хьюи Дж.** Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер с англ. / Под ред. Б.Д.Степина, Р.А.Лидина. - Москва: Химия, 1987. - 696 с.
100. **Цветкова Л.Б.** Загальна хімія: теорія і задачі: Навчальний посібник. – Львів: «Магнолія-2006», 2007. – 398 с. – ISBN 966-8340-82-5.
101. **Цветкова Л.Б., Романюк О.П.** Неорганічна та органічна хімія: навчальний посібник. Ч. II. – Львів: «Магнолія-2006», 2007. – 358 с.: іл. (25 рис.). – Табл. 28. – Бібліогр.: с. 355-357 (42 назви). – ISBN 976-966-2025-00-6.
102. **Чернобыль.** Дни испытаний. Книга свидетельств / Сост. В.Г. Шкода. – Киев: Радянський письменник, 1988.
103. **Чумак В.Л., Иванов С.В.** Фізична хімія: Підручник. – Київ: НАУ, 2007. – 648 с. – ISBN 978-966-598-403-0.
104. **Шведов В.П., Седов В.Н., Рыбальченко И.Л., Власов И.Н.** Ядерная технология. – Москва: Атомиздат, 1979. – 336 с.
105. **Шиманович И.Е., Павлович М.Л., Тикавий В.Ф.** и др. Общая химия в формулах, определениях, схемах.- Москва, 1990.- 528 с.
106. **Шрайвер Д., Эткинс П.** Неорганическая химия. В 2-х т. Т.1 / Пер. с англ. М.Г.Розовой, С.Я.Истомина, М.Е.Тамм. – Москва: Мир, 2004. – 679 с., ил. – (Лучший зарубежный учебник). ISBN 5-03-003628-8.
107. **Шрайвер Д., Эткинс П.** Неорганическая химия. В 2-х т. Т.2 / Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, М.Г.Розовой, С.Я.Истомина, М.Е.Тамм. – Москва: Мир, 2004. – 486 с., ил. – (Лучший зарубежный учебник). ISBN 5-03-003629-6.
108. **Яворський В.Т.** Основи теоретичної хімії: Підручник. – Львів: Вид-во Нац.ун-ту «Львівська політехніка», 2008. – 348 с. – ISBN 978-966-553-727-4.

Укладачі:

Татарчук Т.Р. – кандидат хімічних наук, доцент катедри неорганічної та фізичної хемії.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент катедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Шийчук О.В. – доктор хімічних наук, професор катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Мазена І.В. – доктор медичних наук, професор катедри біохемії та біотехнології Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ДІЛОВА ТА НАУКОВА УКРАЇНЬСЬКА МОВА

Олександр Пономарів

Чи українській мові потрібен український правопис?

Правопис (ортографія) являє собою систему загальноприйнятих правил, що визначають способи відтворення мови на письмі. Без загальнонаціонального правопису не може обійтися жодна літературна мова, оскільки єдиний правопис сприяє усталенню мовних норм, а отже, й піднесенню мовної та взагалі національної культури.

У більш як тисячолітній історії українського правопису виділяємо чотири періоди [1]:

Перший період (XI – XVI ст.) пов'язаний з пристосованою до особливостей староукраїнської мови ортографічною традицією відомих просвітників Кирила й Методія.

Другий період (XVI – XVII ст.) відбиває вплив на староукраїнське письмо південнослов'янської ортографії.

Третій період (XVII – початок XIX ст.) започатковано виданою 1619 р. «Граматикою» українського мовознавця, письменника й просвітника Мелетія Смотрицького. Ортографічні норми М. Смотрицького здобули загальноукраїнське визнання.

Четвертий період починається з першої чверти XIX ст., коли відбувалося формування нової української літературної мови на народній основі. Український народ був розкиданий по чужих державах, які по-різному ставилися до української мови. Це спричинило появу багатьох українських правописів. Найгірша ситуація була в Московській імперії, де українську мову вважали за діалект російської, забороняли українську азбуку і наказували писати російською абеткою (наприклад, лис, лыс, любыты, сино, сыла, сын, хид, ходыты замість ліс, лис, любити, сіно, сила, син, хід, ходити тощо).

Діячі української культури Наддніпрянщини, Галичини, Буковини та інших частин України намагалися зближувати свої правописи, керуючись настановою нашого видатного письменника, етнографа, фольклориста, публіциста, педагога й словникаря Бориса Грінченка: «Ми повинні в такому напрямку впорядковувати свою мову й свій правопис, щоб він найбільше відповідав східноукраїнській мові, і то її центрові, – тільки тоді мова може стати спільною для всього українською народоу».

З постановом Української Народної Республіки вийшли «Найголовніші правила українського правопису» (1918 р.), потім «Головніші правила українського правопису» (1919 р.). Обидва видання підписав міністр освіти УНР Іван Огієнко, відомий український мовознавець, церковний та культурно-освітній діяч. Ці правила стали основою для випрацювання першого загальноукраїнського правопису, що вийшов у Харкові 1928 року і був запроваджений у практику з 1 січня 1929 року. Авторами харківського правопису були видатні українські мовознавці: **Агатангел Кримський, Олекса Синявський, Олена Курило, Євген Тимченко, Григорій Голоскевич, Всеволод Ганцов, Степан Смаль-Стоцький, Василь Сімович, Володимир Гнатюк, Леонід Булаховський** та інші. Підписав його до друку народний комісар освіти УСРР Микола Скрипник.

Коли б усе йшло цивілізованим шляхом розвитку, тепер ми мали б сталий правопис, з якого усували б окремі вади та недоречности. Адже починаючи з середини XIX і до початку 30-х років XX ст. український правопис набував дедалі більшої самотності й соборности. Але настали часи репресій, придушення будь-яких проявів національного самовираження. У добу розстріляного відродження знищено або зацьковано більшість авторів харківського правопису 1928 року. Укоротив собі віку і підписант правопису Микола Скрипник.

У 1933 році виходить новий правопис, «очищений від націоналістичних перекручень, що ставили перешкоди оволодінню грамотністю широкими масами і спрямовували українську мову на відрив від російської.., орієнтували українську мову на польську та чеську буржуазну культуру, ставили бар'єр між українською та російською мовами» [2].

Якщо перекласти ці розмірковування на звичайну мову, то з українського правопису у 1933 році вилучено майже все, що відбивало оригінальні риси української фонетико-морфологічної системи. Далі таке «очищення» тривало. У 1946 році з'являється «вдосконалений» український правопис, що ставив собі за мету «забезпечити єдність з правописами братніх

народів Радянського Союзу, особливо – російського» [3].

Здавалося б, далі зближувати правописи вже не було куди. Але 1960 року виходить ще одне видання «Українського правопису». Спричинене воно тим, що в 1956 році видано «Правила русской орфографии и пунктуации», тож «у ряді правописних моментів, спільних для української і російської мов, виникла певна неузгодженість, яку тепер, після опублікування «Правил русской орфографии и пунктуации», можна усунути» [4].

Дальше російщення українського правопису припинено наприкінці 80-х років минулого століття на хвилі національного піднесення. У 1990 році з'являється третє видання «Українського правопису», за яким до української абетки повернуто усунуту 1933 року літеру *г*, зменшено кількість винятків у відтворенні на письмі слів іншомовного походження тощо. Але ні це видання правопису, ні наступне 1993 року не повернуло українській мові її власного правописного обличчя, яке так довго спотворювали ті, хто виконував замовлення творців «нової історичної спільноти – совітського народу» з єдиною (звичайно ж, російською!) мовою.

Адже причиною всіх змін в українському правописі совітського часу, починаючи з 1933 року, було наближення його до російського, а

найбільшим гріхом українських мовознавців уважалось прагнення «порвати із спільними шляхами правописної нормалізації української і російської літературних мов» та невизнання «спільних змін, які сталися в українській і російській мовах після Жовтня» [5].

Ось ще кілька уривків із цієї праці [5]. Український правопис 1928 року «був скерований на штучний відрив української мови від мови російської» (с. 42). 1940 року Державна правописна комісія працювала з урахуванням «передбачуваних змін у російському правописі» (с. 44). Готуючи видання 1946 року, упорядники нового варіанту українського правопису «зважили і на передбачувані зміни в російському правописі» (с. 45). «Український правопис» 1960 року мав на меті «усунути розбіжності між українським і новим російським правописом» (с. 47) тощо.

Багато народів колишнього Радянського Союзу здійснили не лише правописні, а й графічні реформи. А українські мовознавці й досі сліпо копіюють всі недосконалості російського правопису. Досі в нас виправляють Лесю Українку, Бориса Грінченка, Миколу Зерова й інших класиків нашого письменства, припасовуючи їхні твори під правопис чужомовного походження.

Тож чи треба нам нарешті повернути нашій мові її власний правопис?

Література

1. **Німчук В.В.** Проблеми українського правопису ХХ – початку ХХІ ст.ст. – Київ, 2002.
2. **Український правопис.** – Харків, 1933. – С. 4-5.
3. **Український правопис.** – Київ, 1960. Передмова до першого видання. – С. 6.
4. **Український правопис.** – Київ, 1960. – С. 3.
5. **Русанівський В.М.** Нове в українському правописі. – Київ, 1962. – С. 42, 43.

Олександр Пономарів – доктор філологічних наук, професор.

Читачів просимо надсилати свої зауваження, запитання та відгуки на адресу: 01001, м. Київ-1, а/с 485. Копії цієї статті можна робити згідно із загальним дозволом автора.

Н.В.! Редакційна колегія **Вісника** щиро підтримує пропозицію професора Пономаріва О. Дійсно, нам потрібен новий український правопис на основі правопису 1928 року. Усім громадянам України і, в першу чергу, мовознавцям пора відмовитися від правопису Ніколая Кагановича – рудименту московської тоталітарної системи і будувати українську Україну.

ПЕРСОНАЛІЇ

Видатний фізико-хімік, успішний університетський менеджер



Остафійчук Богдан Костянтинович

Ректор Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, член-кореспондент Національної Академії наук України, Заслужений діяч науки і техніки України, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач катедри матеріалознавства та новітніх технологій, редактор наукового журналу «Фізика і хімія твердого тіла», голова Оргкомітету міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наноструктур

1. Остафійчук Б.К. народився 8 лютого 1948 р. в селі Хімчин Косівського району Івано-Франківської області у селянській сім'ї. Восьмирічну освіту отримав у місцевій школі (1955-1963 р.р.), середню – у Рожнівській середній школі (1963-1966 р.р.), яку закінчив зі срібною медаллю.

2. У період з 1966 р. до 1970 р. навчався на фізико-математичному факультеті Івано-Франківського державного педагогічного інституту імені Василя Стефаника за спеціальністю «Фізика», після закінчення якого залишився працювати в інституті на посаді інженера «Галузевої рентгеноспектральної лабораторії» (1970-1972 р.р.).

3. Активна наукова діяльність Богдана Остафійчука проявилася після навчання в аспірантурі Інституту металофізики АН УРСР (Київ, 1972-1975 р.р.) і дострокового захисту 1975 р. кандидатської дисертації з електронної структури інтерметалідів типу фаз Лавеса під керівництвом академіка В.В. Немошкаленка.

4. Після повернення на роботу в Івано-Франківський педінститут, обіймає посади інженера, старшого наукового співробітника, начальника науково-дослідного сектора.

5. З 1977 р. розпочинає активну діяльність наукова школа під керівництвом Остафійчука Б.К. У 1979 р. він організовує та очолює лабораторію Х-промінево-структурних досліджень та технології нових матеріалів. Наукову діяльність поєднує з викладацькою роботою: спочатку на посаді старшого викладача, а з 1983 р. – доцента катедри фізики. У цей період науковою групою під керівництвом доцента Остафійчука Б.К. розробляються нові керамічні матеріали та технологія гарячого пресування під час індукційного нагріву деталей складної конфігурації для роботи в сильноагресивних середовищах хемічного виробництва та захисні покриття для металів і стопів.

6. У цей час основна тематика досліджень була пов'язана з оборонною промисловістю. У лабораторії були розроблені і запропоновані до впровадження у виробництво нові високодисперсні полікристалічні матеріали, які здатні поглинати високочастотне електромагнітне випромінювання.

7. У 1989 р. з ініціативи доцента Остафійчука Б.К. в Івано-Франківському державному педагогічному інституті створена спільна з Інститутом металофізики Академії Наук України лабораторія фізики магнітних плівок, яку він очолив і яка функціонує до цього часу. За короткий період колектив лабораторії за наукового керівництва кандидата фізико-математичних наук Остафійчука Б.К.:

- отримує нові результати, які стосуються механізму радіаційного дефектоутворення у монокристалічних епітаксійних ферит-гранатових плівках;
- розкриває фізичні засади утворення дефектів за низько- і середньодозовою йонною імплантацією;
- визначає кристалографічне положення йонів у структурі гранату до і після термічного відпалу;
- пропонує динамічну модель структури приповерхневого шару, модифікованого йонним опроміненням;
- проводить вимірювання частотно-часових залежностей електричних та магнітних параметрів моно- та полікристалічних феритових матеріалів;
- започатковує нові підходи до визначення профілів деформації поверхневих шарів монокристалічних магнітних і напівпровідникових матеріалів на основі динамічної теорії розсіювання Х-променів, що дозволило значно підвищити точність та надійність результатів і кількісно оцінити вплив механічних напруг на технологічно-контрольовані параметри тонких плівок;
- обґрунтовує ефекти значного зростання інтенсивності збудження обмінних спінових хвиль у ділянці надвисоких частот у приповерхневих шарах, модифікованих йонною імплантацією та термічним і радіаційним відпалом ферит-гранатових плівок, вирощених методом Чохральського;
- запропонує неруйнуючу пошарову метрологію структури і магнітних характеристик монокристалічних і феритових плівок з неоднорідним полем механічних напруг із застосуванням Х-проміневого, γ -резонансного та ЯМР методів.

Лабораторією зроблено вагомий науковий поступ у створенні нових і вдосконаленні існуючих технологій синтезу полікристалічних феритових матеріалів з напередзаданими властивостями для відхиляючих систем електронно-проміневих пристроїв та інших магнітоелектричних систем.

8. У травні 1993 р. кандидат фізико-математичних наук Остафійчук Б.К. на засіданні спеціалізованої вченої ради Інституту металофізики Національної Академії Наук України успішно захищає докторську дисертацію «Структура і магнітні властивості йонно-імплантованих ферит-гранатових плівок». У тому ж році обіймає посаду професора катедри фізики, а з листопада 1993 р. призначений проректором з наукової роботи Івано-Франківського державного педагогічного інституту, а пізніше – Прикарпатського університету. Одночасно, з 1994 р. є завідувачем катедри металофізики (тепер матеріалознавства і новітніх технологій). Будучи відповідальним за наукову роботу університету, проректор Остафійчук Б.К. відзначився вагомими досягненнями в організації та підтримці наукової роботи викладачів, аспірантів і студентів, сприяє підготовці докторів і кандидатів наук та створенню і роботою спеціалізованих вчених рад, організацією друкованих засобів наукової інформації і роботою в університеті новітніх центрів інформаційних засобів з виходом на глобальну систему Інтернет.

9. З 2000 р. – відмінник народної освіти, а в грудні 2002 р. професора Остафійчука Б.К. удостоєно звання лауреата Державної премії України в галузі науки і техніки та визнано лауреатом престижного обласного рейтингу «Галицькі кмітливіці року» в номінації «Кращий вчений-винахідник». Указом Президента України від 21.05.2005 р. професору Остафійчуку Б.К. присвоєно почесне звання «Заслужений діяч науки і техніки України», а у травні 2006 р. він обраний член-кореспондентом Національної Академії Наук України зі спеціальності «Експериментальна фізика. Фізика поверхні».

10. Остафійчук Б.К. – видатний вчений, роботи якого визнані як у нашій країні, так і за рубежом. За його керівництва і безпосередньої участі працює потужна наукова школа професорів, доцентів, докторантів, аспірантів, магістрантів і студентів. Колективи катедри та наукової лабораторії, які очолює професор Остафійчук Б.К., плідно працюють над вирішенням проблем плівкового матеріалознавства, фізики, хемії та технології магнітних матеріалів, стрімко розвиваються новітні методи із залученням сучасних нанотехнологій з метою отримання матеріалів для автономних джерел живлення і молекулярних накопичувачів енергії (суперконденсаторів). До того ж метою досліджень є, не тільки розробка технології, але й теоретичне та експериментальне розкриття механізмів фізико-хемічних процесів, які протікають у складних термодинамічних системах. Отримані лабораторні зразки хемічних джерел струму і суперконденсаторів, які у десятки разів перевищують кращі світові аналоги та прототипи. Чисельні винаходи захищені патентами і авторськими свідоцтвами. За останні роки в лабораторії активно досліджують новітні матеріали для сонячних електричних елементів енергії. Вагомі здобутки, які отримані співробітниками лабораторії, привели до визнання науковим світовим співтовариством м. Івано-Франківська провідним науковим центром синтезу новітніх матеріалів та розвитку функціонального матеріалознавства у Західному регіоні України. Ще одним підтвердженням

визнання здобутків та професіоналізму наукової школи професора Остафійчука Б.К., а також унікальності очолюваного ним наукового підрозділу свідчить рішення Кабінету Міністрів України у 2001 р. про надання науковій лабораторії статусу наукового надбання України.

Професор Остафійчук Б.К. – досвідчений науковець і педагог – має 45 років стажу науково-педагогічної діяльності. Про визнання наукової та педагогічної діяльності Б.К. Остафійчука свідчать присвоєння йому почесних звань «Відмінник освіти» (2000) та «Заслужений діяч науки і техніки» (2005), присудження Державної премії в галузі науки і техніки (2002), нагородження орденом Ярослава Мудрого V ступеня (2009) і медаллю «За заслуги перед Прикарпаттям III ступеня» (2010).

11. Професор Остафійчук Б.К. є автором кількох сотень наукових праць, з них 3 монографії, понад 160 статей, 20 авторських свідоцтв та патентів на винаходи. Під його науковим керівництвом захищено 14 дисертацій, з них 3 докторських, він здійснює керівництво цілою низкою наукових грантів, є ініціатором проведення наукових заходів різного рівня, членом редакційних колегій наукових видань, членом спеціалізованих вчених рад із захисту кандидатських та докторських дисертацій. Надзвичайну увагу приділяє вихованню талановитої наукової молоді – вже понад 30 років готує спеціалістів для освіти та народного господарства України. Ним видано 12 підручників та навчально-методичних посібників для вищої школи, є головою спеціалізованої вченої ради по захисту докторських і кандидатських дисертацій зі спеціальності «Фізика і хімія поверхні» та «Фізика колоїдних систем» (обидві – фізико-математичних наук).

12. За рішенням конференції трудового колективу професор Остафійчук Б.К. обраний і з лютого 2005 р. призначений ректором Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. За 2005-2012 роки ректор Остафійчук Б.К. визначив, що головними завданнями університету є: здійснення освітньої, навчальної, методичної, наукової, виховної і культурної діяльності; забезпечення умов для оволодіння системою знань про людину, природу й суспільство; забезпечення можливостей набуття студентами знань у певній галузі та підготовка їх до професійної діяльності; проведення наукових досліджень, як основи підготовки майбутніх фахівців і науково-технічного й культурного розвитку держави; підготовка молоді до самостійної педагогічної, наукової та виробничої діяльності; доуніверситетська підготовка вступників і підготовка та підвищення кваліфікації фахівців; післядипломна освіта; розвиток міжнародного співробітництва тощо.

13. Про стан університету під сучасну пору, що пов'язаний з успішною діяльністю його ректора Остафійчука Б.К., свідчать такі дані:

- **Університет готує фахівців** за освітньо-кваліфікаційними рівнями бакалавра, спеціаліста, магістра за денною та заочною формами навчання.

- **Рішенням ДАК від 2 липня 2009 року** (протокол № 79) університет визнано акредитованим за статусом вищого навчального закладу IV рівня (сертифікат про акредитацію РД – IV № 098032, дійсний до 1 липня 2019 року). При цьому визнано акредитованими за IV рівнем 16 спеціальностей з 27.

- **Для забезпечення досліджень проблем** українознавства в університеті відкрито Інститут українознавства (керівник професор В.В. Грещук), Науковий центр досліджень українського національно-визвольного руху Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника й Інституту політичних і етнонаціональних досліджень НАН України (керівник професор О.Ю. Карпенко).

- **В університеті функціонують також підрозділи** науково-педагогічного спрямування: Науково-дослідний центр «Педагогіка і психологія вищої школи» Інституту вищої освіти АПН України й Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника (керівник доцент В.І. Костів) і Науково-методичний центр «Українська етнопедagogіка і народознавство» АПН України та Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника (керівник професор Н.В. Лисенко). З метою вивчення інтеграційних процесів України в Європу створено Прикарпатський центр політичних та євроінтеграційних досліджень (керівник професор В.В. Марчук), науковий інформаційно-аналітичний центр НАТО (керівник доцент О.М. Білоус), центр полоністики (керівник доцент О.М. Пелехата).

- **У напрямі фундаментальних досліджень** працюють: Фізико-хімічний інститут (керівник професор Д.М. Фреїк) і спільна науково-дослідна лабораторія «Фізика магнітних плівок» Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника (керівник професор Б.К. Остафійчук), яку визнано національним надбанням України.

- **В університеті працюють творчі колективи**, які мають звання народних: ансамблі – вокально-хореографічний «Верховинка» (керівник заслужений працівник культури України Б.В. Стасько), вокально-інструментальний «Усмішка» (керівник заслужений працівник культури України Ю.С. Фейда), вокальні – «Гуцулочки» (керівник заслужений працівник культури України М.В. Клепар), «Росинка» (керівник заслужений діяч мистецтв України Х.О. Михайлюк). У 2005 році започаткували свою діяльність симфонічний оркестр (керівник заслужений діяч мистецтв України Р.Г. Дорожівський) і хореографічний ансамбль «Буковель» (керівник заслужений працівник культури України Ю.С. Фейда). Діють творчі колективи: чоловічий вокальний ансамбль (керівник заслужений артист України М.В. Попелюк), жіночий камерний хор (керівник заслужений працівник культури України, доцент

Ж.Й. Зваричук), чоловіча хорова капела «Явір» (керівник заслужений працівник культури України Р.О. Дончук), змішаний хор (керівник заслужений працівник культури України О.В. Ничай), ансамбль бандуристок (керівник кандидат мистецтвознавства В.Г. Дутчак), джаз-класик «Диксиленд» (керівник С.В. Єднак), квартет саксофоністів (керівник О.Ю. Мельник), інструментальний квартет (керівник Б.В. Парумба). Загалом у творчих художніх колективах залучено близько двох тисяч студентів і викладачів університету.

• **3 року в рік спортивну славу України** на міжнародних змаганнях примножують студенти: Д. Згоба – заслужений майстер спорту, золота та срібна призерка етапу Кубка світу зі спортивної гімнастики, золота призерка 24 Всесвітньої Універсиади зі спортивної гімнастики; М. Квятковська – майстер спорту міжнародного класу, золота призерка VIII літньої Універсиади України, золота призерка чемпіонату Європи з вільної боротьби; І. Харів – майстер спорту, золота призерка Чемпіонату України серед юніорів, срібна призерка Чемпіонату Європи з вільної боротьби; Н. Троценко – майстер-спорту, золотий призер VIII літньої Універсиади України з важкої атлетики, золотий призер Кубка України, срібний призер Чемпіонату Європи, чемпіонка Чемпіонату з важкої атлетики; Я. Зав'ялова – майстер спорту, золота призерка Чемпіонату України, бронзова призерка Чемпіонату Європи з боксу серед жінок; В. Рій – майстер спорту міжнародного класу, золотий призер Чемпіонату світу серед учасників з вадами слуху з футболу; І. Гребинський і Р. Бочкур – майстри спорту міжнародного класу, чемпіони Всесвітньої Універсиади з футболу. Серед студентів університету – 1 заслужений майстер спорту, 4 майстри спорту міжнародного класу, 17 майстрів спорту, 22 кандидати в майстри спорту. Серед випускників університету бронзовий призер Олімпійських ігор у Сідней 2000 р., майстер спорту міжнародного класу з боксу А. Федчук, учасники Олімпійських ігор в Афінах, майстри спорту міжнародного класу Т. Ляхович, Є. Сулейманов, В. Полякон.

Успішно виступає у Вищій лізі України жіноча волейбольна команда «Університет». Багато досягнень на рахунку футбольного клубу «Прикарпаття».

До послуг спортсменів і студентів університету стадіон, чотири спортивних зали, спортивно-оздоровчий комплекс «Смерічка» (с. Микуличин, на 300 місць), лижна база (с. Ворохта, на 50 місць). Тут проводяться спортивні збори, навчальні заняття, а також відпочинок студентів і викладачів. У літній період комплекс приймає на відпочинок й оздоровлення дітей і підлітків.

• **Інститути, факультети та катедри університету** підтримують зв'язки з Національною академією наук України, Західним науковим центром, Київським, Львівським, Харківським, Ужгородським, Чернівецьким та іншими університетами й вищими навчальними закладами України. Університет підтримує зв'язки з багатьма закордонними науковими та навчальними закладами – Австрії, Білорусії, Іспанії, Італії, Канади, Китаю, Куби, Литви, Нідерландів, Німеччини, Польщі, Росії, Румунії, Словенії, США, Туреччини, Франції, Чехії. Щорічно понад 80 викладачів, аспірантів і студентів університету проходять наукове стажування, підвищують кваліфікацію в університетських наукових центрах інших країн.

• **На сьогодні університет готує фахівців** за освітньо-кваліфікаційними рівнями молодшого спеціаліста, бакалавра, спеціаліста та магістра:

а) молодшого спеціаліста за спеціальностями: Правознавство; Організація туристичного обслуговування; Організація обслуговування в готелях;

б) бакалавра за напрямками підготовки: Дошкільна освіта; Початкова освіта; Соціальна педагогіка; Фізичне виховання; Здоров'я людини; Театральне мистецтво; Хореографія; Музичне мистецтво; Образотворче мистецтво; Дизайн; Декоративно-прикладне мистецтво; Філософія; Історія; Філологія; Психологія; Політологія; Міжнародні відносини; Правознавство; Економічна кібернетика; Маркетинг; Фінанси і кредит; Облік і аудит; Менеджмент; Хемія; Біологія; Географія; Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування; Математика; Фізика; Прикладна фізика; Статистика; Прикладна математика; Інформатика; Комп'ютерна інженерія; Лісове і садово-паркове господарство; Готельно-ресторанна справа; Туризм;

в) спеціаліста за спеціальностями: Дошкільна освіта; Початкова освіта; Соціальна педагогіка; Фізичне виховання; Фізична реабілітація; Театральне мистецтво; Хореографія; Музичне мистецтво; Образотворче мистецтво; Дизайн; Декоративно-прикладне мистецтво; Філософія; Релігієзнавство; Історія; Українська мова і література; Мова і література (англійська, польська, російська, німецька, французька); Психологія; Політологія; Міжнародні відносини; Правознавство; Економічна кібернетика; Маркетинг; Фінанси і кредит; Облік і аудит; Менеджмент організацій і адміністрування; Менеджмент зовнішньоекономічної діяльності; Хемія; Біологія; Біохемія; Географія; Екологія та охорона навколишнього середовища; Математика; Фізика; Радіофізика і електроніка; Статистика; Прикладна математика; Інформатика; Агрохемія і ґрунтознавство; Лісове господарство; Готельно-ресторанна справа; Туризмознавство;

г) магістра за спеціальностями: Дошкільна освіта; Початкова освіта; Соціальна педагогіка; Фізичне виховання; Музичне мистецтво; Образотворче мистецтво; Дизайн; Декоративно-прикладне мистецтво;

Філософія; Релігієзнавство; Історія; Українська мова і література; Мова і література (англійська, польська, російська, німецька, французька); Психологія; Політологія; Міжнародні відносини; Правознавство; Економічна кібернетика; Маркетинг; Фінанси і кредит; Облік і аудит; Менеджмент організацій і адміністрування; Менеджмент зовнішньоекономічної діяльності; Хемія; Біологія; Біохемія; Математика; Фізика; Радіофізика і електроніка; Прикладна математика; Інформатика; Агрохемія і ґрунтознавство; Лісове господарство; Туризмознавство.

• **Загальна кількість напрямів підготовки молодших спеціалістів** – 3 з ліцензованим обсягом прийому 110 осіб, з них на денну форму навчання – 90 осіб, на заочну – 20.

• **Загальна кількість напрямів підготовки бакалаврів** – 38 з ліцензованим обсягом прийому 7 595 осіб, з них на денну форму навчання – 3 365 осіб, на заочну – 4 230.

• **Загальна кількість спеціальностей**, за якими здійснюється підготовка спеціалістів, 45 з ліцензованим обсягом прийому 5 090 осіб, з них на денну форму навчання – 2 740 осіб, на заочну – 2 350.

• **Загальна кількість спеціальностей**, за якими здійснюється підготовка магістрів, 37 з ліцензованим обсягом прийому 876 осіб, з них на денну форму навчання – 538 осіб, на заочну – 338.

• **Рівень акредитації напрямів спеціальностей і підготовки**, за якими ведеться навчання:

а) Напрямок підготовки: Педагогічна освіта [спеціальність: Дошкільна освіта (рівень акредитації IV); Початкова освіта (IV); Соціальна педагогіка (IV)];

б) Фізичне виховання, спорт і здоров'я людини [Фізичне виховання (IV); Фізична реабілітація (III)];

в) Мистецтво [Театральне мистецтво (III); Хореографія (III); Музичне мистецтво (IV); Образотворче мистецтво (IV); Декоративно-прикладне мистецтво (IV); Дизайн (IV)];

г) Гуманітарні науки [Філософія (IV); Релігієзнавство (IV); Історія (IV); Українська мова та література (IV); Мова та література (англійська) (IV); Мова та література (німецька) (IV); Мова та література (французька) (IV); Мова та література (польська) (IV); Мова та література (російська) (IV)];

г) Соціально-політичні науки [Психологія (IV); Політологія (за сферами політичної діяльності) (IV)];

д) Право [Правознавство (IV)];

е) Економіка і підприємництво [Фінанси і кредит (IV); Облік і аудит (IV); Маркетинг (III); Економічна кібернетика (IV)];

е) Менеджмент і адміністрування [Менеджмент організацій і адміністрування (III); Менеджмент зовнішньоекономічної діяльності (III)];

ж) Природничі науки [Біологія (IV); Біохемія (IV); Географія (III); Екологія і охорона навколишнього середовища (III); Хемія (IV)];

з) Фізико-математичні науки [Фізика (IV); Математика (IV); Радіофізика і електроніка (IV); Статистика (IV)];

і) Системні науки та кібернетика [Інформатика (IV)];

ї) Сільське господарство та лісництво [Агрохемія і ґрунтознавство (IV); Лісове господарство (IV)];

й) Сфера обслуговування [Туризм (IV); Готельне господарство (III)];

к) Інформатика та обчислювальна техніка [Комп'ютерна інженерія (II)].

• **Кількість спеціальностей**, акредитованих за четвертим рівнем, – 35, що складає 78% від загальної кількості (45 спеціальностей).

• **За 7 років каденції ректора Остафійчука Б.К.** університет доріс до такої структури:

а) 8 навчальних інститутів: Юридичний інститут, Педагогічний інститут, Інститут мистецтв, Інститут природничих наук, Інститут туризму, Інститут філології, Інститут історії і політології, Коломийський інститут (м. Коломия);

б) 6 факультетів: іноземних мов, філософський, математики та інформатики, економічний, фізико-технічний, фізичного виховання та спорту;

в) 4 навчально-консультаційні центри: Долинський, Калуський, Рахівський, Чортківський;

г) 2 коледжі: Юридичний, Верховинський коледж туризму і готельного господарства.

• **У період з 2005 до 2011 років** в університеті відкрито підготовку бакалаврів з 3 напрямів підготовки: екологія та охорона навколишнього середовища (2005), міжнародні відносини (2007) і комп'ютерна інженерія (2008), прикладна математика (2007).

• **Станом на 1 вересня 2011 року** в університеті навчалось 17 508 студентів. Контингент денної форми навчання становить 10 465 осіб, заочної – 7 043.

• **В університеті функціонує** потужна локальна комп'ютерна мережа з виходом в Інтернет, яка об'єднує 920 сучасних комп'ютерів. Усі корпуси університету, а також відокремлені підрозділи, підключені до мережі оптово-локонними та виділеними каналами зв'язку. Магістерські, дипломні та бакалаврські роботи виконуються студентами з використанням комп'ютерної техніки.

Для забезпечення діяльності єдиної університетської інформаційної системи створено потужний сервер баз даних, який підключено до мережі з виходом в Інтернет. Інформація, розміщена на сервері,

поділяється на два типи: внутрішнього застосування і та, яка використовується для представлення університету в Інтернеті.

Для доступу до інформаційної бази розроблена програмна оболонка, яка передбачає три рівні доступу: зовнішніх користувачів через мережу Інтернет; користувачів внутрішньої університетської мережі; відповідальних операторів університетських структур з можливістю оновлення інформації.

Навчальний процес забезпечують 25 комп'ютерних класів, оснащених сучасним обладнанням, 12 мультимедійних кабінетів.

У складі Центру інформаційних технологій функціонує вузол Інтернет, який сьогодні є одним з найбільших інтернет-провайдерів у західному регіоні України. Він має розвинуту інфраструктуру, сучасне обладнання та кваліфікований персонал. Послугами вузла Інтернет університету, крім студентів, аспірантів, викладачів, користуються державні організації, банки, інформаційні агенції, наукові та навчальні заклади, фірми й корпорації, усього близько 150 юридичних осіб.

- **Центром дистанційного навчання** та контролю знань розроблено систему дистанційного навчання, яка дозволяє створити курс будь-якого спрямування, удосконалити процес навчання, використовуючи систему тестування і контролю знань.

- **Розроблено систему тестування** та оцінювання знань для вступних випробувань, яка забезпечила тестування більш ніж 30 тис. абітурієнтів, що одночасно проходили тестування з профільюючого предмета й української мови.

- **З 2006 року в Центрі створено** локальну мережеву академію Cisco, яка є однією з провідних структур з підготовки спеціалістів мережевих технологій світового рівня. Загалом в університеті функціонують 10 автоматизованих систем – «Деканат», «WEB-презентація кафедри», «Електронний документообіг», «Приймальна комісія», «Конкурс», «Віддалений контроль аудиторій», «Управління абонентським доступом», «FTP-архів» та ін.

- **Науково-педагогічні працівники** Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника успішно працюють над виданням навчальної, науково-методичної літератури, монографій: за період 2005-2011 р.р. видано: 305 монографій загальним обсягом 4783 друк. арк.; 120 підручників загальним обсягом 2013 друк. арк.

- **Студенти університету щорічно отримують** персональні та іменні стипендії за високі досягнення в навчальній та науковій роботі: стипендію Президента України, стипендію Кабінету Міністрів України, стипендію Верховної Ради України, стипендію імені В.С. Грушевського, стипендії Івано-Франківської обласної державної адміністрації та голови обласної ради, за досягнення в науково-дослідній роботі та стипендії вченої ради університету (імені Т.Г. Шевченка, імені І.Я. Франка, імені В.С. Стефаника, імені Р. Шухевича), благодійного фонду Віктора Пінчука «Завтра.УА».

- **Працевлаштування випускників за 2005-2011 р.р.** становить 69-97% випускників-спеціалістів та 91-100% випускників-магістрів. Більшість випускників університету (76,5%) отримують роботу в населених пунктах Івано-Франківської області.

- **Станом на 25 листопада 2011 року** в університеті працюють 915 штатних науково-педагогічних працівників, з них 666 (73%) із вченими званнями та науковими ступеннями, з них 88 (10%) докторів наук, професорів і 12 наукових співробітників, чисельність штатних докторів наук, професорів за 2005-2011 р.р. збільшилася на 19 осіб, кандидатів наук, доцентів – на 192 особи.

- **Серед штатних співробітників:** 1 член-кореспондент НАН України, 1 дійсний член НАПН України, 4 академіка Академії технологічних наук України, 3 лауреати Державної премії України в галузі науки і техніки, 58 науково-педагогічним працівникам присвоєні почесні звання України.

- **Зростає чисельність жінок** у числі науково-педагогічних працівників (58%), серед завідувачів кафедр, керівників структурних підрозділів вони становлять 26%.

- **За звітний період вдалося зберегти** позитивну тенденцію омолодження науково-педагогічних кадрів. Протягом останніх років фактично незмінним залишається відсоток науково-педагогічних кадрів пенсійного віку (21%). Цілеспрямована кадрова політика дозволила суттєво підвищити кількість викладачів віком до 40 років з 410 у 2005 році до 484 у 2011 році.

- **Основними джерелами підготовки** науково-педагогічних кадрів вищої кваліфікації в університеті є докторантура, аспірантура, інститут здобувачів. Так, за 2005-2011 р.р. докторські дисертації захистили 26 осіб (у т.ч. 7 докторантів), кандидатські дисертації – 427 осіб (у т.ч. 329 аспірантів).

- **Особливе значення в університеті** надається соціологічним опитуванням «Викладач очима студента», як засобу діагностики, що дозволило оцінювати не лише діяльність науково-педагогічних працівників, але й організацію навчального процесу. Змістові блоки анкет дають можливість визначити рівень викладання дисципліни викладачем та вміння підтримувати навчальну дисципліну в аудиторії, його професійну компетентність. У процесі опитування вивчається ставлення студентів до організації самостійної роботи, процедури контролю та підсумкового оцінювання, передбачено отримання інформації щодо протиправних дій з боку викладачів. Протягом останніх трьох років опитано майже 7 тис. студентів денної й заочної форм навчання, проведено цільове анкетування щодо 52 науково-

педагогічних працівників. Результати кожного етапу дослідження розглядалися на засіданнях ректорату, вченої ради університету при розгляді конкурсних питань.

• **Створена й функціонує система організації** фундаментальних досліджень і прикладних розробок, інноваційної діяльності, формування й реалізації перспективних і поточних планів, удосконалення нормативно-правової бази, що дало змогу створити й розвинути наукові школи університету. Сьогодні в університеті функціонує 7 провідних наукових шкіл:

Наукова школа з фізико-хімічних проблем тонкоплівкового матеріалознавства (з 1968 р.);

Школа магнетизму і нанотехнологій (з 1977 р.);

Прикарпатська дериватологічна школа (II половина XX ст. заснування);

Етноісторична школа (з 1996 р.);

Наукова біохімічна школа «Біохімія адаптацій» (з 1998 р.);

Історія шкільництва та педагогічна думка Галичини (з 1995 р.);

Школа мистецтвознавства (пластичне мистецтво) (з 1998 р.).

• **Підготовка наукових і науково-педагогічних працівників** вищої кваліфікації реалізується через навчання в аспірантурі та докторантурі. У 1991 році на базі Прикарпатського університету імені Василя Стефаника була відкрита постійно діюча аспірантура за шістьма спеціальностями. У 1994 році на базі Прикарпатського університету імені Василя Стефаника відкрита докторантура й нині функціонує 11 спеціальностей докторантури, де навчаються 18 докторантів, серед них є випускники аспірантури власного університету. Так, станом на 21.11.2011 року в аспірантурі відкрито 59 спеціальностей за 18 напрямками. Сьогодні в аспірантурі навчаються 445 аспірантів, серед них 19 аспірантів навчаються за рахунок контрактної форми навчання, 253 аспіранти – з відривом від виробництва (з них 3 аспіранти – на контрактній формі) і 192 аспіранти навчаються без відриву від виробництва (з них 22 аспіранти – на контрактній формі). На всіх етапах підготовки фахівців в університеті залучені доктори та кандидати наук.

Протягом зазначеного періоду (2005-2011 р.р.) через аспірантуру було підготовлено 763 аспіранти, серед них 533 з відривом від виробництва та 230 без відриву від виробництва. На цей час 445 осіб є аспірантами та 18 – докторантами нашого університету.

• **В університеті функціонує десять спеціалізованих вчених рад** з правом прийняття до розгляду кандидатських дисертацій, з них дві спеціалізовані вчені ради з правом прийняття до розгляду докторських дисертацій. Це – спеціалізована вчена рада Д 20.051.06 на здобуття наукового ступеня доктора (кандидата) фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні та 01.04.24 – фізика колоїдних систем; спеціалізована вчена рада Д 20.051.05 на здобуття наукового ступеня доктора (кандидата) історичних наук за спеціальностями 07.00.01 – історія України та 07.00.05 – етнологія. Функціонування спеціалізованих вчених рад 2005-2011 р.р. у розрізі спеціальностей:

фізика і хімія поверхні (фізико-математичні науки) (24 захищено дисертацій);

фізика колоїдних систем (фізико-математичні науки) (5);

історія України (27);

етнологія (17);

загальна педагогіка та історія педагогіки (50);

українська мова (37);

хімія твердого тіла (14);

фізика і хімія поверхні (хімічні науки) (5);

педагогічна та вікова психологія (61);

українська література (28);

теорія та історія культури (мистецтв) (6);

декоративне і прикладне мистецтво (6);

математичний аналіз (2);

математичне моделювання та обчислювальні методи (3);

фізична культура, фізичне виховання різних груп населення (6);

фізична реабілітація (1).

За семирічний період на засіданнях спеціалізованих вчених рад університету було захищено 289 дисертацій, з них 3 – докторські. Загалом науково-педагогічними працівниками Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника протягом 2005-2011 р.р. захищено 413 кандидатських і 30 докторських дисертацій.

• **Наукові дослідження** в Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника виконуються співробітниками 3 навчально-наукових інститутів, 18 навчально-наукових та науково-освітніх центрів, 81 катедр, 13 навчально-наукових і науково-дослідних лабораторій. До наукової роботи в Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника залучено 967 працівників.

Переважаюча кількість науково-дослідницьких робіт виконується за напрямками: «Фундаментальні дослідження з найважливіших проблем природничих, суспільних та гуманітарних наук», «Збереження

навколишнього середовища (довкілля) та сталий розвиток», «Проблеми демографічної політики, розвитку людського потенціалу та формування громадянського суспільства», «Нові речовини та матеріали», «Новітні біотехнології, діагностика і методи лікування», «Нові комп'ютерні засоби та технології інформатизації суспільства», «Новітні та ресурсозберігаючі технології».

• **Протягом 2005-2011 років** університет презентував свої наукові здобутки та навчальні досягнення на 57 міжнародних, 91 національних та регіональних виставках і ярмарках, де було представлено 1 248 експонатів та отримано нагороди й відзнаки, з них 57 Всеукраїнських та 39 Міжнародних конференцій проведено у стінах Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

• **В університеті виходять друком** періодичні наукові видання, а саме: 11 серій Вісників (усі видання фахові), 6 збірників наукових праць (4 фахові), 8 наукових журналів (4 фахові):

а) Вісники Прикарпатського університету: Серія: Філологія (у т. ч. іноземна) (Фах.), Серія: Математика. Фізика (Фах.), Серія: Хімія (Фах.), Серія: Біологія (Фах.), Серія: Історія, Серія: Педагогіка, Серія: Філософські і психологічні науки, Серія: Мистецтвознавство, Серія: Економіка, Серія: Фізична культура, Серія: Політологія.

б) Збірники: Вісник Центру НАТО, Актуальні проблеми чинного законодавства України, Збірник наукових праць: філософія, соціологія, психологія, Збірник студентських наукових праць «Єврика», Моделювання регіональної економіки, Актуальні проблеми розвитку економіки регіону.

в) Наукові журнали: Галичина, Фізика і хімія твердого тіла, Українознавчі студії, Етнос і культура, Гірська школа, Студентські історичні зошити, Карпати: людина, етнос, цивілізація, Карпатські математичні публікації.

За період 2005-2011 р.р. започатковано видання 1 серії Вісника, 2 збірників та 4 наукових журналів.

• **Студенти Прикарпатського національного університету** проходять стажування, навчальні та наукові практики за кордоном. Зокрема, студенти університету стажувались у вищих навчальних закладах Республіки Польща, США та Китайської Народної Республіки.

• **За період 2005-2011 р.р.** у Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника реалізовувалися такі міжнародні проекти:

а) Філологія – Швейцарія. Європейське фразеологічне товариство «Єврофраз» – «Widespread Idioms in Europe and beyond»;

б) Право – Представництво Європейської комісії / Україна, Український Центр Порозуміння – «Розвиток в Україні мережі Центрів відновного правосуддя в громадах»;

в) Туризм – Польща. Міністерство закордонних справ, Посольство Республіки Польща в Україні – «Гірський туризм в Україні та розвиток туризму в Карпатському Євро регіоні»;

г) Фізика – США. Фонд цивільних досліджень та розвитку США – «Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення енергії»;

г) Екологія – Міністерство лісового господарства. Чеська Республіка – «Охорона і дослідження пралісових екосистем Карпат»;

д) Туризм, інформаційні технології – Вищі навчальні заклади Грузії, Білорусі, Італії, Австрії, Словаччини, Німеччини. З боку України – Консорціум вищих навчальних закладів – «158739-TEMPUS-1-2009-1-1-D-TEMPUS-JPHES-«WNET»;

е) Право – Швейцарія. Швейцарська агенція розвитку і співробітництва – «Стратегії міліції щодо профілактики злочинності неповнолітніх»;

е) Біологія – ФРН. Федеральне Міністерство досліджень і технологій ФРН – «Риби як модель для вивчення змін довкілля, спричинених людиною»;

ж) Біологія – Республіка Польща. Ягеллонський університет – «Дріжджі як модель вивчення окисно-відновного статусу, його сприйняття і регуляція антиоксидантних ферментів»;

з) Історія – Угорська Республіка. Печський університет. Словацька Республіка. International Visegradfund – «The Hungarian documents (the Arpad and Anjou period) about the Rus – Hungarian relations IX-XIV»;

і) Фізика – Республіка Польща. Інститут фізики академії наук Польщі – «Сонячні елементи 3-го покоління: синтез та властивості матеріалів»;

ї) Фізика – Республіка Білорусь. Білоруський національний університет м. Мінськ – «Топологічні типи і оптичні властивості нанокристалічних структур на основі сполук AlVbVI»;

й) Навчальний процес, міжнародний обмін – Республіка Польща, Варшавський університет – «Створення Міжнародного центру зустрічей студентської молоді України та РП»;

к) Астрономія, біологія, географія, археологія, туризм – Республіка Польща, Варшавський університет – «Відбудова колишньої астрономічної обсерваторії на горі Попиван (Івано-Франківська обл.)»;

л) Етнографія, туризм, діалектологія – Республіка Польща, Варшавський університет, Посольство Республіки Польща в Україні – «Створення Етнографічного центру ім. С. Вінченза у с. Бистрець Верховинського району Івано-Франківської обл.».

У травні 2007 року Івано-Франківська обласна рада спільно з Прикарпатським національним університетом імені Василя Стефаника та Варшавським університетом вийшли з ініціативою створення на базі Прикарпатського університету Міжнародного центру зустрічей студентської молоді України та РП.

Астрономічна обсерваторія на горі Попиван (2028 м, Карпати) була введена в експлуатацію 1938 року, як обсерваторія Варшавського університету. Під час Другої світової війни й у післявоєнний час вона зазнала руйнації й станом на сьогодні залишилися тільки її зруйновані кам'яні стіни.

28 грудня 2010 р. Верховинська районна рада прийняла рішення передати на баланс Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника будинок колишньої обсерваторії на горі Попиван.

Прикарпатський національний університет спільно з Варшавським університетом на підставі оцінок науковців-астрономів прийняли рішення про відновлення діяльності обсерваторії як навчально-наукового центру для студентів обох країн.

- У Прикарпатському національному університеті діють Міжнародні центри: центр полоністики здійснює мовні курси з польської мови з правом видачі сертифікату; науковий інформаційно-аналітичний центр НАТО; навчально-методичний та науковий «Центр досліджень Центрально-Східної Європи»; навчально-методичний та науковий «Центр політичних та євроінтеграційних досліджень».

- У Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника у 2005-2011 р.р. працювали викладачі (іноземні громадяни) з США, Республіки Польща, КНР, Республіки Білорусь, Республіки Молдова, Французької Республіки.

- Прикарпатський національний університет є членом у міжнародних організаціях та об'єднаннях: «Євразійська асоціація університетів»; «Європейська асоціація університетів»; «Консорціум Варшавського університету та українських університетів».

- У Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника діють 3 музеї: Музей освіти Прикарпаття, заснований у 1980 році; Музей археології Прикарпаття Інституту історії та політології знаходиться в аудиторії №619 гуманітарного корпусу. Музей був створений у 1980 році; Музей катедри історії України був створений 27 квітня 2001 року.

- У Відділі етнології Інституту історії, етнології та археології Карпат Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника з 2007 року ведеться організаційна робота щодо створення Музею старожитностей Карпатського краю.

- Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника має сучасну матеріальну й розвинену соціальну інфраструктуру. Основними складовими матеріально-технічної бази університету є:

- а) 19 будівель у м. Івано-Франківськ, 11 будівель за межами міста (м. Коломия, м. Рахів, м. Калуш, м. Долина, с. П'ядики, смт Ворохта та ін.) загальною площею 97 378 м²;

- б) 6 гуртожитків площею 24 584 м², у яких одночасно можуть проживати 2 630 осіб. Сьогодні мають потреби в гуртожитку 3 100 студентів, 85 % з яких ним забезпечені;

- в) земельні ділянки, на яких розташований університет, складають загалом 93 798 га і мають Державні акти на право постійного користування.

- г) 40 842 м² – площа, яку орендує Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, у т. ч.:

- 2 132 м² – частина приміщення під гуртожиток у коледжі фізвиховання;

- 201 м² – приміщення під музичне відділення Інституту мистецтв у БУ № 3;

- 540 м² – басейн у коледжі фізвиховання;

- 434,5 м² – приміщення під лабораторію та навчальні аудиторії катедри радіофізики та електроніки в ДП ВО "Карпати";

- 53 м² – під навчальну лабораторію в ПП «Чорний ліс»;

- 560,72 м² – навчальні аудиторії в ЦНТЕІ;

- 595,44 м² – приміщення під НКЦ у Тернопільській облраді;

- 202,65 м² – спортзал у загальноосвітній середній школі;

- 33 820 м² – спорткомплекс в ІФНТУНГ.

- г) 2005 року введено в дію 27-квартирний будинок для викладачів. В університеті функціонує комплекс студентських їдалень «Калина», що включає 2 їдальні та 9 кафе, 2 буфети загальною площею 2 846 м² на 870 посадкових місць.

- д) У 2001-2003 роках коштами університету реконструйовано стадіон «Наука» з побутовими та навчальними приміщеннями, обладнано тренажерний зал, два спортивних зали, побудовано на міському озері приміщення та пристань для спортивних човнів. У 2010 р. відремонтований і почав функціонувати спортивний зал на вул. А. Сахарова, 38. Студенти мають можливість користуватися послугами санаторію-профілакторію «Здоров'я» першої акредитаційної категорії (сертифікат МОЗ України МЗ №005925 від 01.07.2005р.), де функціонують фізіотерапевтичні, неігальнеологічне відділення, кабінет

масажу, маніпуляційний кабінет, спальний корпус на 75 місць, харчоблок. У фізіотерапевтичному відділенні застосовуються дарсонвалізація, гальванізація, ультразвукова та УВЧ-терапія, лікування поляризованим світлом. Бальнеологічне відділення забезпечує підводний душ-масаж, гідроколонотерапію, тепловікування у кліматичній кольородинамічній «Квант-камері», водолікування в багатофункціональній бальнеологічній ванні «Квант». У 2008 році розпочав роботу «Здоровпункт», де працюють 16 лікарів різного профілю. До послуг спортсменів і студентів університету – спортивно-оздоровчий комплекс «Смерічка» в с. Микуличин загальною площею 3,5 га на 300 місць та лижна база в смт Ворохта загальною площею 0,35 га на 50 місць, які знаходяться в мальовничому місці Карпат. Тут проводяться спортивні збори, навчальні заняття, а також відпочивають студенти, викладачі, інші працівники. У літній період комплекс приймає на відпочинок й оздоровлення дітей і підлітків.

е) У 2000 р. уведено в дію Будинок вчених (вул. Шевченка, 79) загальною площею 1 013 м², який став центром науки університету. Тут розміщується відділ аспірантури та докторантури, відділ інтелектуальної власності (38,7 м²), читальний зал наукової літератури (72,9 м²), архів (53,0 м²), актовий зал (109,7 м²), конференц-зала (72,9 м²) та готельні номери для запрошених науковців (184,8 м²). У Будинку вчених проходять засідання спеціалізованих вчених рад, захисти кандидатських та докторських дисертацій, засідання вченої ради університету та наукових конференцій.

е) Вартість основних засобів, які знаходяться на балансі університету станом на 01.11.2011 року, становить 124 599 000 грн.

ж) На балансі університету знаходяться: будинки і споруди – 36 од. (у т.ч. навч. корпуси – 30 од.; гуртожитки – 6 од.); бібліотеки – 1; бібліотечні пункти – 9 од.; читальні зали – 21 од. на 1 002 посадкові місця; стадіони – 1 од.; спортивні зали – 3 од.; спортивно-оздоровчі комплекси – 2 од.; будинок вчених – 1 од.; видавничо-дизайнерський відділ – 1 од.; актові зали – 4 од.; танцювальні зали – 2 од.; науковий центр – 1 од.; музеї – 3 од.; житлові будинки – 1 од.; ботанічний сад – 1 од.; дендропарк – 1 од.; здоровпункт – 1 од. (обслуговують 16 лікарів); медпункт – 1 од. (м. Коломия); санаторій-профілакторій – 1 од. на 75 місць; персональні комп'ютери – 1528 од., з них 111 комп'ютерів на балансі університету, 417 – у спільному користуванні з ІФНТУНГ, відповідно, 7,18 студента припадає на 1 комп'ютер, на 100 студентів припадає 13,93 комп'ютера; автомобілі – 10 од.; медичне обладнання – повна комплектація здоровпункту; їдальні – 2 од., кафе – 9 од., буфети – 2 од. загальною площею 2 846 м².

з) Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника працює за програмою заміни централізованого опалення на автономне.

Розроблено програму використання альтернативного палива.

і) У період з 2005 до 2011 р.р. були виконані роботи з будівництва, реконструкції, капітального та поточного ремонту навчальних корпусів, гуртожитків, баз відпочинку. Зокрема:

капітальний ремонт аудиторного та головного навчальних корпусів із заміною вікон на енергозберігаючі та утепленням стін. Вартість робіт – 3 762 000 грн. (2005-2007 рр.);

будівництво студентського гуртожитку на вул. Сухомлинського в м. Івано-Франківськ на 520 місць. Вартість робіт – 9 040 595 грн. (2005- 2011рр.);

реконструкція корпусу ДП ВО «Карпати» під Інститут туризму з влаштуванням дахової котельні та заміною вікон на енергозберігаючі. Вартість робіт – 2 628 500 грн. (2006-2011 рр.);

капітальний ремонт гуртожитку № 4 на вул. Шевченка, 49а із заміною системи опалення, гарячого та холодного водопостачання. Вартість робіт – 2 156 000 грн. (2006 р.);

капітальний ремонт гуртожитку № 5 на вул. Сухомлинського, 2 із заміною системи опалення та труб гарячого й холодного водопостачання та заміною силових ліній. Вартість робіт 3 352 000 грн. (2007-2010 рр.);

ремонт навчального корпусу Педагогічного інституту на вул. С. Бандери, 1. Вартість робіт – 1 429 000 грн. (2008-2011 рр.);

капітальний ремонт гуртожитку № 1 на вул. Дорошенка, 18а із заміною труб холодного та гарячого водопостачання, водовідведення. Вартість робіт 2 670 000 грн. (2008-2011 рр.);

ремонт приміщень спортивно-оздоровчого комплексу «Смерічка» в с. Микуличин Яремчанської міської ради. Вартість робіт – 495 000 грн. (2006-2011рр.);

ремонт приміщень навчального корпусу Інституту мистецтв на вул. Сахарова, 34а. Вартість робіт – 320 000 грн. (2006-20011 рр.);

ремонт приміщень навчального корпусу Юридичного інституту на вул. Шевченка, 44 а. Вартість робіт – 980 000 грн (2006-2011 рр.);

капітальний ремонт фасаду головного корпусу університету на вул. Чорновола із заміною вікон на енергозберігаючі та утепленням стін. Вартість робіт – 1 118 000 грн. (2009 р.);

ремонт навчального корпусу НКЦ у м. Рахів Закарпатської обл. Вартість робіт – 160 000 грн. (2010 р.);

капітальний ремонт системи опалення в гуртожитку № 2 на вул. Коновальця, 141. Вартість робіт – 290 000 грн. (2010 р.);

капітальний ремонт дворового фасаду центрального корпусу із заміною вікон на енергозберігаючі та утепленням стін. Вартість робіт 1 825 000 грн. (2010р.);

ремонт спортивного комплексу на вул. А. Сахарова, 38. Вартість робіт – 1 200 000 грн. (2009-2011рр.);

виготовлена проектно-кошторисна документація Івано-Франківською філією інституту «Агропроект» на **капітальний ремонт спортивного комплексу**, у т.ч. плавального басейну. Зазначені роботи заплановано розпочати у 2012 році.

Використані джерела інформації

1. **Остафійчук Богдану Костянтиновичу – 60.** Наукова школа член-кореспондента НАНУ, професора Остафійчука Б.К. // Фізика і хімія твердого тіла. – Т. 9, № 1. – 2008. – С. 7-9, 202-206.
2. **Звіт ректора** Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Остафійчука Б.К. за 2005-2011 роки. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т, 2011. – 94 с.
3. **Наукова еліта Івано-Франківщини:** доктори наук, професори Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. – Івано-Франківськ: Нова Зоря, 2007. – С. 89-90.
4. **Стратегія розвитку** Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника на 2011-2020 р.р. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т, 2011. – 12 с.

Укладач

Сіренко Г.О. – професор, доктор технічних наук, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

На сьогодні Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника під орудою ректора Остафійчука Б.К. став одним з престижних і авторитетних навчальних закладів України, де поєднуються кращі національно-історичні, культурні традиції українського народу з європейським стилем навчання на засадах Болонського процесу.

За першу каденцію (2005-2012 р.р.) на посаді ректора Остафійчука Богдана Костянтиновича трудовий колектив Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника досяг вагомих успіхів на шляху до статусу науково-дослідницького університету європейського за формою та українського національного за змістом. Тому, член-кореспондент НАНУ, професор, доктор фізико-математичних наук Остафійчук Б.К. має всі підстави бути обраним трудовим колективом на другу каденцію на посаду ректора Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Бажаємо Вам, Богдане Костянтиновичу, успіхів на цьому тернистому шляху!

Редакційна колегія Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія «Хімія»

Іван Вакарчук: видатний фізик, наш Міністер освіти та науки

«Академічна свобода та університетська автономія – це наріжний камінь системи вищої освіти в усіх цивілізованих суспільствах».



Фізик-теоретик, організатор освіти та науки, громадський діяч. Міністер освіти і науки України (у 2007-2010 р.р.), доктор фізико-математичних наук (1980), заслужений діяч науки і техніки України (2006), лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки (2000), Герой України (2007), професор

Народився 6 березня 1947 року в с. Старі Братушани Єдинецького району (Республіка Молдова). У 1965-1970 роках навчався на фізичному факультеті Львівського державного університету імені Івана Франка, в 1970-1973 роках – в аспірантурі Львівського відділення Інституту теоретичної фізики АН УРСР. У 1974 році захистив кандидатську дисертацію "Застосування методу зміщень і колективних змінних до дослідження системи взаємодійних бозе-частинок близько абсолютного нуля", а в 1980 – докторську дисертацію "Мікроскопічна теорія бозе-рідини". Представник львівської наукової школи статистичної фізики, заснованої академіком НАН України І.Р. Юхновським. У 1973-1984 роках працював у Львівському відділенні Інституту теоретичної фізики АН УРСР (тепер Інститут фізики конденсованих систем НАН України): молодший науковий співробітник, старший науковий співробітник, завідувач відділу квантової статистики; з 1984 року – у Львівському державному університеті імені Івана Франка: професор, завідувач катедри теоретичної фізики. 13 листопада 1990 року обраний ректором Львівського державного університету імені Івана Франка (сучасна назва – Львівський національний університет імені Івана Франка). З грудня 2007 року по березень 2010 року – Міністр освіти і науки України. На цій посаді він проводив державницьку політику в галузі освіти – значно українізував її. З 2010 року він повернувся на посаду ректора Львівського національного університету імені Івана Франка. 2011 року Львівський університет святкує своє 350-річчя з ректором Вакарчуком І.О.

Львівський національний університет імені Івана Франка під керівництвом І. Вакарчука – це університет провідних наукових шкіл із міжнародним авторитетом. У ньому успішно працює більше 20 наукових шкіл з таких напрямів: фізика, хемія, математика, геологія, географія, економіка, філологія, право, історія тощо.

Поруч із тим формуються нові школи, які охоплюють усі ділянки академічного життя Університету. Яскравим прикладом є те, що 2008 року на Світовій олімпіаді з програмування у Канаді студенти Університету вперше в історії незалежної України вибороли золоті медалі, випередивши представників

Оксфорда та Принстона. Також програмісти Університету на останньому чемпіонаті світу зі спортивного програмування в США з-поміж 8305 команд посіли почесне 13-тє місце.

В Університеті працюють 177 докторів наук, професорів та 892 кандидатів наук, доцентів. Університет є єдиний в Україні, у якому вивчають усі слов'янські мови, і єдиний, де вивчення латинської мови – обов'язкове для всіх студентів, всіх спеціальностей.

Університет відіграє особливу роль у зміцненні та розбудові української державности та формуванні національної еліти, завдяки зусиллям багатьох поколінь студентів і випускників, викладачів і науковців Університету Україна утвердилася як модерна європейська держава.

За 20 років відновленої незалежності України відкрито п'ять нових факультетів, три коледжі, 50 нових кафедр, майже втричі зросла кількість студентів денної форми навчання. Шість наукових об'єктів одержали статус національного надбання України – це найвищий показник серед вищих навчальних закладів України. Університет отримав 10 навчальних корпусів у центральній частині міста. Університет завжди провадив політику патріотизму. У липні-серпні 2011 року у Львівському університеті було проведено чотири літні школи з української мови та українознавства. Цією акцією університет продовжує і розвиває традицію літніх курсів з української мови для іноземців. Цього разу учасниками літніх шкіл стали громадяни Польщі, Чехії, Франції, Німеччини, Канади, США, Південної Кореї, Австрії, Греції та ін. Крім того, Університет вшановує учасників національно-визвольної боротьби за незалежність України.

Реформування діяльності Університету підпорядковане головній меті: перетворенню Університету на європейський за зразком і український за духом. У березні 2010 року на Конференції трудового колективу було затверджено програму розвитку Університету, яку поступово та наполегливо виконує трудовий колектив Університету. Зокрема, створено Асоціацію випускників Університету. Нещодавно підписали Велику хартію університетів.

З осені 2010 року в корпусах університету, науковій бібліотеці та гуртожитках є Wi-Fi зона. У їдальнях запроваджено безготівковий розрахунок.

Значну увагу приділено забезпеченню рівних умов для безбар'єрного доступу до освіти осіб із особливими потребами, зокрема, у корпусах університету встановлено гідравлічні ліфти й автоматичні пандуси. Студенти Університету вже мають змогу займатися у новому басейні і вже показують високі результати на змаганнях із плавання.

Університет активізував свою діяльність і у книговидавничій сфері, зокрема функціонує Видавничий Центр, створено низку малих видавничих центрів на факультетах, відкрито книгарню.

У науковій бібліотеці університету здійснено перехід на єдиний електронний читацький квиток, сформовано локальну комп'ютерну мережу, підключено до неї факультетські бібліотеки, впроваджено автоматизовану систему обслуговування читачів. Студенти та викладачі отримали новий інформаційний ресурс – віртуальний читальний зал із найпопулярнішими, найнеобхіднішими та часто важкодоступними виданнями для забезпечення навчального процесу. Відкрито доступ до низки електронних ресурсів.

З метою запобігання плагіату започатковано створення електронної бази магістерських робіт, тестових баз даних. Введено в дію нові навчальні плани, відповідно до яких студенти мають змогу вільно вибирати гуманітарні дисципліни. Досвід цього року засвідчує велике розмаїття таких дисциплін.

Політика ректора І. Вакарчука спрямована на те, щоби Університет став органічною цілісністю, яка є спільнотою людей, яку об'єднує місія служіння науці та українському народові. Ця спільнота пізнає світ і збагачує його знаннями, творить гармонію академічної свободи і порядку. Влітку 2009 року Університет, як один із найпотужніших вищих навчальних закладів України, одержав статус самоврядного, дослідницького Університету.

Університет щороку надає 1 мільйон гривень на закупівлю дорогих сучасних приладів, які дозволяють проводити експериментальні дослідження на рівні світових стандартів. У межах проекту «Мільйон на прилад» цього року, до прикладу, придбали рідинний хроматограф для біологічного факультету.

Університет за українськими та світовими рейтингами на сьогодні посідає найвище місце серед ВНЗ України. Зокрема, за одним із найавторитетніших у світі рейтингом Webometrics, у січні цього року Львівський університет посів перше місце серед університетів України, а у рейтингу кафедри ЮНЕСКО «Топ 200 Україна» у 2009 році – 30 місце. За рейтингом 4 International Colleges & Universities – на 11-му місці серед усіх українських ВНЗ.

За підсумками вступної кампанії-2011 експерти визначили, що Львівський Університет є серед лідерів і одним із найпопулярніших серед абітурієнтів. Значно розширилася й географія зарахованих абітурієнтів. Це студенти з Криму, з Києва, Дніпропетровської, Донецької, Кіровоградської областей, а також і з-поза меж України.

Львівський університет славиться якісно високим рівнем підготовки фахівців і дуже популярним серед потенційних абітурієнтів. Університет має підписані угоди із 25 загальноосвітніми навчальними закладами не лише Львівщини, а й Івано-Франківської, Рівненської, Волинської, Тернопільської,

Черкаської областей тощо. Значну увагу зосереджено на питанні адаптації першокурсників. З метою допомоги в цьому непростому процесі в Університеті створено систему консультативних занять з окремих предметів. Порадники та психологічна лабораторія розробляють інформаційне забезпечення такої адаптації.

Студенти Львівського національного університету завжди стояли на патріотичних засадах. Згадаймо лише виступи студентів-українців на початку ХХ століття за створення Українського університету. Вони передували битві під Крутами, де молоді люди ціною свого життя показали зразок громадянських чеснот; «гранітні» протести українських студентів 1990 року та дієва участь у «помаранчевій» революції 2004 року, коли саме студенти Львівського університету масово виявили національну свідомість і продемонстрували волю до боротьби на захист національних інтересів.

Програма зовнішнього незалежного оцінювання почала діяти в Україні в той рік, коли міністром освіти був І. Вакарчук. Але сама система зародилася саме у Львівському університеті, де такі тестування проводилися з 1991 року. Що ж до результатів, то експерти і українські, і міжнародні визнали таку форму найбільшою в Україні за всі роки відновленої у 1991 році Незалежності.

Змінювалися міждержавні кордони, падали режими разом із їхніми ідеологіями, розвалювалися могутні імперії, а Львівський університет, переживши гуманітарні катаклізми, страхітливі війни, зміну правителів і суспільних стереотипів, упродовж трьох із половиною століть залишається незмінною в часі інтелектуальною інваріантою та гідно виконує свою високу місію.

На фронтоні головного корпусу Львівського національного університету імені Івана Франка написано: *Patriae decori civibus educandis* («Освічені громадяни – окраса батьківщини»).

Іван Вакарчук – автор понад 300 наукових праць, опублікованих в українських і зарубіжних наукових фахових журналах. Серед його робіт низка відомих монографій і підручників: "Лекції з загальної теорії відносності" (1990), "Квантова механіка" (1998, 2004, 2007), "Вступ до проблеми багатьох тіл" (1999), "Теорія зоряних спектрів" (2003). Він є засновником і головним редактором визнаного Європейським фізичним товариством "Журналу фізичних досліджень" (1996), де публікуються праці з основних галузей експериментальної і теоретичної фізики; науково-популярного журналу "Світ фізики" (1996); відповідальним редактором "Вісника Львівського університету. Серія Фізична"; членом редколегії теоретичного та науково-методичного часопису "Вища освіта України" і наукового журналу "Condensed Matter Physics".

Професора Івана Вакарчука вирізняє широта наукових інтересів: фізика квантових рідин, у тому числі теорія надплинності He^4 , теорія фазових переходів та критичних явищ, фізика неупорядкованих систем, фізика магнетних систем, математичні методи в теоретичній фізиці, фундаментальні проблеми квантової механіки та квантова інформатика, геофізика, загальна теорія відносності та космологія, теорія зоряних спектрів, філософія науки тощо. У кожній із цих ділянок він запропонував нові оригінальні підходи до вивчення різноманітних фізичних явищ і процесів. Широта наукових зацікавлень дозволяє вченому І. Вакарчуку застосовувати методи, які він створив для дослідження одних явищ, до інших явищ.

Іван Вакарчук – послідовний прихильник гуманізації природничих наук і міждисциплінарності як принципу класичної університетської освіти. Особливу увагу приділяє найновішим досягненням у науці та проблемам філософії науки, зокрема, таким напрямкам, як зв'язок між методами досліджень природничих і гуманітарних наук, виявлення спільних математичних механізмів, які "керують" процесами, що спостерігаються в науковій, гуманітарній, природничій та соціальній сферах.

Наукова, науково-педагогічна та організаційна діяльність І. Вакарчука отримали високу оцінку Держави. Серед його чисельних відзнак і нагород – звання "Герой України" з врученням ордена Держави (2007).

Освіті та науки України сьогодні так не вистачає Міністра І.О. Вакарчука.

Приводимо текст виступу ректора І. Вакарчука під час відзначення 93-ї річниці ЗУНР:

«Листопадовий зрив 1918 р. засвідчив перед світом, що українська нація невмируща. Ця подія сколихнула приспану десятиліттями мрію нашого народу про відновлення Української Держави, а її герої, тисячі молодих людей, серед яких були і студенти, викладачі та випускники Львівського університету, залишилися у пам'яті українців як символ незламності духу. Їхня самопожертва та відвага служать нам взірцем для наслідування.

Нинішнє покоління має запричаститися величчю наших славних предків, щоби бути гідними спадкоємцями Українського Січового Стрілецтва, стрільців Української Галицької Армії, які поховані й на Янівському цвинтарі у Львові.

Вдячні нащадки оспівали їх у своїх піснях як нескорених лицарів Волі і Честі, як оборонців рідного краю, як захисників, які ціною власного життя виборювали ідею визволення України.

Відважний подвиг наших дідів і прадідів житиме в пам'яті прийдешніх поколінь і служитиме символом незламності вільного духу. Хоч вони не здобули волі й самостійності, проте були одержимі ідеєю незалежності, довели непереможність нашої Нації і залишилися вірними цій ідеї.

Відгомін минулого спонукає нас звертатися до джерел відродження нашого народу, що має свою понад тисячолітню історію, однією із яскравих і водночас трагічних сторінок якої були події Листопадового зриву 1918 р.

Пізніше українці пережили і сімдесятирічну пекельну неволю комуністичного режиму, голод 1922 року, колективізацію 30-х років, Голодомор 1932-1933, «Розстріляне відродження» 20-х–30-х років, злочинні суди і розстріли безневинних 1941 року, насильницьке переселення мільйонів українців із західних земель у 1945 року, криваве придушення національно-визвольних змагань 40-х – 50-х років, насильницьку колективізацію на Західній Україні 50-х, репресії 60-80-х років, коли чимало викладачів і студентів Львівського університету опинились у тюрмах і концтаборах, примусову русифікацію, яка, як не дивно, триває і сьогодні, на 20-му році нашої Незалежності. Лише сам цей неповний перелік пережитого нашим народом є страшним.

Українські патріоти вкрили своїми кістками у могилах без хрестів простори від Сяну до Колими. Безбожна більшовицька орда руйнувала наші святині, церкви, монастирі, пам'ятки нашої історії, винищувала духовенство та єпископів, обезглавила нашу Націю, знищивши майже всю нашу інтелігенцію. Аби глибше зрозуміти велику трагедію, маємо знати правдиву історію, яку довго писали не для нас і не про нас. Не треба соромитися своєї історії – потрібно її добре знати і пишатись нею.

Без національної ідеї жоден народ не може нормально жити і розвиватись. Без неї він не спроможний до самостійного існування і тому перед ним завжди постає загроза опинитись у черговій неволі, яка може набувати різних форм. Задумаймося, а чи не повернуться ті страшні часи, коли тільки за те, що молода людина впорядковувала тут, на Янівському цвинтарі, могилу свого діда, її відрахували з аспірантури Університету?!

Лише тоді, коли сучасна українська молодь, уся українська спільнота буде наполегливо вимагати практичної реалізації національної ідеї Івана Франка, крізь призму його мислення як людини, правота котрої перевірена часом і засвідчена пережитим мільйонами українців у ХХ столітті, буде боротися за побудову Української Соборної Самостійної Держави, український народ на своїй землі житиме не як слуга чи наймит, а як справді вільний господар – “хазяїн домовитий”.

Не в космополітичній “державі Україна”, а лише у власній національній державі український народ має шанс перетворитися зі зневаженого чужинцями “паралітика на роздорожжю” на гідного сусіда у “народів вольних колі”. Лише у такій майбутній національній державі, лише в українській Україні, має шанс повноцінно розвиватись і гідно жити наше національне майбутнє – українська молодь. Виконаємо політичний заповіт Івана Франка – маємо шанс зажити щасливо, а якщо знехтуємо його національним ідеалом – і далі залишимося тільки “ковадлом, на якому різні чужі молоти вибиватимуть свої мелодії”.

Нині Українська Держава здобута радше юридично, ніж фактично. Сьогодні на державному рівні роблять спроби відібрати у нас завойовану важкою боротьбою, визнану міжнародною спільнотою ідею справжньої волі та демократії, фальшують нашу історію, видираючи з неї найяскравіші сторінки, страхом і неправдою нагинають українців у нове ярмо. І хоча змінилися форми боротьби, однак бій за її сутність триває щоденно і щохвилино. Пам'ятаймо слова Івана Франка: «Нині вчися побіждати – завтра певно побідиш!»

У 93-річницю Західноукраїнської Народної Республіки, не забуваючи, про чин і честь її героїв, багатотисячна академічна спільнота нашого Університету добрим словом і щирою молитвою вшановує світлу пам'ять усіх тих, хто ціною власного життя виборів нам право бути українцями у незалежній державі.

Вічна слава борцям за волю України! Слава Україні!»

Джерела інформації:

1. **Міністерство** освіти і науки України.
2. **Львівський** національний університет імені Івана Франка.
3. **Український** реферативний журнал «Джерело».
4. **Національна бібліотека** України імені В.І. Вернадського.
5. **Ніжуватова Христина**. Вивчення латини у нас – обов'язкове для всіх // Україна Молода. – №1 79-180 (4186-4187). – С. 6.
6. **Іван Вакарчук**. Українська нація невмируща // Нація і Держава. – №43 (414). – С. 2.

Укладач

Сіренко Г.О. – професор, доктор технічних наук, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

- 1.1. Засновник Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія (далі Вісник) – Державний вищий навчальний заклад «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».
- 1.2. Вісник зареєстрований Міністерством юстиції України: Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації серія КВ №13140–2024 від 25.07.2007 р.
- 1.3. Вісник є науковим збірником і приймає до розгляду наукові статті за результатами досліджень (від 3 до 16 сторінок) і наукові оглядові статті (до 20 сторінок), рецензії та матеріали на правах дискусії за такою тематичною спрямованістю:
 - неорганічна хемія;
 - органічна хемія;
 - аналітична хемія;
 - фізична і колоїдна хемія;
 - хемія високомолекулярних сполук;
 - пластичні маси;
 - радіохемія;
 - трибохемія;
 - хемія і технологія мастильних матеріалів;
 - композиційні матеріали;
 - хемічна технологія;
 - біоорганічна хемія (хемічні науки);
 - хемія твердого тіла (хемічні науки);
 - фізика твердого тіла (фізико-математичні науки);
 - фізика і хемія поверхні (хемічні науки);
 - фізика і хемія поверхні (фізико-математичні науки);
 - математичні методи в хемії та хемічній технології;
 - стандартизація та охорона праці в хемічній промисловості;
 - екологія;
 - методика викладання хемії;
 - українська хемічна термінологія та номенклатура
 - новітні навчальні програми з хемії;
 - новітні методи та методології наукових досліджень в хемії;
 - науково-методичні та навчально-методичні розробки з хемії та хемічної технології;
 - джерелознавство з хемії та хемічної технології;
 - відгуки та рецензії;
 - великі хеміки;
 - персоналії.
- 1.4. Вісник видається українською та англійською мовами і має статус вітчизняного, сфера розповсюдження – загальнодержавна. Вісник є фаховим виданням з хімічних, фізико-математичних і технічних наук.
- 1.5. Вісник адресується такій категорії читачів: викладачі, студенти, наукові співробітники вищих навчальних закладів, наукові співробітники науково-дослідних інститутів Національної Академії Наук України та Академій галузевих Міністерств України.
- 1.6. Вісник друкує переважно статті викладачів, аспірантів і студентів Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника і, в першу чергу, його базових підрозділів з хімії: кафедри теоретичної і прикладної хімії, кафедри органічної та аналітичної хімії, кафедри фізики і хімії твердого тіла, Фізико-хімічного інституту.
- 1.7. Окрім статей і оглядів Вісник публікує: повідомлення обсягом від 1 до 3 сторінок, які містять абсолютно нові результати і потребують термінового оприлюднення для захисту пріоритету; статті на замовлення (не більше 1 статті у випуск, обсягом до 10 сторінок),

які є узагальненням і узгодженням власних досліджень і публікацій і становлять загальний інтерес для широкого кола читачів, а також новітні навчальні програми або науково-методичні та навчально-методичні розробки з хімії та хімічної технології. Вісник публікує серійні (з продовженням) статті.

- 1.8. Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Серія Хімія, починаючи з V випуску 2008 р., є правонаступником Вісника Прикарпатського університету. Серія Хімія, випусків I (2001 р.), II (2002 р.), III (2002 р.), IV (2004 р.).
- 1.9. Стаття, яка подається для публікації, повинна містити: текст статті, рисунки, підписи до них, таблиці, реферати українською і англійською мовами, відомості про установу (установи), де виконана робота та її адресу, відомості про авторів (науковий ступінь, вчене звання, посада тощо).
- 1.10. Два примірники надрукованої статті українською або англійською мовами (допускаються статті на латині, німецькою, іспанською або польською мовами) подаються разом з комп'ютерним диском (дискетою), який містить ідентичну електронну версію статті. Текст статті повинний бути збережений у MS Word (*.rtf,*.doc) форматі; рисунки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, CDR, Mathcad, Microcal Origin (*.opj). Рисунки, що виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищенаведені графічні формати.
- 1.11. Усі статті, повідомлення, огляди тощо, які подаються у Вісник, рецензуються в редакції членами редакційної колегії, а за рішенням редакційної колегії – зовнішніми рецензентами. Автори – члени редколегії – публікують статті виключно за зовнішньою рецензією без експертного висновку і несуть повну відповідальність за подану інформацію. Всі решта авторів подають разом із статтею до редакції експертний висновок про можливість відкритої публікації статті (для авторів з України, Грузії та країн СНД) та лист-направлення установи, у якій виконані дослідження і результати яких представлені у статті. При відсутності експертного висновку всю відповідальність за подану інформацію несуть автори.
- 1.12. Вісник як періодичне видання підписується до друку виключно за рішенням вченої ради університету, про що зазначається у вихідних даних.
- 1.13. Наклад Вісника становить 300 примірників.
- 1.14. Видавництво або університет здійснює розсилку примірників Вісника у фонди бібліотек України, перелік яких затверджено ВАК України.
- 1.15. Редакційна колегія Вісника та видавництво гарантує повне дотримання вимог редакційного оформлення Вісника згідно з чинними державними стандартами України.
- 1.16. Рукописи надсилаються за адресою: Редакція Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Інститут природничих наук, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7-й поверх), Івано-Франківськ, 76000, Україна. E-mail: sirenkog@ Rambler.ru. Tel.: 0342.71.49.26; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

2. Рукопис статті повинний бути виконаний згідно наступних правил:

- 2.1. Обсяг звичайної статті не може перевищувати 16 сторінок формату А4, набраний через 1 інтервал без переносів, шрифт Times New Roman 10-12 кегль, з полями 25 мм зі всіх боків.
- 2.2. Загальна структура статті:
перша сторінка:
 - Коди УДК або PACS.
 - Назва статті (16 кегль) відзначається жирним шрифтом.
 - Ініціали та прізвище(а) автора(ів).
 - Установа, де виконана робота (назва установи, відомча приналежність, індекс і повна поштова адреса, телефони, факс, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.
 - Резюме українською мовою: обсягом до 200 слів. Ключові слова: до 12 слів. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох або трьох слів.

- Резюме англійською мовою: обсягом до 200 слів. Перед текстом резюме вказується ініціали, прізвища всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів). Ключові слова (Key words).
- У разі представлення статті німецькою, польською, іспанською мовою або на латині додатково подається резюме на мові оригіналу.
- Під текстом резюме розміщується: стаття поступила до редакції (дата); прийнята до друку (дата). Дати визначає редакційна колегія.
- Текст: використовується шрифт Times New Roman 10-12 кегль через 1 інтервал. Заголовки розділів (14 кегль), заголовки підрозділів (11 кегль) відзначаються жирним шрифтом. Текст розміщується на аркуші А4 з полями 25 мм у одну колонку розміром 160 мм.

Текст статті повинен містити такі складові частини:

- Вступ, в якому висвітлюється історія питання, огляд останніх досліджень та їх критичний аналіз, постановка проблеми, формулювання завдання та мети досліджень.
- I. Експериментальна частина, у якій дається опис вихідних матеріалів для досліджень, їх ступінь чистоти та агрегатний і фазовий стани; технологія приготування проміжних і кінцевих продуктів; прилади, методи та методологія досліджень; математичні методи планування експерименту та статистичної обробки експериментальних даних.
- II. Результати та обговорення. Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів.
- Висновки та рекомендації; наукова новизна та практична цінність отриманих даних.
- Список використаних джерел інформації: Посилання на літературу повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті у квадратних дужках, наприклад [5], [1-7], [1, 5, 10-15] тощо.

Бібліографічний опис літератури оформлюється згідно: ГОСТ 7.1–84. СИБИД. «Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления»; ДСТУ 3582–97 «Інформація та документація. Скорочення слів в українській мові в бібліографічному описі. Загальні вимоги та правила»; ГОСТ 7.12–93 «Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила»; ДСТУ 3008–95 «Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення»; «Довідник здобувача наукового ступеня» (2000 р., с. 23–24, 28–30), «Бюлетень Вищої атестаційної комісії України. Спеціальний випуск», 2000, с. 15–16; «Бюлетень Вищої атестаційної комісії України», форма 23.–2007.–№6.–С. 23–25 та вимог до електронних версій видання, що розміщується на сайті Національної бібліотеки ім. В.І. Вернадського НАНУ України (<http://www.nbuv.ua/>), наприклад, «Вісника Донецького університету».

Приклади оформлення бібліографічного опису у списку джерел інформації, який наводять у статті:

КНИГИ, МОНОГРАФІЇ

Однотомний документ

Один автор

1. Бейли Н. Статистические методы в биологии / Норман Т. Дж. Бейли; [пер. с англ. В.П. Смильги] / Под ред. и предислов. В.В. Налимова. – М.: 1963. – 272 с. – Перевод. за вид.: STATISTICAL METHODS IN BIOLOGY by NORMAN T. J. BAILEY, M.A., D.S.C. READER in Biometry, University of Oxford (THE ENGLISH UNIVERSITIES PRESS LTD., 1959): ил., табл. – Библиогр.: с.7 (5 наимен.), с. 222 (9 наимен.). – Краткое руковод. по применению статист. формул: с. 223 – 259. – Приложения: с. 260 – 267 (5 табл.).
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія: підруч. [для студ. вищ. медич. та фармацевт. заклад. освіти III-IV рівня акредит.] / Юрій Губський [Рек. Мін-вом охорони здоров'я України: протокол №1 від 10.02.2004 р.]. – [Вид. 2-ге, доопрац. та допов.]. – Київ-Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.: ил., табл. – Библиогр.: с. 408 – 409 (програма, тематич. план лекцій,

- тематич. план лабор. І практ. занять та перелік контр. питань з біологічної хімії). – Предмет. покажчик: с. 410 -431. – ISBN 978 – 966 – 382 – 045 – 3.
3. Посудін Ю.І. Біофізика рослин: підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / Юрій Посудін; [М-во освіти і науки України ; гриф: лист №1 / 11-3141 від 21.07.2003 р.]. – Вінниця: Нова книга, 2004. – 256 с.: іл., табл., портр. – Додаток: с. 241 – 247 (фізичні сталі, множники і префікси для творення кратних і часткових величин, одиниці вимірювання і розмірності фізичних величин, грецький та латинський алфавіти). – Бібліогр.: с. 248 – 252 (74 назви) та в підрядк. прим. – Реклама нових книг видавництва «Нова книга»: с. 253 – 254 (13 назв). – ISBN 966 – 7890 – 98 – 8.
 4. Гродзинський Д.М. Радіобіологія: підручник [для студ. біолог. спеціальн. вищ. навч. закл.] / Дмитро Гродзинський; [М-во освіти і науки України; гриф: лист №14 /18.2 – 964 від 26.06.2001 р.]. – [2-ге вид.]. – К.: Либідь, 2001. – 448 с.: іл., табл., портр., відомості про автора. – Імен. покажчик: с. 430 – 437. – Бібліогр. в підрядк. прим. – ISBN 966 – 06 – 0204 – 9 (в опр.).
 5. Ли Ч. Введение в популяционную генетику / Ч.Ч. Ли; [пер. с англ. Е.А. Салменковой, Е.Я. Тетушкина; под ред. Ю.П. Алтухова, Л.А. Животовского]. – М.: Мир, 1978. – 557 с.: іл., табл. – Библиогр.: с. 527 – 547 (771 наймен.). – Предмет указ.: с. 548 – 549.
 6. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика: учебник [для студ. мед. специал. высш. учеб. завед.] / А.Н. Ремизов. – [изд. 2-е, исправ.]. – М.: Высш. шк., 1996. – 270 с.: іл., табл. – Библиогр. в конце гл.

Два автори

7. Миронович Л.М. Медична хімія: Навч. посібник [для студ. мед. спеціал. вищ. навч. заклад.] / Л.М. Миронович, О.О. Мордашко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №1. 4/18-Г-960 від 19.10.2006 р.]. – К.: Каравела, 2008. – 168 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 155 (6 назв). – Додатки: с. 156 – 162 (8 табл.). – ISBN 966 – 8019 – 69 – 5.

Три автори

8. Мороз А.С. Медична хімія: підручник [для студ. вищ. мед. заклад. III-IV рівнів акредит.; рекомендован. студ. біолог. та природ. спеціальн. університетів] / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська; [ЦМК Мін-ва охорони здоров'я України; гриф: протокол №1 від 11.01.2002 р.]. – Вінниця: Нова Книга, 2006. – 776 с.: іл., табл. – Предмет. покажчик: с. 762 – 775. – Контрол. Запитання: після гл. – Бібліогр.: с. 760 – 761 (31 назва). – ISBN 966 – 8609 – 53 – 0.
9. Туркевич М.М. Фармацевтична хімія (стероїдні гормони, їх синтетичні замінники і гетероциклічні сполуки як лікарські засоби): підручник [для студ. вищих фармацев. закладів освіти та фармацев. факульт. вищих медич. заклад. освіти III-IV рівнів акредит.] / М.М. Туркевич, О.В. Владзімірська, Р.Б. Лесик; [за ред. Б.С. Зіменковського]; [Мін-во охорони здоров'я; гриф: протокол №4 від 14.10.2003 р.]. – Вінниця: Нова Книга, 2003. – 464 с.: іл., портр. та інформац. про авторів: с. 6 – Предмет. покажчик: с. 449 – 453. – Імен. покажчик: с. 454 – 457. – Бібліогр.: с. 458 – 459 (42 назви). – ISBN 966 – 7890 – 33 – 3.

Чотири автори

10. Загальна та біоорганічна хімія: підручник [для студентів сільськогосподар. спеціал. вищих аграр. навч. заклад.] / [О.І. Карнаухов, Д.О. Мельничук, К.О. Чеботько, В.А. Копілевич]; [Мін-во аграрн. Політики України; гриф: лист № 18-2-1 / 118 від 22.06. 2001 р.]. – Вінниця : Нова Книга, 2003. – 544 с.: іл., табл. – Контрол. питання та опис лаб. робіт у кінці розд. – Додатки: с. 510 – 529 (12 табл.). – Бібліогр.: с. 530 – 531 (41 назва). – Предмет. покажчик: с. 532 – 540. – ISBN 966 – 7890 – 46 – 5.
11. Фармацевтична хімія: навчальний посібник [для студ. фармацев. вищих навчальн. закладів та факульт.] / [П.О. Безуглий, І.С. Грищенко, І.В. Українець та ін.]; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14/18-Г-593 від 27.07.2006 р.]. – [перероб. і допов.]. –

Вінниця: Нова Книга, 2006. – 552 с.: Автори вказані на зворот. тит. арк.: табл. – Бібліогр.: с. 551 (26 назв). – 966 – 382 – 027 – 6.

12. Медицинская химии: Учебник [для студ. высш. учеб. завед. III-IV уровней акред. мед., фарм., биол. и эколог. специал.] / [В.А. Калибачук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др.]; [Мин-во здравоохран. Украины; Мин-во образ. и науки Украины]; под ред. В.А. Калибачук. - [2-е изд.]. – К.: Медицина, 2008. – 400 с. – Переклад з укр. вид.: Медична хімія / За ред. В.О. Калібачук. – К.: Інтермед, 2006. – Авт. указаны на обороте тит. л.: ил., табл. – Вопросы и задания для самоконтроля в конце разд. – Пред. указат.: с. 394 – 399. – Библиогр.: с. 393 (15 назв.). – ISBN 978 – 966 – 8144 – 90 – 5.

Без автора

13. Проблеми біологічної типологічної та квантитативної лексикології = Problems of biological of Typological and Quantitative Lexicology: [зб. наук. праць / наук. ред. В.І. Калішченко та ін.]. – Чернівці: Рута, 2007. – 310 с.: іл., табл. – Текст: укр., рос., англ. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 978 – 966 – 568 – 897 – 6.
14. Історія біології / [автор тексту В. Клос]. – К.: Грані-Т, 2007. – 120 с.: іл., табл., портр. – (Грані світу науки). – ISBN 978 – 966 – 2923 – 73 – 5.
15. Токсикологія: довідник / [упорядкув., ст., пер. і прим. А.В. Шейчука]. – К.: Медицина, 2007. – 542, [1] с. – Бібліогр. в прим. в кінці розд. – ISBN 978 – 966 – 349 – 045.

Багатотомний документ

1. Історія Національної академії наук України: в 2-х ч. / [упоряд. Л.М. Яременко та ін.]; НАУ України, Нац. б-ка України ім. В.І. Вернадського, Ін-т архівознав., Ін-т укр. археографії та джерелознав. ім. М.С. Грушевського. – К.: Нац. б-ка України ім. В.І. Вернадського, 2007. – (Джерела з історії науки України). – Бібліогр. в підпорядк. прим. – ISBN 978 – 966 – 02 – 4254 – 8.
Ч. 2: Додатки. – 2007. – 573, [1] с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 346 – 370 (2046 назв). – Імен. покажч.: с. 529 – 554. – Геогр. покажч.: с. 555 – 565. – ISBN 978 – 966 – 02 – 4256 – 5 (в опр.).
2. Кучерявенко М.П. Курс генетики: Особлива частина: в 6 т. / Микола Кучерявенко. – Харків: Фоліо, 2002. – ISBN 966 – 957 – 54 – 6 – X.
Т.4: Молекулярна генетика. – 2007. – 534 с. – Бібліогр. в прим. в кінці розд. – ISBN 966 – 8467 – 91 – 4 (в пер.).
3. Жлуктенко В.І. Теорія ймовірностей і математична статистика: навч.-метод. посібник [для студ. вищ. навч. заклад.]: У 2-х ч. – Ч. II. Математична статистика / В.І. Жлуктенко, С.І. Наконечний, С.С. Савіна; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14 /18.2-183 від 27.02.2001 р.]. – К.: Київ. нац. економ. ун-т, 2001. – 336 с.: іл., табл. – Теор. запит. та завдання до теми в кінці теми. – Лаб. роб. після тем 14, 15. – Додатки: с. 242 – 246, 292 – 331. – Бібліогр.: с. 246 (4 назви). – ISBN 966 – 574 – 265 – 5.

Матеріали симпозіумів, конференцій, семінарів і з'їздів

1. Економіка, менеджмент, освіта в системі реформування агропромислового комплексу: матеріали Всеукр. конф. молодих учених-аграрників ["Молодь України і аграрна реформа"], (Харків, 11-13 жовт. 2000 р.) / М-во аграр. політики, Харків. держ. аграр. ун-т ім. В. В. Докучаєва; редкол.: В. М. Нагаєв [та ін.]. – Х.: Харків. держ. аграр. ун-т ім. В. В. Докучаєва, 2000. – 167 с.: іл., табл. – Бібліогр. в кінці доп. – ISBN 966-7392-31-7.
2. Кібернетика в сучасних економічних процесах: зб. текстів виступів на республік. міжвуз. наук.-практ. конф. / Держкомстат України, Ін-т статистики, обліку та аудиту. – К.: ІСОА, 2002. – 147 с.: іл., табл. – ISBN 966-8059-08-5.
3. Оцінка й обґрунтування продовження ресурсу елементів конструкцій: праці конф., 6-9 черв. 2000 р., Київ. Т. 2 / відп. ред. В. Т. Трошенко. – К.: НАН України, Ін-т пробл. міцності, 2000. – С. 559 – 956, XIII, [2] с. — (Ресурс 2000). – Текст парал.: укр., рос., англ. – Бібліогр. в кінці доп.
4. Проблеми обчислювальної механіки і міцності конструкцій = Problems of mechanics and strength of structures: зб. наук. пр. / наук. ред. В. І. Моссаковський. – Дніпропетровськ :

Навч. кн., 1999. – 215 с.: іл., табл. – Текст: укр., рос. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 966-7056-81-3.

5. Ризикологія в економіці та підприємстві : зб. наук. праць за матеріалами міжнар. наук.-практ. конф., 27-28 берез. 2001 р. / М-во освіти і науки України, Держ податк. адмін. України [та ін.]; редкол.: О. Д. Шарапов (голов. ред.) [та ін.]. – К.: КНЕУ: Акад. ДПС України, 2001. – 452 с. – Текст: укр., рос. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 966-7257-60-6.

Тези доповідей

1. Литвин В.М. Втрати України в Другій світовій війні // Українська історична наука на сучасному етапі розвитку: II Міжнар. наук. конгрес укр. істориків. – Кам'янець-Подільський, 17-18 верес. 2003 р. – Кам'янець-Подільський – Київ – Нью-Йорк: Острог, 2005. – Т.1. – С. 23-26.

Препринти

1. Шиляев Б. А. Расчеты параметров радиационного повреждения материалов нейтронами источника ННЦ ХФТИ/ANL USA с подкритической сборкой, управляемой ускорителем электронов / Шиляев Б. А., Воеводин В. Н. – Х. : ННЦ ХФТИ, 2006. – 19 с.: іл., табл. – (Препринт / НАН України, Нац. науч. центр "Харьков. физ.-техн. ин-т"; ХФТИ 2006-4). – Библиогр.: с. 18-19 (23 назв.).
2. Панасюк М. І. Про точність визначення активності твердих радіоактивних відходів гамма-методами / Панасюк М. І., Скорбун А. Д., Сплошной Б. М. – Чернобыль : Ін-т пробл. безпеки АЕС НАН України, 2006. – 7, [1] с.: іл., табл. – (Препринт / НАН України, Ін-т пробл. безпеки АЕС; 06-1). – Бібліогр.: с. 8.

Словники та довідники

1. Географія: словник-довідник / [авт.-уклад. Ципін В. Л.]. – Х.: Халімон, 2006. – 175, [1] с.: табл. – Алф. покажч. ст.: с. 166-175. – ISBN 978-966-2011-05-0.
2. Тимошенко З. І. Болонський процес в дії: слов.-довід. основ. термінів і понять з орг. навч. процесу у вищ. навч. закл. / З. І. Тимошенко, О. І. Тимошенко; Європ. ун-т. – К.: Європ. ун-т, 2007. – 57 с.: табл. – ISBN 966-301-090-8.
3. Українсько-німецький тематичний словник = Ukrainisch-deutsches thematisches Wörterbuch : [близько 15 000 термінів / уклад. Н. Яцко та ін.]. – К.: Карпенко, 2007. – 219 с. – ISBN 966-8387-23-6.
4. Європейський Союз: словник-довідник / [ред.-упоряд. М. Марченко]. – 2-ге вид. – К.: К.І.С., 2006. – 138 с.: іл., табл. – ISBN 966-8039-97-1.

Атласи

1. Україна: екол.-геогр. атлас: присвяч. всесвіт. дню науки в ім'я миру та розв. згідно з рішенням 31 сесії ген. конф. ЮНЕСКО / [наук. редкол.: С. С. Куруленко та ін.]; Рада по вивч. продукт. сил України НАН України [та ін.]. – К.: Варта, 2006. – 217, [1] с.: іл., табл., портр., карти. – ISBN 966-585-199-3 (в опр.).
2. Анатомія пам'яті: атлас схем і рисунків провід. шляхів і структур нервової системи, що беруть участь у процесах пам'яті : посіб. для студ. та лікарів / О.Л. Дроздов, Л. А. Дзяк, В. О. Козлов, В. Д. Маковецький. – 2-ге вид., розшир. та доповн. – Дніпропетровськ: Пороги, 2005. – 218 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 217-218. – ISBN 966-7985-93-8.
3. Куерда Х. Атлас ботаніки / Хосе Куерда; [пер. з ісп. В. Й. Шовкун]. – Х.: Ранок, 2005. – 96 с.: іл. – Алф. покажч.: с. 94-96. – ISBN 966-672-178-3.

Законодавчі та нормативні документи

1. Кримінально-процесуальний кодекс України : за станом на 1 груд. 2005 р. / Верховна Рада України. – Офіц. вид. – К.: Парлам. вид-во, 2006. – 207 с. – (Бібліотека офіційних видань). – ISBN 966-611-412-7.
2. Медична статистика: зб. нормат. док. / упоряд. та голов. ред. В. М. Заболотько; М-во охорони здоров'я України, Голов. упр. охорони здоров'я та мед. забезп. м. Києва, Київ.

міськ. наук. інформ.-аналіт. центр мед. статистики. – К.: МНІАЦ мед. статистики: Медінформ, 2006. – 459 с.: табл. – (Нормативні директивні правові документи). – ISBN 966-8318-99-4 (в опр.).

3. Експлуатація, порядок і терміни перевірки запобіжних пристроїв посудин, апаратів і трубопроводів теплових електростанцій: СОУ-Н ЕЕ 39.501:2007. – Офіц. вид. – К.: ГРІФРЕ: М-во палива та енергетики України, 2007. – VI, 74 с.: іл., табл. – (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Інструкція). – Бібліогр.: с. 73.

Стандарти

1. Графічні символи, що їх використовують на устаткуванні. Показчик та огляд (ISO 7000:2004, IDT): ДСТУ ISO 7000: 2004. – [Чинний від 2006-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України 2006. – IV, 231 с.: табл. – (Національний стандарт України).
2. Якість води. Словник термінів: ДСТУ ISO 6107-1:2004 – ДСТУ ISO 6107-9:2004. – [Чинний від 2005-04-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 181 с.: табл. – (Національні стандарти України). – Текст: нім., англ., фр., рос., укр.
3. Вимоги щодо безпечності контрольно-вимірювального та лабораторного електричного устаткування. Частина 2-020. Додаткові вимоги до лабораторних центрифуг (EN 61010-2-020:1994, IDT): ДСТУ EN 61010-2-020:2005. – [Чинний від 2007-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – IV, 18 с.: табл. – (Національний стандарт України).

Каталоги

1. Межгосударственные стандарты: каталог: в 6 т. / [сост. Ковалева И. В., Павлюкова В. А.; ред. Иванов В. Л.]. – Львов: НТЦ "Леонорм-стандарт, 2006 – . – (Серия "Нормативная база предприятия"). – ISBN 966-7961-77-X.
Т. 5. – 2007. – 264 с. – ISBN 966-7961-75-3.
Т. 6. – 2007. – 277 с.: табл. – Библиогр.: с. 277 (6 назв.). – ISBN 966-7961-76-1.
2. Пам'ятки історії та мистецтва Львівської області: каталог-довідник / [авт.-упоряд. М. Зобків та ін.]; Упр. культури Львів. облдержадмін., Львів. іст. музей. – Львів: Новий час, 2003. – 160 с.: іл., табл. – ISBN 966-96146-0-0.
3. Університетська книга: осінь, 2003: [каталог]. – [Суми: Унів. кн., 2003]. – 11 с.: іл.
4. Горницкая И.П. Каталог растений для работ по фитодизайну / Горницкая И. П., Ткачук Л. П.; Донец. ботан. сад НАН Украины. – Донецк: Лебедь, 2005. – 228 с., [4] л. ил.: табл. – Библиогр.: с. 226-227 (28 назв.). – Алф. указ. рус. и латин. назв. растений: с. 181-192. – ISBN 966-508-397-X (в пер.).

Бібліографічні покажчики

1. Куц О.С. Бібліографічний покажчик та анотації кандидатських дисертацій, захищених у спеціалізованій вченій раді Львівського державного університету фізичної культури у 2006 році: спец.: 24.00.01 – олімп. і проф. спорт, 24.00.02 – фіз. культура, фіз. виховання різних груп населення, 24.00.03 – фіз. реабілітація / О. Куц, О. Вацеба ; Львів. держ. ун-т фіз. культури. – Львів: Укр. технології, 2007. – 74 с.: табл. – Текст: укр., рос., англ.
2. Систематизований покажчик матеріалів з кримінального права, опублікованих у Віснику Конституційного Суду України за 1997-2005 роки / М-во внутр. справ України, Львів. держ. ун-т внутр. справ; [уклад. Кириш Б. О., Потлань О. С.]. – Львів: Львів. держ. ун-т внутр. справ, 2006. – 11 с. – (Серія: Бібліографічні довідники; вип. 2).

Дисертації

1. Петров П.П. Активність молодих зірок сонячної маси: Дис. на здобуття наук. ступеня доктора фіз.-мат. наук: спец. 01.03.02 / П.П. Петров; Київ. техн. ун-т. – Захищена 09.12.2005; Затв. 09.03.2006. – К., 2005. – 276 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 240-276 (320 назв).

Автореферати дисертацій

1. Новосад І.Я. Технологічне забезпечення виготовлення секцій робочих органів гнучких гвинтових конвеєрів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.02.08 "Технологія машинобудування" / І. Я. Новосад; Тернопіл. держ. техн. ун-т ім. Івана Пулюя. – Тернопіль, 2007. – 20, [1] с., включ. обкл.: іл. – Бібліогр.: с. 17-18.
2. Нгуен Ші Данг. Моделювання і прогнозування макроекономічних показників в системі підтримки прийняття рішень управління державними фінансами: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.13.06 "Автоматиз. системи упр. та прогрес. інформ. технології" / Нгуен Ші Данг; Нац. техн. ун-т України "Харків. політехн. ін-т". – К., 2007. – 20 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 17-18.

Складові частини книги, періодичного, продовжуваного видання, збірника, журналу

1. Козіна Ж. Л. Теоретичні основи і результати практичного застосування системного аналізу в наукових дослідженнях в області біології / Ж. Л. Козіна // Теорія та методика біологічних досліджень. – 2007. – № 6. – С. 1–18, 35–38. – Бібліогр.: с. 38 (10 назв).
2. Гранчак Т. Інформаційно-аналітичні структури бібліотек в умовах демократичних перетворень / Тетяна Гранчак, Валерій Горовий // Бібліотечний вісник. – 2006. – № 6. – С. 14-17.
3. Валькман Ю. Р. Моделирование НЕ-факторов – основа интеллектуализации компьютерных технологий / Ю. Р. Валькман, В. С. Быков, А. Ю. Рыхальский // Системні дослідження та інформаційні технології. – 2007. – № 1. – С. 39 – 61. – Библиогр.: с. 59 – 61 (15 назв).
4. Ма Шуїн. Проблеми психологічної підготовки в системі біологічної освіти / Ма Шуїн // Теорія та методика біологічних досліджень. – 2007. – № 5. – С. 12 – 14. – Бібліогр.: с. 14.
5. Регіональні особливості смертності населення України / Л. А. Чепелевська, Р. О. Моїсеєнко, Г. І. Баторшина [та ін.] // Вісник соціальної гігієни та організації охорони здоров'я України. – 2007. – № 1. – С. 25 – 29. – Бібліогр.: с. 29.
6. Валова І. Нові принципи угоди Базель II / І. Валова; пер. з англ. Н. М. Середи // Банки та банківські системи. – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 13 – 20. – Бібліогр.: с. 20.
7. Зеров М. Поетична діяльність Куліша // Українське письменство XIX ст. Від Куліша до Винниченка: (нариси з новітнього укр. письменства): статті / Микола Зеров. – Дрогобич, 2007. – С. 245–291.
8. Третьяк В. В. Возможности использования баз знаний для проектирования технологии взрывной штамповки / В. В. Третьяк, С. А. Стадник, Н. В. Калайтан // Современное состояние использования импульсных источников энергии в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф, 3–5 окт. 2007 г.: тезисы докл. – Х., 2007. – С. 33.
9. Чорний Д. Міське самоврядування: тягарі проблем, принади цивілізації / Д. М. Чорний // По лівий бік Дніпра: проблеми модернізації міст України: (кінець XIX – початок XX ст.) / Д. М. Чорний. – Х., 2007. – Розд. 3. – С. 137 – 202.
10. Литвин В.М. Акт проголошення незалежності України // Енциклопедія історії України. – К., 2003. – Т.1: А-В. – С.57-58. – Бібліогр.: с. 58 (10 назв).
11. Василенко Н.Є. Громадсько-політична та культурно-освітня діяльність І.М.Труби // Питання історії України. Історико-культурні аспекти: Зб. наук. праць. – Дніпропетровськ, 1993. – С.72-79.
12. Шийчук А.В. Прямое определение числа разрывов макромолекул по измерениям характеристической вязкости // Украин. хим. журнал. – 1994. – Т.60, № 1. – С. 106 – 108.
13. Giltrow J.P. The influence of temperature on the wear of carbon fiber reinforced resins // ASLE Trans. – 1973. – Vol. 16, N 2. – P. 83 – 90.
14. Влияние динамических нагрузок на изнашивание полимеров, наполненных дисперсными и волокнистыми материалами / Г.А. Сиренко, В.П. Свицерский, И.И. Новиков и др. // Трение и износ. – 1986. – Т. 7. – № 1. – С. 136 – 147.
15. Wear transfer films formed by carbon fiber reinforced epoxy resin on stainless steel / W. Bonfield, B.C. Edwards, A.J. Markham, J.R. White // Wear. – 1976. – Vol. 8, N 1. – P. 113 – 121.

Електронні ресурси

1. Богомольний Б. Р. Медицина екстремальних ситуацій : навч. посіб. для студ. мед. вузів III–IV рівнів акредитації / Б.Р. Богомольний, В.В. Кононенко, П.М. Чуєв. – 80 Min / 700 MB. – Одеса: Одес. мед. ун-т, 2003. – (Бібліотека студента-медика = Medical student's library: започатк. 1999 р.) – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM) ; 12 см. – Систем. вимоги: Pentium; 32 Mb RAM ; Windows 95, 98, 2000, XP; MS Word 97-2000. – Назва з контейнера.
2. Розподіл населення найбільш численних національностей за статтю та віком, шлюбним станом, мовними ознаками та рівнем освіти [Електронний ресурс]: За даними Всеукр. перепису населення 2001 р. / Держ. ком. статистики України. Ред.О.Г.Осауленко. – К.: CD-вид-во «Інфодиск», 2004. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM), цв; 12 см. – (Всеукр. перепис населення, 2001). – Систем. вимоги: Pentium-266; 32 Mb RAM; CD ROM Windows 98/2000/NT/XP. – Заголовок з титул. екрану.
3. Спадщина [Електронний ресурс]: Альм. Укранознав. Самвидав. 1988-2000 р.р. Вип 1-4 / Ред. альм. М.І.Жарких. – Електрон. текстові дані (150 Мб). – К.: Корона тор, 2005. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM), цв; 12 см. – Систем. вимоги: Windows 95/98/ME/NT4/2000/XP. Acrobat Reader. – Заголовок з титул. екрану.
4. Бібліотека і доступність інформації у сучасному світі: електронні ресурси науки, культурі та освіті: (Підсумки 10-ї Міжнар. конф. «Крим-2003»). [Електронний ресурс] / Л.Й.Костенко, А.О. Чекмарьов, А.Г.Бровкін, І.А.Павлуша // Бібл. Вісн. – 2003. – №4. – С.43. – Режим доступу до журн. <http://www.nbuv.gov.ua/articles/2003/03klinko.htm>
5. Форум: Електрон. інформ. бюл. – 2005. № 118 – Режим доступу <http://www.mcforum.vinnitsa.com/mail-list/118.html>. – Заголовок з екрану.

Посібники

1. Система оперативного управління підприємством «GroosVeeXXI» Версія 3.30. Рук. користувача. Ч.5, гл.9. Підсистема учета производства / Сост. С. Беслик. – Днепропетровск: Арт-Прес, 2002. – 186 с: ил., табл. – Библиогр.: с. 166-180 (240 наим.).

Звіт про науково-дослідну роботу

1. Проведение испытаний и исследований теплотехнических свойств камер КХС-2-12-В3 и КХС-2-12-К3Ю: Отчет о НИР (промежуточ.) / Всесоюз. заоч. ин-т пищ. пром-ти. – ОЦО 102ТЭ; № ГР 800571; Инв. № В 119692. – М., 1981. – 90 с.

Авторські свідоцтва на винаходи

1. Линейный импульсный модулятор: А.с. 1626362, Украина. МКИ НОЗК7/02 / В.Г.Петров. –№4653428/21; Заявл. 23.03.92; Опубл. 30.03.93, Бюл. № 13. –4 с.: ил.

Патенти на винаходи

1. Масильна композиція: Пат. 18077А, Україна. МКІ С10М1/28; С10М1/18 / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. – № 95031240; Заявл. 20.03.95; Опубл. 17.06.97, Бюл. № 5. – 5 с
2. Microfilming system with zone controlled adaptive lighting: Пат. 4601572, США. МКИ G 03 В 27 / D.S.Wise (США); McGraw-Hill Inc. – №721205; Заявл. 09.04.85; Опубл. 22.06.86, НКІ 355/68. – 3 с.

Збірники наукових праць

1. Пластичные смазки и твердые смазочные покрытия: Труды Всесоюз. науч.-исследов. ин-та нефтеперерабат. промышл. / Под ред. Е.М. Никонорова. – М.: Химия. – 1969. – Вып. XI. – 288 с.: ил., табл. – Библиогр. в конце ст.
2. Обчислювальна і прикладна математика: Зб. Наук.праць. – К.: Либідь, 1993. – 99 с.: ил., табл. – Бібліогр. в кінці ст.
3. Сиренко Г.А., Свідерський В.П., Тараненко С.Н. Теплофизические и антифрикционные свойства композитов на основе термостойких полимеров // Проблемы изнашивания: Респ. межвед. науч.-техн. сб. – К.: Техніка, 1992. – Вып. 42. – С. 36 – 38: ил., табл. – Библиогр.: с. 38 (15 наимен.).

Скорочена назва міста видавництва: К.(Київ); М.(Москва); Л.(Ленінград); Спб.(Санкт-Петербург); М.-Л.(Москва-Ленінград); Київ-Харків; Львів; Харків; Івано-Франківськ тощо.

Після літератури подаються

- **Відомості про автора (авторів):** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова адреса, адрес для листування, роб. і дом. тел., моб.тел., факс, e-mail, інші дані про автора для зацікавлення читачів.
- **Рецензент:** Прізвище, ініціали, вчене звання, науковий ступінь, посада, установа. Наприклад: Сіренко Г.О., професор, доктор технічних наук, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Зауваги до тексту:

- У **назві статті** не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих.
- **Всі одиниці** розмірностей повинні бути у Міжнародній системі одиниць (SI).
- **Рівняння** необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor та давати визначення величин, що з'являються в тексті вперше. Допускається написання формул на А-4 над двома колонками. Всі математичні та хімічні рівняння повинні мати наскрізну нумерацію в дужках (...) справа.
- **Таблиці** повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Нумерація таблиць (таблиця 1) без крапки, під нею – назва таблиці, якщо таблиця переноситься на наступну сторінку, то над таблицею друкують: «Продовження табл.1» і повторюють назви колонок. Назви колонок друкують із заглавної літери. Допускається розміщення таблиць на А-4 над двома колонками тексту.
- **Рисунки** виконуються шириною до 80 мм або до 160 мм. Кожен рисунок подається на окремому аркуші (на зворотній стороні вказують номер рисунка, прізвище першого автора та скорочену назву до рисунку). Товщина вісі на графіках повинна складати ~ 0,5 pt, товщина кривих ~ 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та скалі ~ 10 та 12 pt при вказаних розмірах відповідно. Допускається розміщення рисунка до 80 мм над однією з колонок тексту, а до 160 мм над двома колонками тексту.
- **Підписи до рисунків і таблиць** (у кінці тексту крапка не ставиться) друкуються на окремому аркуші через 1 інтервал 10-12 кеглем, наприклад:

Рис.1. Двовимірні перерізи функції відгуку коефіцієнта тертя в кінці другого етапу при фіксованому значенні вмісту твердого мастила $C_{MoS_2} = 9\%$ ($X_1 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції.

Рис. 2. – Об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (*a*) і гамма-розподіл (*b*) за довжинами вуглецевого волокна УТМ-8 після подрібнення довгих (3–15мм) волокон в дробарці МРП-1 протягом:
1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30хв.

Таблиця 1. Термомеханічні характеристики епоксидних композицій

Зауваження:

- У тексті статті посилаються: рис. 1; рис. 1-3, рис. 1,2; рис. 1.4,6-8; табл. 1; табл. 2-4, табл. 1.5; табл. 3.4.7-9.
- Якщо табл. 1 переноситься на наступну сторінку, то переносять і її назву у формі:
Продовження табл. 2.

При цьому повторюється головка таблиці.

- **Ілюстрації** приймаються до друку тільки високоякісні, підписи і символи в які повинні бути вдруковані. Не приймаються до друку негативи і слайди.
- **Світлинні (фотографії)** повинні надаватися у вигляді оригінальних відбитків.

3. Електронна версія Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. Вип. V (2008) прийнята до загальнодержавного електронного депозитарію наукових видань для зберігання в Національній бібліотеці України імені В.І. Вернадського і представлена на порталі наукової періодики НАНУ.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ЗМІСТ

ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

І.М. Будзуляк. Лазерно-стимульовані перетворення у поверхневих шарах матеріалів різної структурної впорядкованості.....	4
Л.С. Яблонь. Вплив йонного і лазерного опромінення на кристалічну та магнітну мікроструктури ферит-гранатових плівок.....	27
Я.П. Салій. Формування підсистеми дефектів структури і електричні властивості плівок сполук IV-VI	37

ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

І.М. Гасюк. Синтез та фізико-хімічні властивості катодних матеріалів літійових джерел струму на основі складних ферумвмісних оксидів.....	62
---	----

ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, В.М. Бойчук, І.В. Горічок. Дефектна підсистема і кристалохімічна модель амфотерної дії атомів Стибію у кристалах плюмбум телуриду $PbTe:Sb$	88
М.О. Шевчук. Дефектна підсистема і кристалохімічні моделі дефектоутворення у кристалах самарій сульфіді (SmS).....	96

ФІЗИЧНА ХЕМІЯ

Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко, Н.І. Бертолон. Теплофізичні властивості металів та стопів. 2. Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури та радіусу атомів.....	102
--	-----

ХЕМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ПЛАСТИЧНИХ МАС

С.А. Курта, О.О. Струмінська, М.С. Курта. Природні полімерні плівкоутворювачі для передпосівної обробки насіння.....	122
О.О. Струмінська, С.А. Курта, О.Л. Воронич, М.С. Курта. Переробка та утилізація відходів рулонів шпалер з полімерним покриттям.....	130
С.В. Федорченко, С.А. Курта. Синтез малотоксичних карбамідоформальдегідних смол з використанням доконденсації.....	134

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ

Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Я.І. Артус. Тепло- і масообмін у хемічній технології. Лекція. «Теплові та холодникові устави: II. Холодникові устави».....	141
---	-----

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак. Навчальна програма поглибленого вивчення курсу «Неорганічна хемія» Частина I. Теоретичні основи неорганічної хемії.....	152
--	-----

ДІЛОВА ТА НАУКОВА УКРАЇНСЬКА МОВА

О. Пономарів. Чи українській мові потрібен український правопис?.....	174
---	-----

ПЕРСОНАЛІЇ

Б.К. Остафійчук.....	176
І. Вакарчук.....	187
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ.....	191

CONTENT

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SURFACE OF SOLID STATE

- I.M. Budzulyak. Laser-stimulated transformations within surface layers of differently structured materials.....4
- L.S. Yablon. The influence of ion and laser irradiation on crystalline and magnetic microstructures of ferrite-garnet films.....27
- Ya.P. Saliy. The kinetics of defects subsystem formation and electrical properties of films on the basis of IV-VI compounds.....37

PHYSICS AND CHEMISTRY OF COLLOIDAL SYSTEMS

- I.M. Hasyuk. Synthesis and physico-chemical properties of the lithium power sources cathode material based on the complex iron-containing oxides.....62

CHEMISTRY OF SOLID STATE

- D.M. Freik, L.V. Turovska, V.M. Boychuk, I.V. Gorichok. Defect subsystem and crystal-chemical model of amphoteric influence of antimony in lead telluride crystals PbTe:Sb88
- M.O. Shevchuk. Defect subsystem and crystal-chemical models of defect formation in samarium sulphide crystals (SmS).....96

PHYSICAL CHEMISTRY

- L.V. Bazyuk, H.O. Sirenko, N.I. Bertolon. Thermophysical properties of metals and alloys. 2. Coefficient of thermal conductivity dependence from temperature and radius of atoms.....102

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF PLASTICS

- S.A. Kurta, O.O. Struminska, M.S. Kurta. Natural polymeric pellicle creators for presowing treatment of seed122
- O.O. Struminska, S.A. Kurta, O.L. Voronych, M.S. Kurta. Wastes of polymer coated wallpapers processing and recycling130
- S.V. Fedorchenko, S.A. Kurta. Synthesis of low toxic urea-formaldehyde resins with additional condensation134

APPLIANCES

L.V. Bazyuk, H.O. Sirenko, Ya.I. Artus. Heat and mass transfer in chemical technology. Lecture. «Thermal and refrigeration installation. II. Refrigeration installation».....	141
---	-----

CURRICULUMS OF CHEMISTRY

T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, L.Ya. Midak. Curriculum of deep study of course “Inorganic chemistry”. Part I. Theoretical foundations of inorganic chemistry.....	152
--	-----

BUSINESS AND SCIENTIFIC UKRAINIAN LANGUAGE

O. Ponomariv. Do is required Ukrainian orthography for Ukrainian language?.....	174
---	-----

PERSONS

B.K. Ostafiychuk.....	176
I. Vakarchuk.....	187
RULES FOR AUTHORS	191