

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 опромінювання.

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 опромінювання. Отримані інтеркаляти на основі InSe, GaSe, графіту з унікальними фізико-хімічними властивостями.

Виявлено, що лазерне опромінювання наноконкомпозитів  $TiO_2<Fe>$  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 опромінювання 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 опромінювання, 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, In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>, InSe, GaSe, тальку, графіту, ферит-гранатових плівок, нанодисперсних формах TiO<sub>2</sub>, 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 спектрометрію, ЕПР-спектрометрію, ЯМР, малокутову X-проміневу спектрометрію, 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 випромінення 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 N<sub>1</sub> і концентрацією міжвузлового Те – N<sub>3</sub>, то, внаслідок лазерного опромінення генеруються додаткові вакансії Cd і міжвузловий Cd. При відсутності випаровування з поверхні концентрація додаткових вакансій Cd n<sub>1</sub>' рівна концентрації

міжвузлового Cd. Внаслідок релаксації частина міжвузлового Cd анігілює з вакансіями Cd, внаслідок чого зникає n<sub>1</sub>" останніх. Окрім того, частина міжвузлового Те локалізується на вакансіях Cd, його концентрація n<sub>4</sub>. 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 n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>, n<sub>4</sub> – концентрації вакансій Cd, міжвузлового Cd, міжвузлового Те та Те 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  $\Phi_1$  – енергія утворення вакансії Cd;  
 $\Phi_{11}$ ,  $\Phi_{12}$ ,  $\Phi_{13}$ ,  $\Phi_{14}$  – енергія взаємодії вакансій Cd відповідно між собою, міжвузловими атомами Cd, міжвузловими атомами Те та атомами Те, 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 n<sub>1</sub> = N<sub>1</sub> 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 n<sub>1</sub> 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.

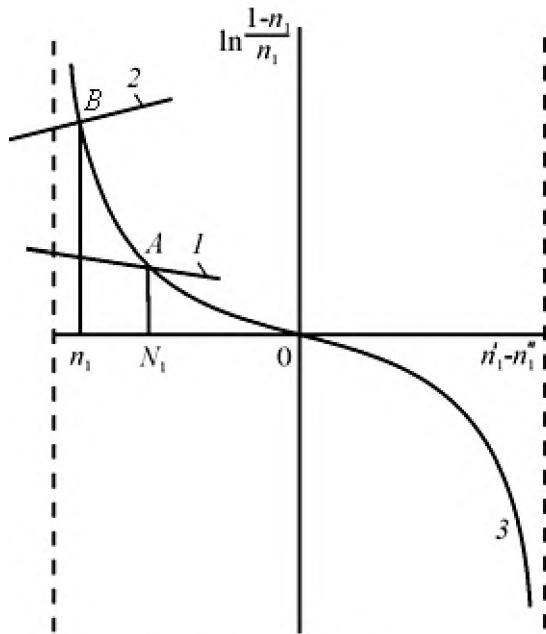


Рис. 1. Графічний розв'язок рівняння (2).

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  $\sim 300$  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  $\sim 3$  Дж/см<sup>2</sup>, 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.

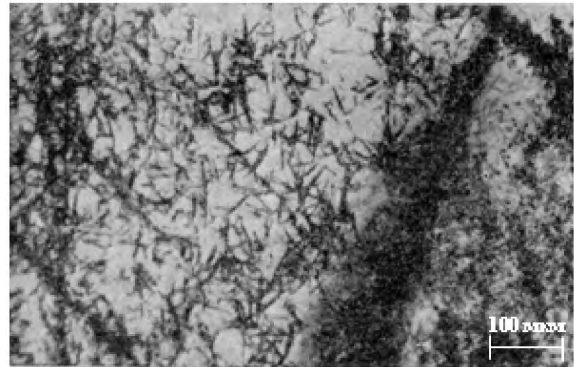


Рис. 2. Зображення виділення у вигляді голок надстехіометричних включень Pb в опроміненому PbTe.

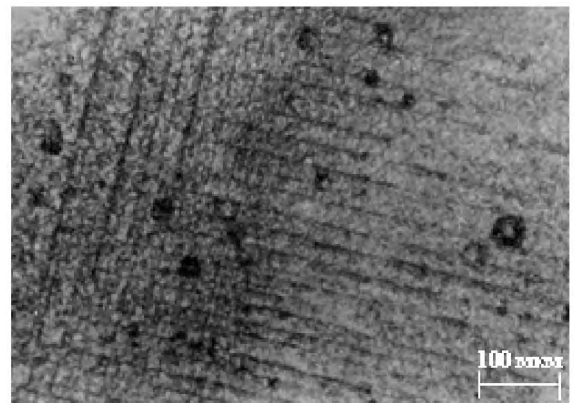


Рис. 3. Зображення дислокаційної сітки в лазерноопроміненому PbTe.

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.

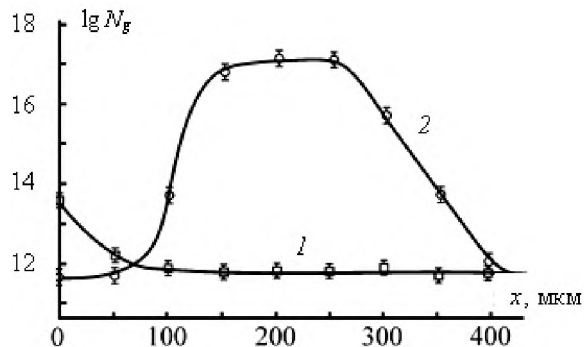


Рис. 4. Розподіл густини дислокацій за глибиною зразка PbTe: 1 – неопромінений зразок; 2 – лазерноопромінений зразок ( $E = 3,2 \text{ Дж/см}^2$ ).

**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.**

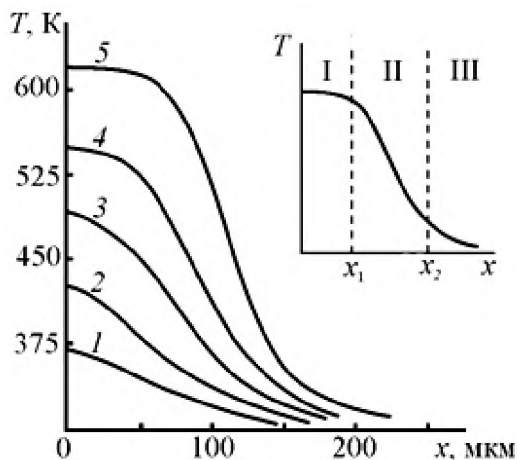


Рис. 5. Розподіл температур за глибиною зразка PbTe під час лазерного опромінення з енергією: 1 –  $E_1 = 0,06 E_0$ ; 2 –  $E_2 = 0,1 E_0$ ; 3 –  $E_3 = 0,2 E_0$ ; 4 –  $E_4 = 0,4 E_0$ ; 5 –  $E_5 = 0,6 E_0$  ( $E_0$  – порогова енергія лазерного руйнування).

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.**

Зауважимо, 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/см<sup>2</sup> на елементний склад поверхні сколу монокристалів In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>, проведеного у вакуумі, який призводить до зменшення на ній концентрації атомів як оксигену, так і карбону. Після витримки опроміненої поверхні тривалий час (2-3 доби) на повітрі, концентрація атомів оксигену та карбону залишається у 1,3-1,5 рази меншою, ніж на контрольній неопромінений частині поверхні зразка. Піки оже-електронів атомів оксигену та карбону, як показали дослідження таких зразків у режимі MELTI, зникають при очищенні поверхні In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> йонами Ag<sup>+</sup> через 4-7 с, що говорить про фізичну природу адсорбції атомів оксигену та карбону на сколах In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> 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  $\text{Ag}^+$  з енергією йонів 2 кеВ при емісії катоду  $\sim 15$  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  $\text{Ag}^+$  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  $\text{In}_4\text{Se}_3$  після лазерної обробки з  $E > 3,5$  Дж/см<sup>2</sup>, виявлене нами раніше.

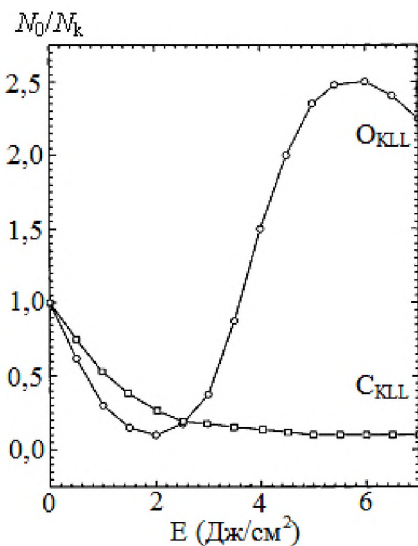


Рис. 6. Залежність відносною зміни концентрації атомів кисню та карбону на поверхні  $\text{In}_4\text{Se}_3$  від густини енергії випромінювання лазера під час опромінення зразків на повітрі ( $N_0$  – концентрація атомів кисню та карбону на неопроміненій поверхні,  $N_k$  – концентрація атомів кисню та карбону на опроміненій поверхні).

**9. Лазерна обробка поверхні природнього сколу монокристалів  $\text{In}_4\text{Se}_3$  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/см<sup>2</sup>, 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/см<sup>2</sup> 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-замішених ФГП на їх структуру та магнітні і оптичні властивості.**

**2. Плівки складу  $(\text{YSmBiCa})_3(\text{FeGeSi})_5\text{O}_{12}$  та  $(\text{YLa})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  були вирощені методом рідкофазної епітаксії на підкладці гадоліній-галієвого гранату ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , 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-замішених ФГП (товщиною  $\sim 0,5$  мкм) імпульсами Nd-лазера, який працював у режимі вільної генерації, при густині енергії в імпульсі  $E \leq 30$  Дж/см<sup>2</sup> зміни сталих ґраток та інтегральної півширини головних бреггівських 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/см<sup>2</sup> та використання дво- і трикратного опромінення однією і тією ж енергією приводить, при незмінній величині сталих ґратки плівки, до зменшення інтегральних півширин головних бреггівських піків плівки, що пов'язано із зменшенням величини мікронапружень у плівці та збільшенням розмірів ділянок та об'ємів когерентного розсіяння. Під час опромінення ФГП густинами енергій  $E >$  за 70 Дж/см<sup>2</sup> 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-замішених 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  $\text{Pb}^{2+}$ . Йони  $\text{Si}^{4+}$  і  $\text{Ca}^{2+}$ , а**

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

**5. У цій частині роботи наведено результати досліджень властивостей одно- і двократно імпантованих Ві-заміщених ФГП після дії лазерного опромінення. Режими попередньої імпантації йонами  $\text{V}^+$  були такими: однократна імпантація 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 імпантація –  $U = 60 \text{ кеВ}$ ,  $J = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  +  $U = 150 \text{ кеВ}$ ,  $J = 0,7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . На основі аналізу кривих дифракційного відбивання (КДВ), знятих до і після лазерного опромінення досліджуваних зразків, були розраховані профілі відносної деформації йонно-імпантованого шару. Під час розрахунків [у випадку імпантації легкими йонами ( $\text{V}^+$ )] 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 імпантації йонів  $\text{V}^+$  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 спадними.**

**6. Зважаючи на те, що у досліджуваних зразках максимальна відносна деформація менша 0,3% і співрозмірна з тією деформацією, яка обумовлена різницею сталих ґратки півки і підкладки, до напружень, внесених йонною імпантацією, 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 півки, а в другій – процеси відпалу дефектів. Використовуючи друге рівняння Фіка методом різницевої схеми було визначено коефіцієнти дифузії в обох ділянках.

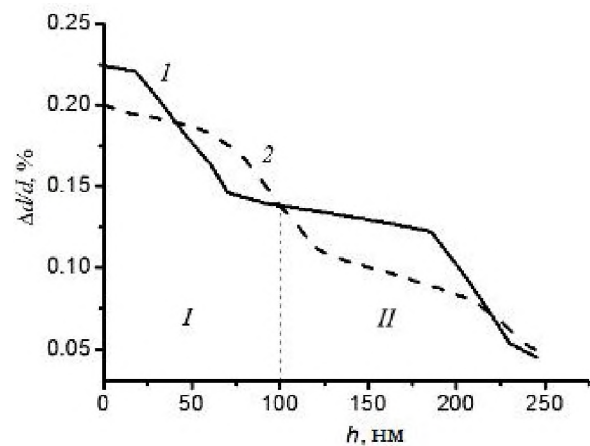


Рис. 7. Профіль відносної деформації імпантованої йонами  $\text{V}^+$  з енергією  $U = 80 \text{ кеВ}$  та дозою  $J = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  Ві-заміщеної ФГП: 1 – до опромінення, 2 – після опромінення.

Міграція дефектів із поверхні в глибину півки у першій ділянці викликана наявністю у приповерхневому шарі надлишку аніонних вакансій  $\text{V}_o$ , 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 окисленових вакансій складала  $\sim 2,1 \text{ еВ}$ , енергія релаксації дефектів типу  $\text{V}_o\text{-I}_o$  рівна  $\sim 1,6 \text{ еВ}$ .

Однократна імпантація йонами  $\text{V}^+$  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 імпантованих зразках свідчить про зростання великої кількості немагнітних «сусідів». Введення йонів  $\text{Ge}^{4+}$  поряд з  $\text{Si}^{4+}$  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  $\text{Ge}^{4+}$  ( $r = 0,053 \text{ нм}$ ) і  $\text{Si}^{4+}$  ( $r = 0,042 \text{ нм}$ ), 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, імпантованих йонами фтору. Профілі відносної деформації ФГП після лазерного опромінення ФГП з імпантованої сторони та зі сторони підкладки (неімпантована сторона) показані на рис. 8. При імпантації середніми йонами ( $\text{F}^+$ ) 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.

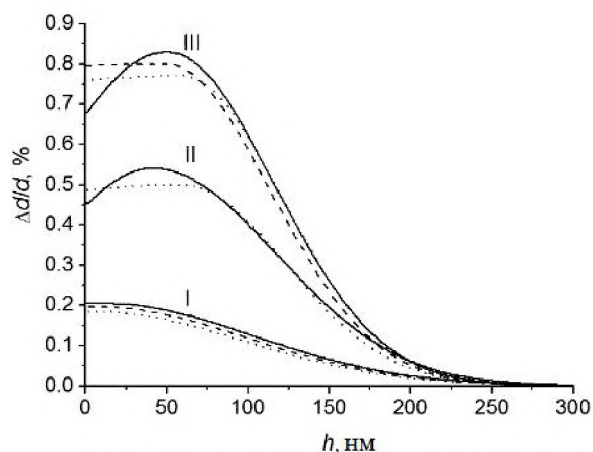


Рис. 8. Профілі відносної деформації в  $La, Ga$ -заміщених плівках, імплантованих йонами  $F^+$ : I –  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ; II –  $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ; III –  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  до (суцільна лінія) та після лазерної обробки (крискована лінія – з імплантованої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

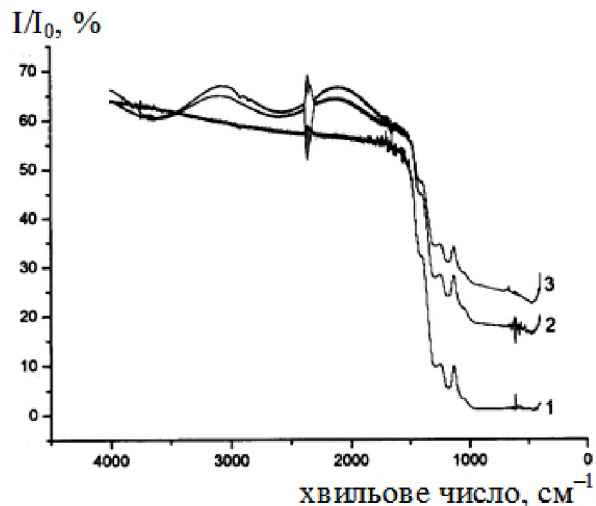


Рис. 9. ІЧ-спектри пропускання плівок типу  $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,545}Ga_{0,455}O_{12}$ : 1 – неопромінений імплантований зразок ( $J = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ,  $U = 90 \text{ кеВ}$ ); 2 – опромінений лазером з імплантованої сторони ( $J = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ,  $U = 90 \text{ кеВ}$ ); 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.



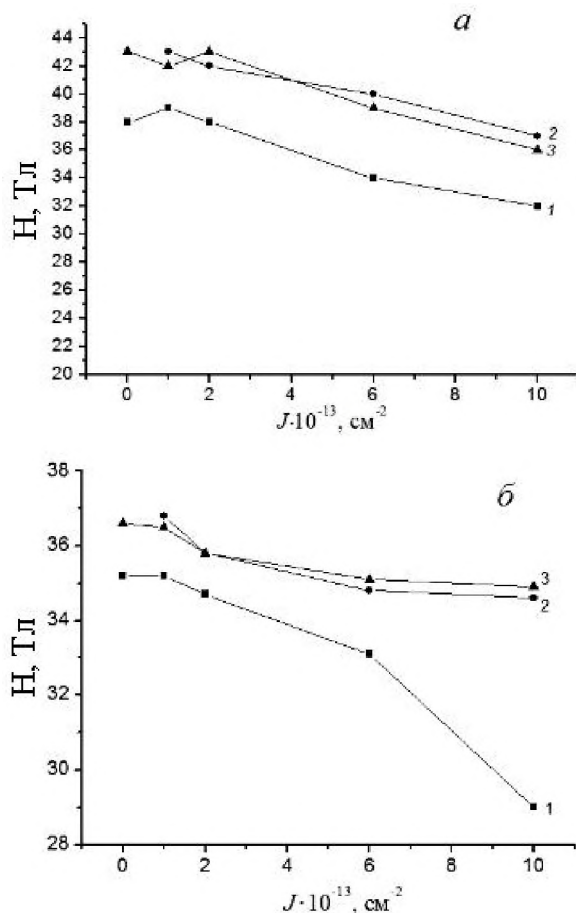


Рис. 10. Залежність ефективних магнітних полів на ядрах  $Fe^{57}$  від дози імплантації йонами  $F^{+}$  з енергією 90 кеВ для *a*-підґратки (а); для *d*-підґратки (б): 1 – до лазерного опромінення; 2 – після лазерного опромінення з імплантованої сторони; 3 – після лазерного опромінення з неімплантованої 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  $h\nu < E_g$  призводить 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  $\alpha$ -Fe та  $Fe_3O_4$ . Так, якщо для неопромінених зразків, збільшення концентрації  $\alpha$ -Fe призводить 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  $\alpha$ -Fe та  $Fe_3O_4$  рівній 10% спостерігається максимум. Саме при 10% вмісту  $\alpha$ -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  $\text{TiO}_2$

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

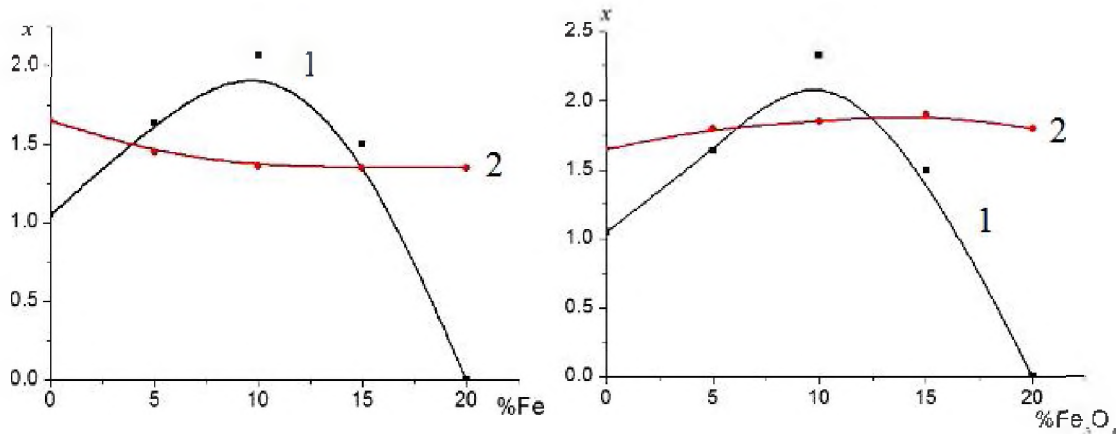


Рис. 11. Концентраційна залежність максимального ступеня інтеркаляції  $\text{Li}^+$  для вихідного (1) та лазерно-опроміненого  $\text{TiO}_2$  (2).

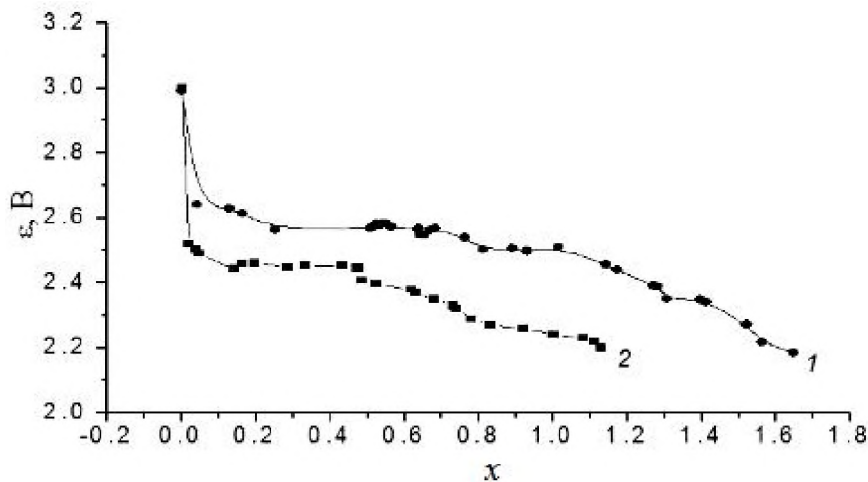


Рис. 12. Вплив лазерного опромінення діоксиду титану з 15% мас. карбону на процес його літєвої інтеркаляції: 1 – лазерноопромінений, 2 – еталонний.

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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з  $\text{TiO}_2$  парамагнітний дублет  $\text{Fe}^{2+}$  (квадрупольне розщеплення підспектр  $\Delta Q = 1,58$  мм/с, інтегральна інтенсивність 7,2 %) при відпалі лазером феритизується, інтенсивність його зменшується до  $\sim 4$  % за рахунок появи додаткової компоненти – секстиплету із інтегральною інтенсивністю  $\sim 13$  % та високим, порівняним із рештою секстиплетів, значенням

квадрупольного розщеплення, що відповідає  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{TiO}_2$  атомами феруму.

Для матриць  $\text{TiO}_2$ , в які було введено карбону в кількості 5 % мас., лазерне опромінення ( $E = 0,03$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau_l = 15$  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  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -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 випромінення. 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 випромінення 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 –

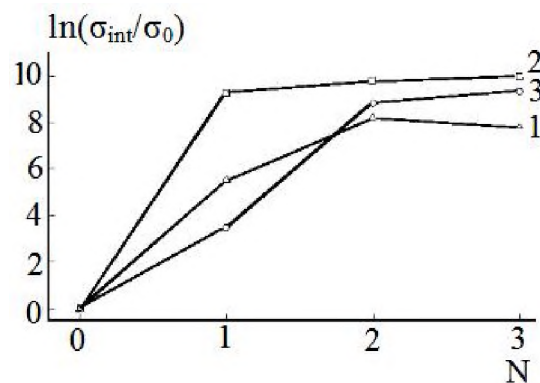


Рис. 13. Залежність електропровідності перпендикулярно шарам для InSe (1) і GaSe, опроміненого зі сторони металічної (2) і, протилежної до неї, поверхні (3) від кількості лазерних імпульсів.

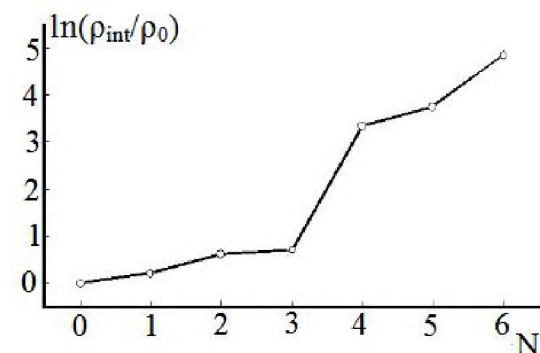


Рис. 14. Зміна питомого опору перпендикулярно до шарів GaSe від кількості лазерних імпульсів під час інтеркаляції Ga.

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/см<sup>2</sup>,  $\tau = 15$  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 одноразове 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  $\text{HNO}_3$ ) 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

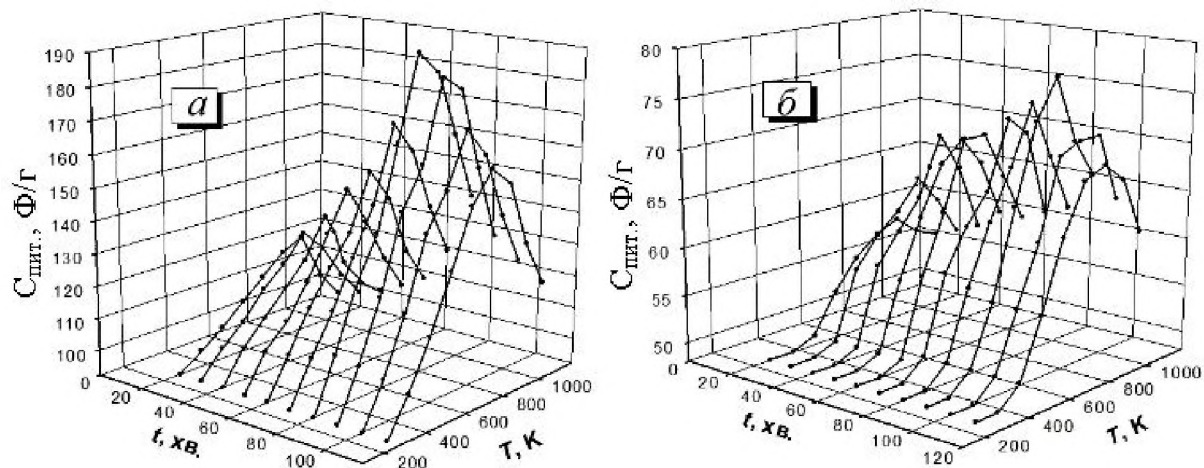


Рис. 15. Залежність питомої ємності ЕК від часу та температурної обробки ПВМ на основі фруктових кісточок (ФК): *a* – 30% водний розчин KOH; *б* – 1 М розчин TEABF<sub>4</sub>/PC.

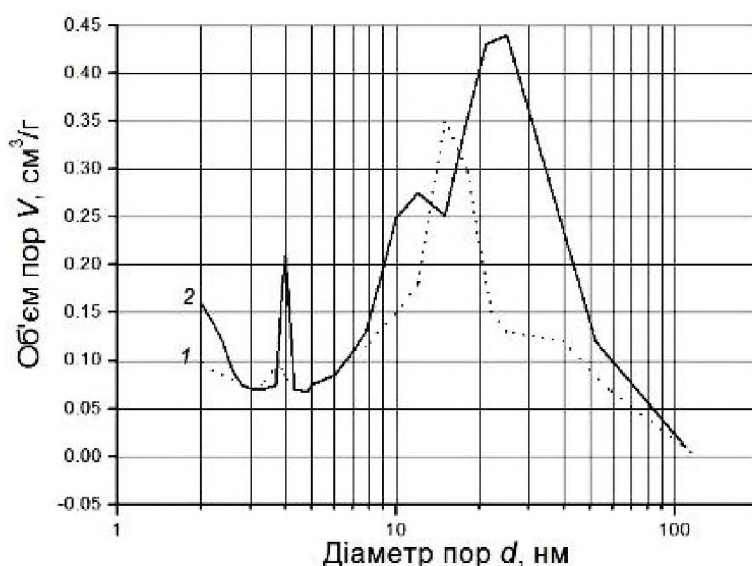


Рис. 16. Розподіл пор за розмірами для ПВМ типу ФК: до (1) та після (2) термічної обробки.

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 нерівномірний 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<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> і Cs<sup>+</sup> 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<sup>+</sup> до специфічної адсорбції внаслідок зростання йонного радіуса в ряді Li<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Rb<sup>+</sup> < Cs<sup>+</sup>. Це призводить до зменшення енергії гідратації йона і збільшення здатності до адсорбції. Таким чином, вказані йони (крім Cs<sup>+</sup>) не дегідратуються і не десольвнуються

за даних умов і, заряджаючи ПЕШ, займають місце у зовнішньому шарі Гельмгольца. Катіони  $\text{Cs}^+$  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.

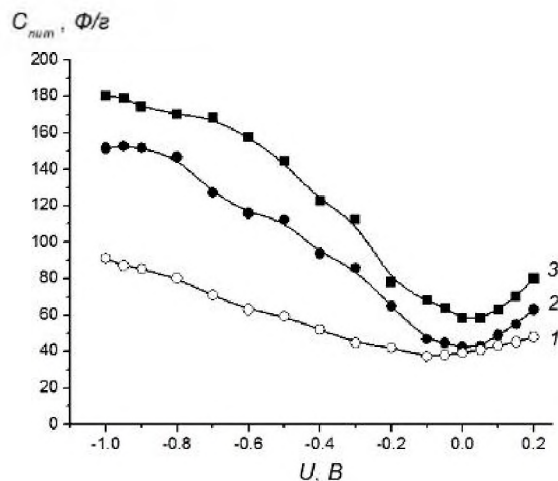


Рис. 17. Вольт-фарадні залежності ПВМ типу ФК: 1 – ФК, 2 – ФК  $\text{HNO}_3$ , 3 – ФК,  $T = 773 \text{ K}$ .

**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  $500 \text{ nm}$ ). 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 розсіювання (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  $\lg I = f(\lg q)$ .

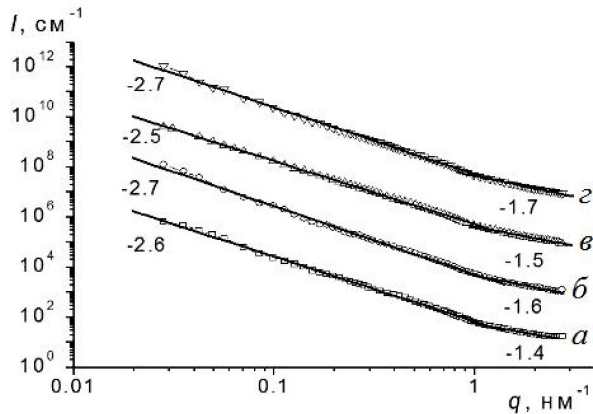


Рис. 18. Нормовані МКРР у координатах  $\lg I - \lg q$ :  $a$  – ПВМ, легований 0,1% Mn;  $б$  – ПВМ легований 0,1% Mn опромінений лазером;  $в$  – ПВМ легований 0,4% Mn;  $з$  – ПВМ легований 0,4% Mn та опромінений імпульсами лазера.

**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.  $б$ ).

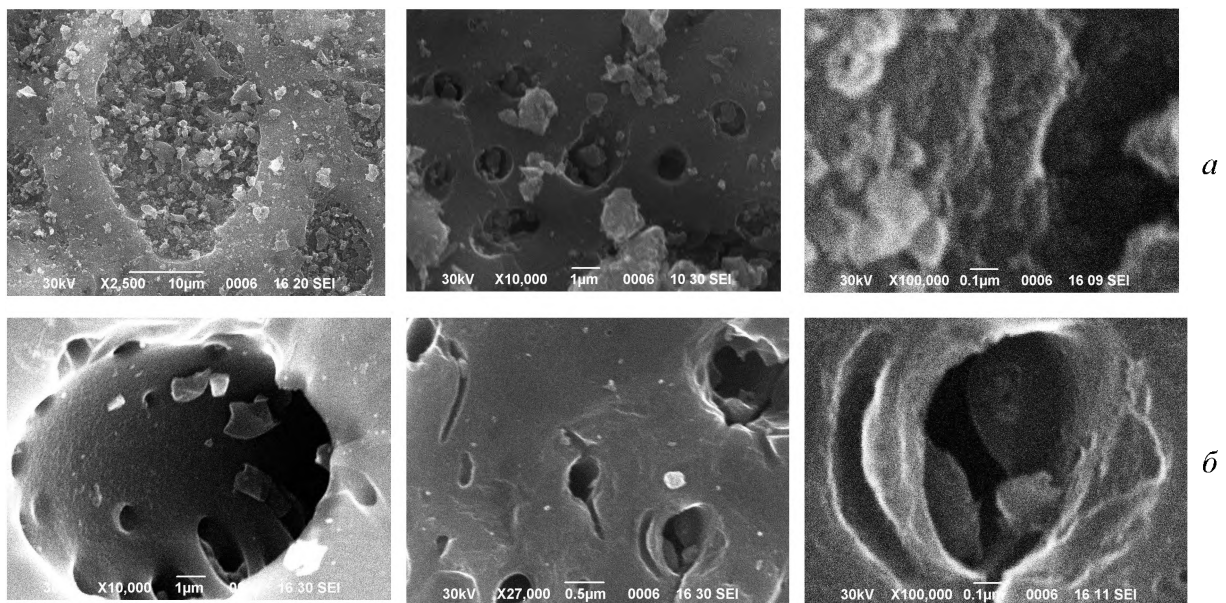


Рис. 19. SEM-зображення поверхні ПВМ, легованого Cr, до (а) і після (б) лазерного опромінення.

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 ( $g$ ,  $\Delta H$ ) 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, легової 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, легової манганом, методом МКРР, що вказують на структурні перетворення, які відбуваються внаслідок дії лазерного опромінення.

Під час опромінення ПВМ, легової 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. Аналіз форми лінії ЕПР, лазерно опроміненого ПВМ, легової 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	$g$	$\Delta H$	$I/I_{\text{зар}}$	$X^*$
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	$e^*$

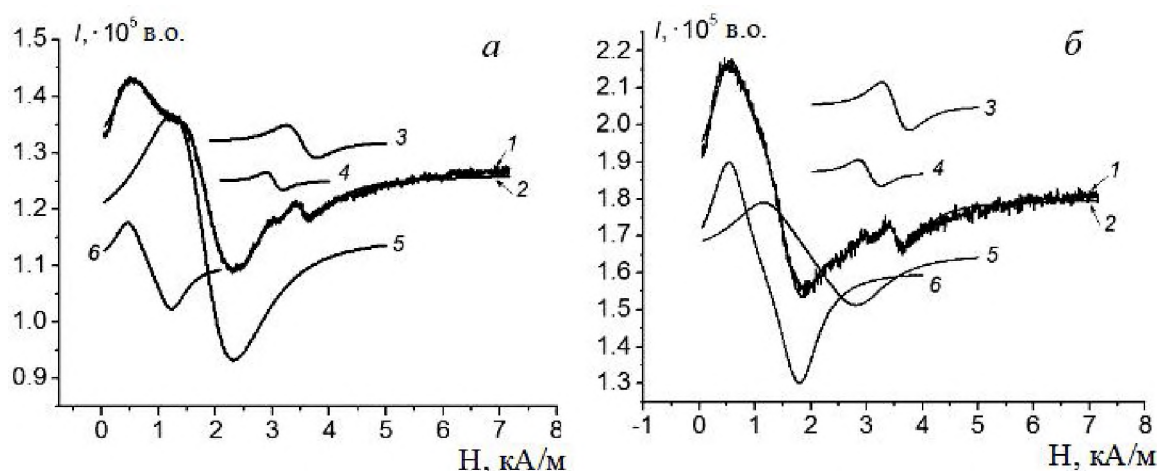


Рис. 20. Спектри ЕПР для ПВМ, модифікованого Mn до (а) та після (б) опромінення імпульсами лазера: 1 – експериментальний; 2 – результат моделювання; 3 –  $Mn^{2+}$ , 4, 5, 6 – колективізовані електрони.



**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, відповідно, 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.

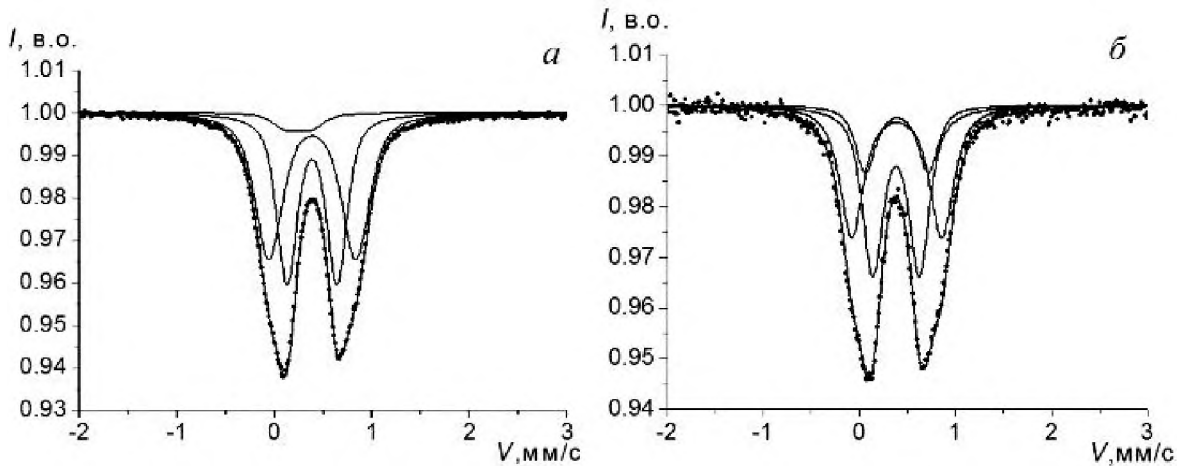


Рис. 21. Спектри ЯГР, що зняті на ядрах  $^{57}Fe$  для ПВМ, легованого ферумом після лазерного опромінення (а) та через рік після опромінення (б).

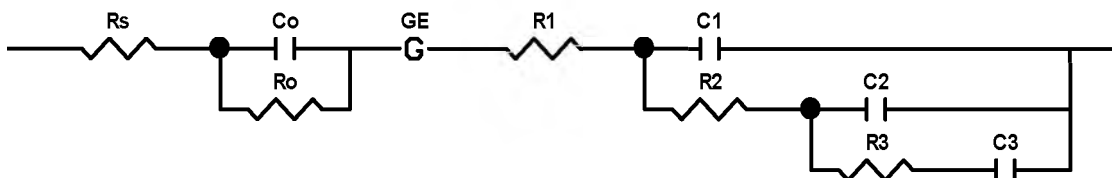


Рис. 22. Еквівалентна схема моделювання діаграм Найквіста, отриманих для системи ПВМ / електроліт.

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  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  та  $^{11}\text{B}$  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  $\text{D}_2\text{O}$  (рис. 23). У спектрі ЯМР вихідної матриці ПВМ у  $\text{D}_2\text{O}$  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  $\sigma$ - так і  $\pi$ -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.

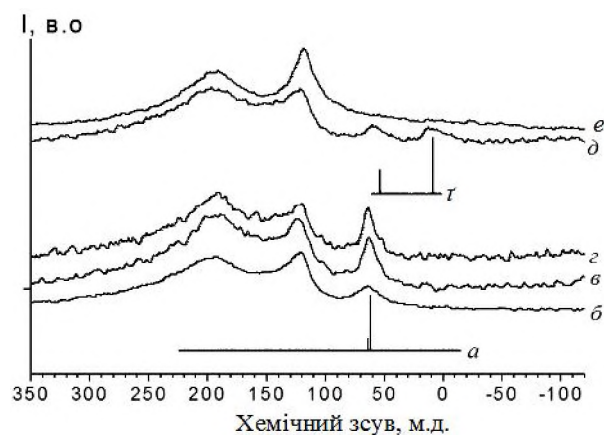


Рис. 23. Спектри ЯМР, що зняті на ядрі  $^{13}\text{C}$ :  
 а –  $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$ ;  
 б – ПВМ+ $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$ ;  
 в – ПВМ+Mn+ $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$ ;  
 г – ПВМ+Mn+лазер+ $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$ ;  
 д –  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_4]^+\text{BF}_4^- + \text{D}_2\text{O}$ ;  
 е – ПВМ+ $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)]^+\text{BF}_4^- + \text{D}_2\text{O}$ ;  
 е – ПВМ +  $\text{D}_2\text{O}$ .

Зміна співвідношення інтегральних інтенсивностей ліній спектрів ЯМР  $^{13}\text{C}$ , 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 емнісне накопичення електричної енергії без протікання хемічних реакцій. Поява незначного піку в додатній ділянці потенціалів при малих швидкостях сканування (рис. 24, криві а, б) 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).

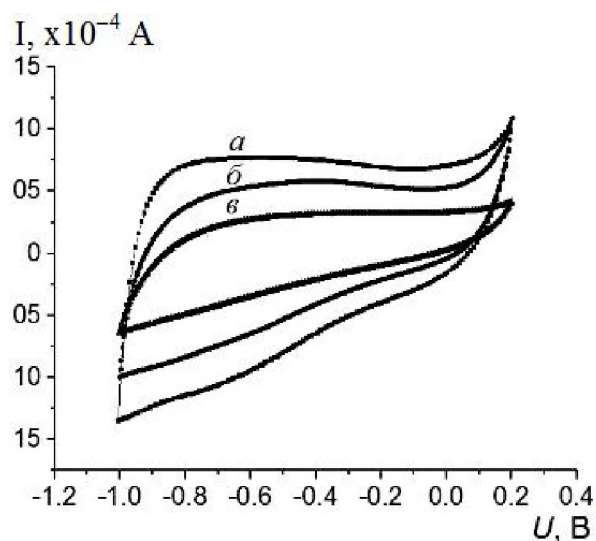


Рис. 24. Циклічні вольтамперограми лазерно-опроміненого ПВМ, легованого Mn (а), Er (б) та Cr (в) ( $S = 0,005 \text{ V/s}$ ).

Як видно з табл. 6, всі три використані методи дають практично однаковий результат. Значення емності, 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  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{4+}$ . 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 поліедрів, 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  $\text{V}_\text{o}$  та релаксації дефектів френкелівського типу  $\text{V}_\text{o}\text{-I}_\text{o}$ , 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  $\text{Fe}^{57}$  виявлено, що під час лазерного опромінення La, Ga-заміщених йонно-імплантованих ФГП їх кристалічна та магнітна структури значною мірою відновлюються. Відбувається перерозподіл йонів  $\text{Ga}^{3+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  між тетраедричними й октаедричними позиціями в ґратці.

4. **Виявлено, що лазерне опромінення** і довготривала термічна дія на нанодисперсний  $\text{TiO}_2$  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 інтеркалянтом (мідь, галій). Даний процес супроводжується збільшенням відстані між шарами в  $\text{InSe}\langle\text{Cu}\rangle$  на 0,00026 нм і її зменшенням для  $\text{GaSe}\langle\text{Cu}\rangle$  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, Fe) 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: хімічна 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  $\text{TiO}_2$  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-термомульовані 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  $\text{In}_4\text{Se}_3$  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 опромінені 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  $\text{TiO}_2$ , 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  $\text{TiO}_2$  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 активованій 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 (Сг, Мп, Ер).

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  $\alpha$ -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 МКП<sup>7</sup> 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 вуглеродного матеріала суперконденсаторів соединениями рідкоземельних елементів / І.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 other application 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 TiO<sub>2</sub> / 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.