

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

КЛИМ ГАЛИНА ІВАНІВНА



УДК 536.425; 539.217; 620.19

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національному університеті “Львівська політехніка”
Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
Шпотюк Олег Йосипович,
Інституту фізичної оптики імені О.Г. Влоха,
завідувач сектору оптичного скла та кераміки

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України
Пріхна Тетяна Олексіївна,
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН
України, завідувач відділу технологій надвисоких
тисків, функціональних структурованих керамічних
композитів та дисперсних наноматеріалів (м. Київ)

доктор технічних наук, професор
Ціж Богдан Романович,
Львівський національний університет ветеринарної
медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького,
завідувач кафедри загально-технічних дисциплін і
контролю якості продукції (м. Львів)

доктор фізико-математичних наук, професор
Рубіш Василь Михайлович,
Інститут проблем реєстрації інформації НАН України,
директор Ужгородського науково-технологічного
центру матеріалів оптичних носіїв інформації
(м. Ужгород)

Захист відбудеться “19” травня 2016 р. о 14³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13 у Національному університеті “Львівська політехніка” (79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, ауд. 226 головного корпусу).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий “14” квітня 2016 р.

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



Д.М. Заячук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

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

Як правило, дослідження *скло-керамічних* матеріалів електронної техніки зосереджені, в основному, на їх *атомній підсистемі*, що базується на застосуванні традиційних експериментальних методів аморфографії (рентгенівської, нейтронної та електронної дифракції, в т.ч. з використанням синхротронних рентгенівських пучків, електронної та атомно-силової мікроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, ядерного магнітного резонансу, спектроскопії ІЧ поглинання та комбінаційного розсіювання світла), тоді як *пустотна підсистема* залишається невивченою. Незважаючи на успіхи атомно-структурної характеристики матеріалів, проблеми дослідження ефектів наноструктурування внутрішньо-об'ємного вільного простору в скло-керамічних функціональних середовищах є в значній мірі невирішеними через обмеженість традиційних емпіричних підходів. З цією метою необхідне залучення альтернативних методів дослідження невпорядкованих твердих тіл, чутливих як до їх атомної, так і атомно-дефіцитної будови. До таких методів належить, зокрема, *позитронна анігіляційна спектроскопія (ПАС)* – метод вивчення пустотних субнанорозмірних видозмін (так званих *нанооб'єктів пустоти*) в матеріалах незалежно від їх структурної організації, що ґрунтується на експериментальній ідентифікації просторово-часового континууму взаємодії електрона з його античастинкою – позитроном. Застосування цього підходу у випадку *наноструктурованих скло-керамічних функціональних середовищ* вимагає адекватного розвитку та модифікації існуючих моделей і алгоритмів феноменологічного опису можливих анігіляційних каналів в невпорядкованих твердотільних матрицях. Для створення відтворюваних скло-керамічних елементів електронної техніки, а також розроблення на їх основі компонентів сучасних інтелектуальних кібер-фізичних систем, необхідний комплексний, послідовний і цілісний підхід, який би охоплював закономірності та механізми *контрольованої модифікації* внутрішнього вільного простору, що є визначальними в процесах ПАС.

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

– проекти Державного Фонду фундаментальних досліджень в рамках грантів Президента України для молодих вчених “Нові екологічні високонадійні товстоплівкові елементи на основі шпінельної кераміки для багатофункціональних сенсорів навколишнього середовища” (№ д/р 0111U008221, 2011 р., керівник), “Самоорганізація халькогенідних стекол As-Se(S) для ІЧ телекомунікаційних систем” (№ д/р 0112U007334, 2012 р., виконавець);

– науково-дослідні теми в рамках грантів Національного університету „Львівська політехніка” для молодих вчених “Наноструктурні мультирівневі сенсорні системи для моніторингу навколишнього середовища” (№ д/р 0111U001234, 2011 р., керівник), “Наноструктурно оптимізована вологочутлива шпінельна кераміка для прогресивних сенсорних застосувань” (№ д/р 0113U005270, 2013 р., керівник);

- проекти Міністерства освіти і науки України “Нанопорувата шпінельна кераміка для багатофункціональних приладних застосувань” в рамках українсько-польського науково-технологічного співробітництва (№ д/р 0109U005238, 2009-2011 рр., виконавець), “Наноструктурно-модифіковані халькогенідні стекла для фотоніки” в рамках українсько-китайського науково-технологічного співробітництва (№ д/р 0109U002840, 2009-2010 рр., виконавець), “Оксиманганошпінелі: товстоплівкове виконання, мікроструктура та перспективні приладні застосування” в рамках українсько-німецького науково-технологічного співробітництва (№ д/р 0110U007589, 2009-2010 рр., виконавець);
- міжнародні проекти УНТЦ (Українського Науково-Технологічного Центру) № 3745 “Післятехнологічна структурна модифікація халькогенідних склоподібних напівпровідників для багатофункціональних застосувань” (2009-2010 рр., виконавець), № 5429 “Технологічно-покращені наноструктуровані сіткові стекла для високонадійних телекомунікаційних систем” (2012-2013 рр., виконавець);
- проекти Держінформнауки України “Самоадаптовані функціональні стекла для високонадійних ІЧ застосувань” в рамках Угоди про культурне та науково-технічне співробітництво між Урядом України і Франції і Програми спільних дій в галузі науково-технологічного співробітництва між Україною та Францією „Дніпро” (№ д/р 0111U005518, 2010-2012 рр., виконавець), “Товстоплівкові структури для інтегрованих сенсорів температури та вологості: одержання, характеристика та приладне застосування” в рамках українсько-китайського науково-технічного співробітництва (№ д/р 0111U008334, 2011-2012 рр., виконавець), “Новітні наноструктурно покращені халькогалогенідні матеріали для сучасної ІЧ фотоніки» в рамках українсько-китайського науково-технічного співробітництва (№ д/р 0113U005067, 2013 р., виконавець);
- держбюджетні теми Міністерства освіти і науки України ДБ/КІБЕР “Інтеграція методів і засобів вимірювання, автоматизації, опрацювання та захисту інформації в базисі кібер-фізичних систем” (№ д/р 0115U000446, 2015 р., виконавець), ДБ/Еколог “Розроблення вимірювальних засобів та нових методів оперативного контролю інтегральних параметрів забруднення водних середовищ” (№ д/р 0114U004313, 2015 р., виконавець);
- індивідуальний грант Міжнародного Фонду Visegrad на виконання проекту “Порометричні функціональні ефекти в наноструктурованих керамічних матеріалах для новітніх високонадійних сенсорів температури/вологості” (№ 51201236) в Академії імені Яна Длугоша в Ченстохові (Польща, 2012-2013 рр.).

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

Як структурно-модифіковані модельні об’єкти вибрано *невпорядковані скло-керамічні матеріали* (халькогенідні *стекла* потрійного розрізу Ge-Ga-Se/S, *скло-керамічні сплави* халькогалогенідів (Ge-Ga-S)-CsCl, оксидна *кераміка* MgO-Al₂O₃ та (Cu,Ni,Co,Mn)₃O₄ в об’ємному та мультишаровому товстоплівковому виконанні), в яких процеси наноструктурування охоплюють повну ієрархію структурної організації їх складових компонентів: від топологічної сітки ковалентно-насичених

зв'язків в *стеклах* до частково порушеної сітковості з можливими кристалічними виділеннями та включеннями в *скло-кераміці*, та топології зерен-кристалітів, пор і міжзеренних границь в *об'ємній кераміці* та *товстих плівках* на її основі.

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

- розроблення *методологічних підходів* для параметризації нанооб'єктів пустоти в скло-керамічних твердих тілах на основі позитронної анігіляційної спектроскопії;
- встановлення закономірностей *наноструктурування атомних та атомно-дефіцитних (пустотних) видозмін* халькогенідних стекол $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ під дією термоіндукованих впливів;
- вивчення *ефектів трансформації вільного об'єму* в процесах суцільної та контрольованої кристалізації (керамізації) халькогенідних стекол $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ та халькогалогенідних сплавів розтину $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$, модифікованих CsCl ;
- встановлення характеру впливу процесів *монолітизації кераміки* системи $\text{NiMn}_2\text{O}_4\text{-CuMn}_2\text{O}_4\text{-MnCo}_2\text{O}_4$ на еволюцію її внутрішнього вільного простору,
- дослідження ролі поруватої структури в *сорбційних процесах* у технологічно-модифікованій кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$;
- вивчення структурних особливостей формування *вільного простору в товстоплівкових структурах* на основі кераміки $(\text{Cu,Ni,Co,Mn})_3\text{O}_4$;
- ідентифікація *механізмів* та побудова *феноменологічних моделей* наноструктурування скло-керамічних сенсорних систем;
- імплементація модифікованих склуватих та скло-керамічних середовищ для *сенсорних елементів*, а також керамічних об'ємних та мультишарових товстоплівкових структур в складові *кібер-фізичних систем*.

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

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

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

електронної техніки. Опрацювання результатів вимірювань проводили з використанням сучасного програмного забезпечення.

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

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

1. Показано, що закономірності модифікації внутрішнього вільного простору в скло-керамічних матеріалах, зумовлені їх наноструктуруванням, адекватно описуються алгоритмом *взаємозв'язаного x3-x2-розкладу* позитронних анігіляційних спектрів, що відображає заміщення позитронієвих пасток позитронними.

2. З використанням *розділеного x3- та x2-розкладу* позитронних анігіляційних спектрів, встановлено, що процеси “холодної” кристалізації стекел $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, спричинені низькотемпературним термічним відпалом при $380\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 25-100 год, супроводжуються нуклеацією кристалітів та агломерацією внутрішніх пустот на початкових етапах відпалу з їх наступною фрагментацією при одночасному формуванні нанокристалітів GeGa_4Se , Ga_2Se_3 та GeSe_2 на завершальній стадії. Модифікація нанооб'єктів пустоти даних стекел в умовах їх контрольованої “холодної” кристалізації (керамізації) є основою для створення функціонально оптимізованих середовищ ІЧ фотоніки.

3. Показано, що наноструктурування вільного простору в халькогалогенідних стеклах $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ з оптимальним вмістом CsCl ($x = 5, 10$) для розширення їх функціональності у видимому діапазоні спектру, проявляється в агломерації пустот, що знижує швидкість та фракцію захоплення позитронів в анігіляційних спектрах, опрацьованих за процедурою *розділеного x3- та x2-розкладу*. Ідентифіковано механізми наноструктурування халькогалогенідів в умовах їх суцільної кристалізації та під дією вологи в стеклах з надмірним вмістом CsCl ($x = 15$) з використанням *взаємозв'язаного x3-x2-розкладу* позитронних анігіляційних спектрів.

4. Виявлено, що хіміко-технологічна модифікація температурно-чутливої кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ спричинює монолітизацію її структури та виділення додаткової фази NiO , що суттєво змінює захоплення позитронів внутрішніми пастками, ідентифіковане в рамках *розділеного x2-розкладу* анігіляційних спектрів. При вмісті NiO до 8 % домінує фрагментація об'ємних пустот поблизу міжзеренних границь. Збільшення вмісту NiO до 12 % та його витіснення на поверхню, зумовлене значною кількістю енергії, термічно переданої кераміці при спіканні, супроводжується агломерацією внутрішніх пустот. Оптимальне наноструктурування внутрішнього вільного простору при монолітизації кераміки приводить до стабілізації її експлуатаційних властивостей.

5. На прикладі модифікованої волого-чутливої кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, одержала подальший розвиток феноменологічна модель наноструктурування керамічних матеріалів з розвиненою поруватою структурою. Встановлено, що аналіз

позитронних спектрів за процедурою *розділеного x4-розкладу* дозволяє виділити анігіляційні канали, пов'язані з розпадом позитронію у воді, адсорбованої нанопорами кераміки, за “бульбашковим” механізмом (третя компонента спектру), та в об'ємах пор, незаповнених водою (четверта компонента спектру).

6. З використанням *взаємозв'язаного x3-x2-розкладу* позитронних анігіляційних спектрів визначено закономірності наноструктурування внутрішнього вільного простору на міжзеренних границях кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, модифікованої хімічно- та фізично-сорбованою вологою. Показано, що хімічно-сорбована волога модифікує параметри захоплення позитронів на міжзеренних границях, тоді як фізично-сорбована не трансформує їх. Встановлено, що хімічна адсорбція вологи в кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ супроводжується фрагментацією її внутрішніх пустот на міжзеренних границях, а десорбція – їх агломерацією.

7. Продемонстровано, що параметри захоплення позитронів внутрішніми об'ємними пустотами в товстоплівкових структурах на основі кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$, одержані в рамках *розділеного x2-розкладу* анігіляційних спектрів, корелюють з відповідними значеннями для вихідної кераміки. Наноструктурування даної кераміки при модифікації в товсті плівки не змінює суттєво її пустотну будову, що дозволяє одержувати ці матеріали у формі компактних структур для аналогічних приладних застосувань.

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

Результати, одержані методом позитронної анігіляційної спектроскопії, створюють наукове підґрунтя для розвитку альтернативних порозиметричних методів діагностики нанорозмірних пустот в функціональних скло-керамічних матеріалах. Запропонований новий методологічний підхід в рамках алгоритму взаємозв'язаного *x3-x2* розкладу спектрів часів життя анігіляційних позитронів дозволяє аналізувати процеси наноструктурування внутрішнього вільного простору в матеріалах електронної техніки, спричинені цільовим введенням нановключень.

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

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

електроніці, інтелектуальних системах моніторингу та контролю мікрокліматичних параметрів середовища та компонентах інтелектуальних кібер-фізичних систем.

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

Особистий внесок здобувача. Безпосередньо дисертанткою одержано основні результати дисертаційної роботи, здійснено вибір наукового напрямку досліджень, запропоновано мету та завдання роботи, вибрано об’єкт і предмет досліджень, здійснено пошук, аналіз та систематизацію літературних даних щодо наноструктурування вільного простору в скло-керамічних середовищах електронної техніки. Праці [23,25,27,29,34,45,58,67,73] виконані авторкою особисто. У спільних працях за матеріалами дисертації авторці належить постановка і обґрунтування задачі, вибір методик дослідження, проведення низки вимірювань, аналіз експериментальних результатів, їхнє узагальнення та інтерпретація.

У наукових працях, опублікованих у співавторстві, здобувачці належить: безпосередня підготовка зразків стекол, скло-кераміки, кераміки та товстоплівкових структур до експериментальних вимірювань [1-19,22,24,30,32,33,36-44,46-57,59-66,69-72,74,75]; дослідження методами Нг-порозиметрії [4,7,15,65], СЕМ [1,4,5,7-8,14,17,22], АТМ [1,22,39,56,61], оптичної спектроскопії [1,3,32,39,52,55]; дослідження та опрацювання програмою LT спектрів часів життя позитронів в ХС Ge-Ga-Se [1,6,11,22,32,39,55,56,60,61], сплавах псевдо-бінарного розтину $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ [2,32,37,52,56,60,63], модифікованих халькогалогенідних стеклах та скло-кераміці $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ [3,32,37,52,57,62], оксидній кераміці системи $\text{Cu,Ni,Co,Mn}_3\text{O}_4$ [6,61,67,75], кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ [7,18,30,38,43,48,50,54,68,69] та товстоплівкових структурах $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ [10,33,40]; аналіз та опрацювання результатів, одержаних методами топологічних досліджень, РД, ДСК, ДРАЛ [1,3-5,7,9,11,16-18,43,59]. Авторкою визначено тенденції в кореляції *S-W* параметрів ДРАЛ в скло-кераміці [1-3,32,52,56,57]; запропоновано то апробовано алгоритм взаємозв’язаного $x^3\text{-}x^2$ -розкладу позитронних анігіляційних спектрів [6,52,54,57]; вивчено трансформації вільного об’єму в процесах контрольованої “холодної” та суцільної кристалізації стекол $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ [1,6,22,39,55,56,61,69] та $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ [3,32,52,57,62]; вивчено електрофізичні властивості функціональної кераміки системи $\text{NiMn}_2\text{O}_4\text{-CuMn}_2\text{O}_4\text{-MnCo}_2\text{O}_4$ та встановлено вплив процесів її монолітизації на еволюцію внутрішнього вільного простору [5,16,17,42,59,65], вивчено роль поруватої структури та нанопустот в сорбційних процесах кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ [4,8,13,21,24,35,36,43,48] в рамках модифікованої багатокомпонентної феноменологічної моделі позитрон-позитронієвого захоплення; досліджено експлуатаційні властивості товстоплівкових структур [8,9,10,12,14,19,26,33,46,47,49,72,75] та вивчено особливості формування вільного простору в них [10,33,40]; досліджено

кінетику термодеградації в кераміці та товстоплівкових структурах [5,9,17,24,44,71], впроваджено досліджувані сенсорні елементи в інтелектуальні кібер-фізичні системи [28,35,36,71].

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

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень представлялися та обговорювалися на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях, семінарах та школах, серед яких особисто здобувачкою у формі усних та стендових доповідей: Third International Conference of Young Scientists „Computer Science & Engineering 2009” CSE-2009 (Lviv, Ukraine: 14-16.05.2009), 14th International Conference on Sensors, Technologies, Electronic and Applications “SENSOR-TEST-2009” (Nurnberg, Germany: 26-28.05.2009), XVth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids ISPCS’09 (Szklarska Poreba, Poland: 7-10.06.2009), International Scientific Workshop “Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application” OMEE-2009 (Lviv, Ukraine, 22-26.06.2009), NATO International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, Course “Bio-photonics Spectroscopy, Imaging, Sensing and Manipulation” (Erice, Sicily, Italy: 2-17.07.2009), XI International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds “IMC-XI” (Lviv, Ukraine: 30.05-02.06.2010), XVIth, XVIIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids ISPCS (Lviv, Ukraine: 6-9.06.2010, 12-15.09.2012), 4th International Scientific and Technical Conference “Sensors Electronics and Microsystems Technology” SEMST-4 (Odessa, Ukraine, 28.06-02.07.2010), 10th European Conference “Junior Euromat 2010” (Lausanne, Switzerland: 26-30.07.2010), XIIth International Workshop “Computation Problems of Electrical Engineering” (Kostryna, Trans-Carpathian reg., Ukraine: 5-7.09.2011), 1st International Conference “Nanomaterials: Application and Properties” (Alushta, Crimea, Ukraine: 27-30.09.2011), VIIIth International Conference in MEMS Design “MEMSTECH’2012” (Lviv-Polyana, Ukraine: 18-21.04.2012), 1st Baltic School on Application of Neutron and Synchrotron Radiation in Solid State Physics and Material Science “BSANS-2012” (Riga, Latvia: 1-4.10.2012), NATO International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, Course “Nano-structures for optics and photonics” (Erice, Sicily, Italy: 4-19.07.2013), 15th International Conference-school “Advanced Materials and Technologies” (Palanga, Lithuania: 27-31.08.2013), 6th International Conference “Advanced Computer Systems and Networks: Design and Application” ACNS-2013 (Lviv, Ukraine: 16-18.10.2013), International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications “OMEE-2014” (Lviv, Ukraine: 26-30.06.2014), Xth International Conference Perspective Technologies and Methods in MEMS Design “MEMSTECH’2014” (Lviv, Ukraine: 22-24.06.2014), IIIrd International Summer School for young scientists “Nanotechnology: from fundamental research to innovations” (Yaremche-Lviv, Ukraine: 23-30.08.2014), International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials – 2014” NANO-2014 (Lviv, Ukraine: 27-30.08.2014), Першому науковому семінарі «Кібер-фізичні системи: досягнення та виклики» (Львів, Україна: 25-26.06.2015 р.), NATO International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, Course “Nano-optics: principles enabling basic research and applications” (Erice, Sicily, Italy: 4-19.07.2015), International Conference “Nanotechnology and

Nanomaterials – 2015” NANO-2015 (Lviv, Ukraine: 26-29.08.2015), International Conference on Computer Science and Information Technologies CSIT-2015 (Lviv:Ukraine: 14-17.09.2015), 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR 2015 (Tartu: Estonia, 20-25.09.2015).

Публікації. Основні результати дисертації висвітлено в 75 наукових працях, серед яких 31 стаття у наукових фахових виданнях України та інших держав, з них 4 статті одноосібні, 19 статей – в реферованих журналах, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Web of Science та/або Scopus; 3 розділи в закордонних монографіях видавництва Springer (індексуються наукометричними базами); 41 публікація у матеріалах міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій, з них 16 входять до баз даних Web of Science та/або Scopus. Статті [15-19,24-31] увійшли до циклу наукових праць “Наноструктуровано оптимізовані керамічні сенсорні матеріали для створення інтелектуальних систем нового покоління”, удостоєного Премії Президента України для молодих вчених 2013 р.

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** сформульовано стан наукової проблеми, висвітлено ступінь її опрацьованості, обґрунтовано тему дисертації, сформульовано її мету та задачі, визначено об’єкт та предмет дослідження, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, відзначено особистий внесок здобувачки, розкритий зв’язок з науковими програмами, наведено відомості про стан реалізації та апробації результатів досліджень, публікації авторки, а також структуру та обсяг дисертації.

Перший розділ дисертації присвячений аналізу розвитку, сучасного стану та можливостей використання ефектів наноструктурування внутрішнього вільного простору в функціональних середовищах. Показано, що існує ціла низка матеріалів з розвиненою поруватістю на всіх рівнях структурної організації, які є сприятливими для модифікації їх функціональних властивостей шляхом заповнення вільного простору додатковими компонентами. Систематизовано особливості атомно- та атомно-дефіцитних видозмін в твердих тілах на прикладі сіткових ХС. Відзначено, що модифікація ХС типу Ge-Ga-Se/S-CsCl поряд з позитивним розширенням функціональності, може призвести до втрати їх механічної стійкості, що вдається усунути додатковою після-технологічною обробкою. Розглянуто технологічні підходи до процесів кристалізації (керамізації) ХС, які сприяють їх перетворенню в складну систему з модифікованою структурою внутрішнього вільного простору. Приведено огляд способів хіміко-технологічної модифікації керамічних функціональних середовищ. Показано, що волого-чутлива кераміка $MgO-Al_2O_3$ з розвиненою структурою зерен, міжзеренних границь та пор, а також температурно-чутлива кераміка в системі оксидів перехідних металів $NiMn_2O_4$, $CuMn_2O_4$ та $MnCo_2O_4$ вимагають їх подальшої модифікації з метою покращення властивостей на нанорівні та можливості одержання на їх основі товстоплівкових елементів для мініатюрних приладних застосувань.

Відзначено, що основною рисою, яка об'єднує скло-керамічні функціональні середовища, є неупорядкованість їх атомної структури та невивченість процесів наноструктурування з контексті зміни внутрішнього вільного простору, а також взаємозв'язку та співвідношення між атомними та атомно-дефіцитними підсистемами, які визначають їх функціональність. З огляду на важливість цієї задачі, актуальним є розв'язання проблеми встановлення фізичних закономірностей та механізмів наноструктурування внутрішнього вільного простору в функціональних скло-керамічних матеріалах під дією зовнішніх впливів та їх технологічної модифікації з використанням комплексних структурних досліджень.

В **другому розділі** обґрунтовано вибір основних експериментальних методів для комплексного та системного вивчення механізмів наноструктурування в ХС, халькогалогенідній скло-кераміці, функціональній температурно- та вологочутливій кераміці та мультишарових багатофункціональних структурах на її основі, зокрема, структурної характеристики атомної та атомно-дефіцитної будови методами порошкової РД, СЕМ, АСМ, Нг порозиметрії. Особлива увага зосереджена на особливостях вивчення внутрішньо-об'ємних пустот і просторових неоднорідностей (дислокацій, вакансій, кластерів, агломератів, тощо) методами ПАС у варіанті ЧЖАП та ДРАЛ, які базуються на фізичних явищах позитронно-електронної взаємодії в речовині. Детально описано специфіку постановки експериментів,

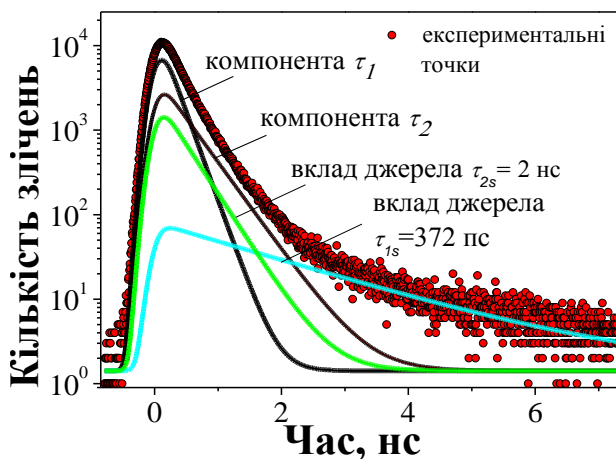


Рис. 1. Типовий x2-розклад нормалізованого спектру ЧЖАП для ХС $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$.

підходи до опрацювання одержаних анігіляційних спектрів в рамках різних алгоритмів та підходів, процедури відбору та аналізу результатів, специфіку розкладу спектрів на різну кількість компонент.

Подано узагальнений математичний опис двостанових моделей позитронної анігіляції в скло-керамічних матеріалах. Встановлено, що в ХС та халькогалогенідній скло-кераміці спектри ЧЖАП описуються процедурою розділеного x2-розкладу програмою LT з часами життя τ_1 , τ_2 та інтенсивностями I_1 , I_2 (рис. 1). Перша компонента розкладу (τ_1 , I_1) відображає, головним чином, анігіляцію позитронів в

бездефектному матеріалі, час життя другої компоненти τ_2 пов'язаний з розміром вільно-об'ємних пустот (центів захоплення позитронів), а інтенсивність цієї компоненти I_2 пропорційна до їх кількості. При високо-статистичних дослідженнях ХС було зафіксовано формування позитронію (орто-позитронію $o\text{-Ps}$) на рівні 3 % (третя компонента розділеного x3-розкладу спектрів з параметрами τ_3 та I_3). Трансформація внутрішнього вільного простору в функціональній температурно-чутливій кераміці та товстоплівкових структурах на її основі описується, в переважній більшості, розділеним x2-розкладом, де перша компонента (τ_1 , I_1) відображає основні мікроструктурні особливості кераміки, а друга (τ_2 , I_2) – об'ємні дефекти та нанопустоти, які локалізуються поблизу міжзеренних границь.

На прикладі волого-чутливої кераміки $MgO-Al_2O_3$ модифіковано багатоконпонентну модель позитронної анігіляції, що описує процеси наноструктурування у керамічних матеріалах з розвинутою поруватою структурою. Запропонована модель включає два канали: канал захоплення позитронів об'ємними дефектами (перші дві компоненти розкладу) та канал розпаду атомів $o\text{-Ps}$ (третья та четверта компоненти). Показано, що аналіз позитронних анігіляційних спектрів за процедурою розділеного x_4 -розкладу дозволяє виділити анігіляційні канали, пов'язані з розпадом $o\text{-Ps}$ за "бульбашковим" механізмом у воді, адсорбованій нанопорами кераміки (третья компонента спектру), та анігіляцію $o\text{-Ps}$ в незаповнених водою об'ємах пор (четверта компонента розкладу). В рамках двостанової моделі можна обчислити такі параметри захоплення позитронів внутрішніми об'ємними пустотами в скло-керамічних середовищах як середній час життя позитронів τ_{av} , який описує дефектне середовище; τ_b , що відображає внутрішні властивості бездефектного матеріалу; швидкість захоплення позитронів нанооб'єктами пустоти κ_d ; розмір дефектів, де захоплюються позитрони ($\tau_2 - \tau_b$); та природу об'ємних дефектів (τ_2/τ_b).

Модельно продемонстровано алгоритм аналізу спектрів ЧЖАП для вихідної та модифікованої скло-керамічної матриці (рис. 2) з використанням взаємозв'язаного x_3 - x_2 -розкладу, що відображає заміщення позитронієвих пасток (третья компонента анігіляційного спектру) позитронними (друга компонента анігіляційного спектру). Такий аналіз дозволяє встановити закономірності модифікації внутрішнього вільного простору в скло-керамічних матеріалах, спричинені введенням додаткових компонентів (чи наночастинок) або формування нанокристалітів в структурі основної матриці. В рамках цього підходу досягається параметризація нанооб'єктів пустоти, пов'язаних з включеннями даних модифікаторів, що відображається двома новими компонентами спектрів (τ_n, I_n) та (τ_{int}, I_{int}), одержаними за умови збалансування каналів розпаду позитронію та захоплення позитронів в модифікованій матриці.

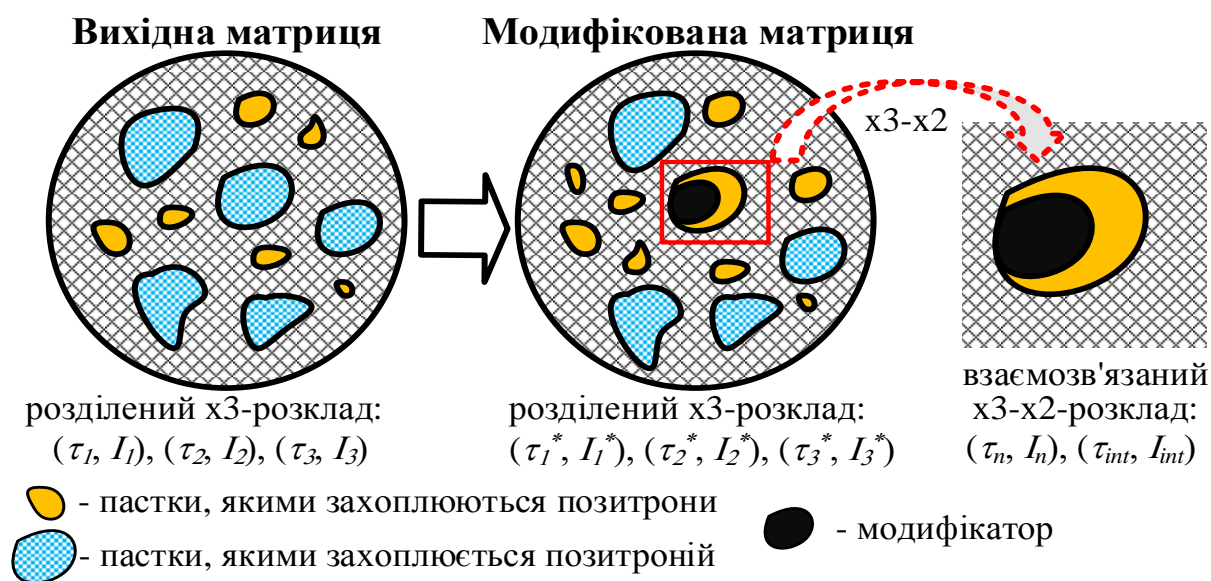


Рис. 2. Схематичне зображення модифікації внутрішнього вільного простору та його відображення в розкладі позитронних анігіляційних спектрів в процесі наноструктурування скло-керамічної матриці.

Третій розділ дисертації присвячений комплексному вивченню особливостей наноструктурування внутрішнього вільного простору в ХС та скло-кераміці $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, спричиненому “холодною” кристалізацією внаслідок термічного відпалу при 380°C впродовж 10, 25, 50, 80 та 100 год.

Методом порошкової РД (рис. 3) показано, що кристалізаційні процеси вказують на формування високотемпературної та низькотемпературної модифікацій кристалів GeGa_4Se_8 , α -модифікації Ga_2Se_3 та γ -модифікації GeSe_2 з характерними розмірами кристалітів 9-10 нм (особливо при $2\theta \sim 28,22^\circ$). Зростання тривалості термовідпалу ХС $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ до 80 та 100 год супроводжується додатковою кристалізацією GeSe_2 на поверхні. Голкоподібні кристаліти завдовжки 1-2,5 мкм нерівномірно розподіляється по поверхні скла, сприяючи додатковому перерозподілу внутрішнього вільного простору (рис. 4).

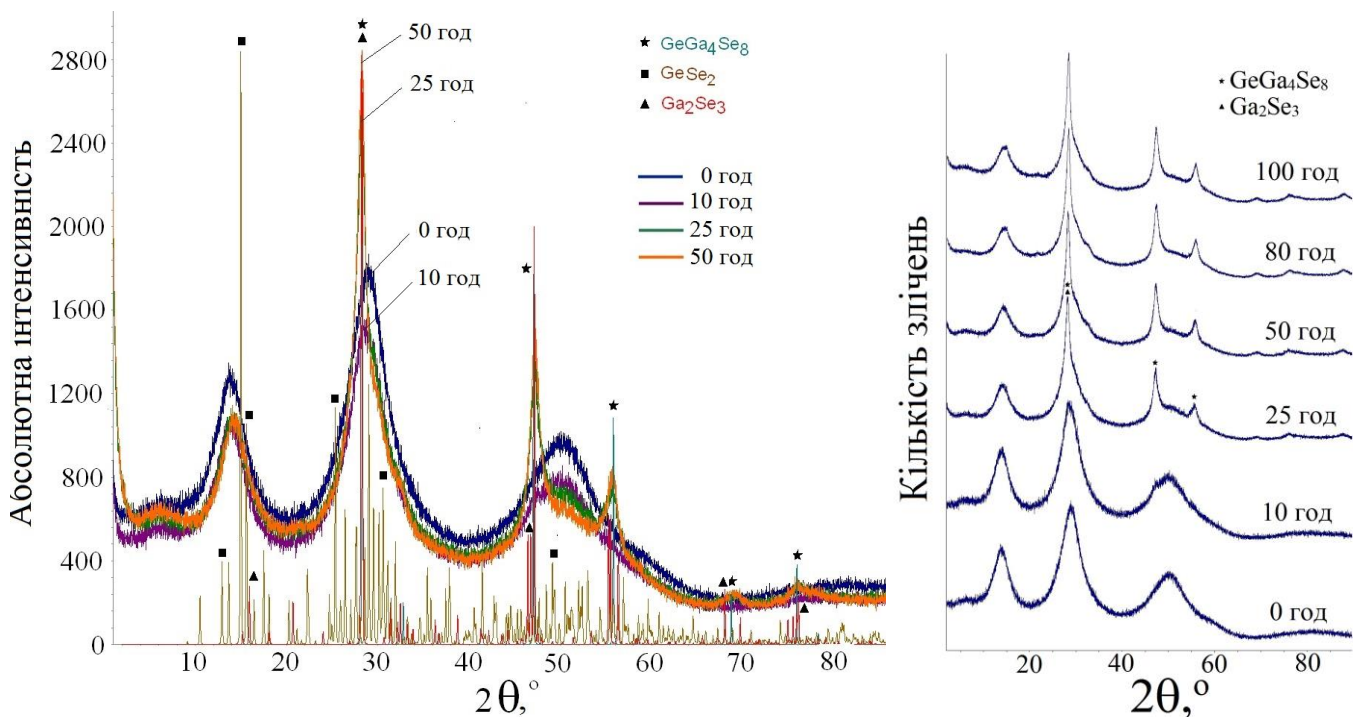


Рис. 3. Рентгендифрактограми ХС $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ до та після відпалу при 380°C впродовж 10-100 год.

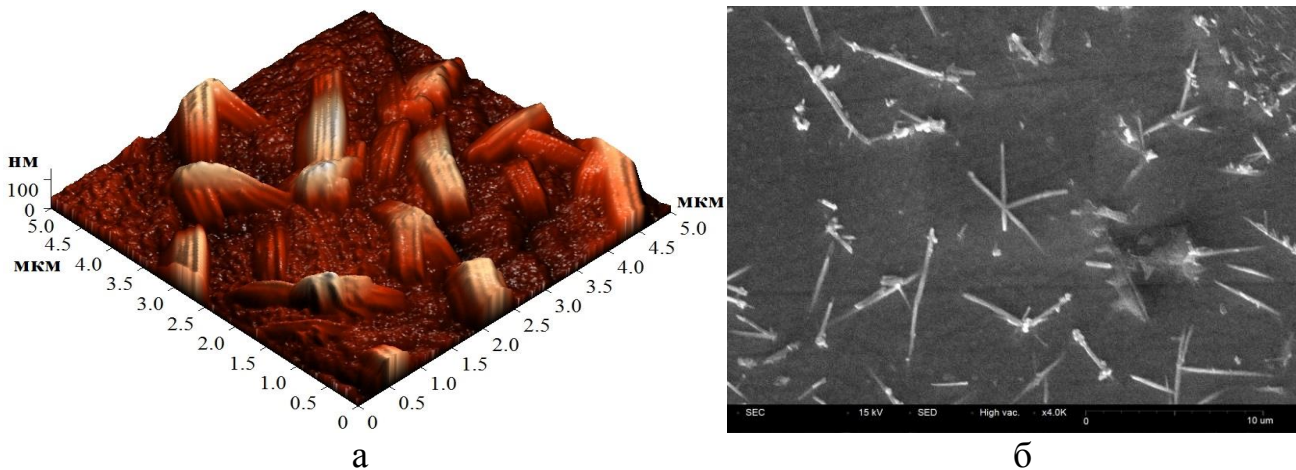


Рис. 4. Поверхня ХС $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, термічно відпаленого при 380°C впродовж 80 год, досліджена методами АСМ (а) та СЕМ (б).

Термовідпал тривалістю 50-100 год приводить до фрагментації великих вільно-об'ємних пустот (пасток, де захоплюються позитрони) в більшу кількість пустот меншого розміру. Таким процесам передують нуклеація кристалітів та агломерація пустот на початкових стадіях (10-25 год). Виявлені ефекти відображаються в змінах значень часів життя та інтенсивностей другої компоненти позитронних анігіляційних спектрів (τ_2, I_2). Зміна S - W параметрів на кореляційній залежності ДРАЛ відображає нормальну тенденцію еволюції вільного об'єму (рис. 5), коли сумарний вільний об'єм пасток, де захоплюються позитрони, відповідає атомній щільності (швидкість захоплення позитронів дефектами k_d спадає, а атомна щільність ρ зростає). Такі зміни відповідають агломерації пустот (рис. 6,а) на початкових етапах термічного відпалу впродовж 10 та 25 год. При збільшенні тривалості відпалу ХС $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ до 50 та 80 год, зміні S - W параметрів властива зворотна тенденція щодо кореляції k_d - ρ (рис. 5), яка відображає процес фрагментації пустот (рис. 6,б). Виняток становлять стекла, керамізовані впродовж 100 год, через можливі макроскопічні неоднорідності їх структури.

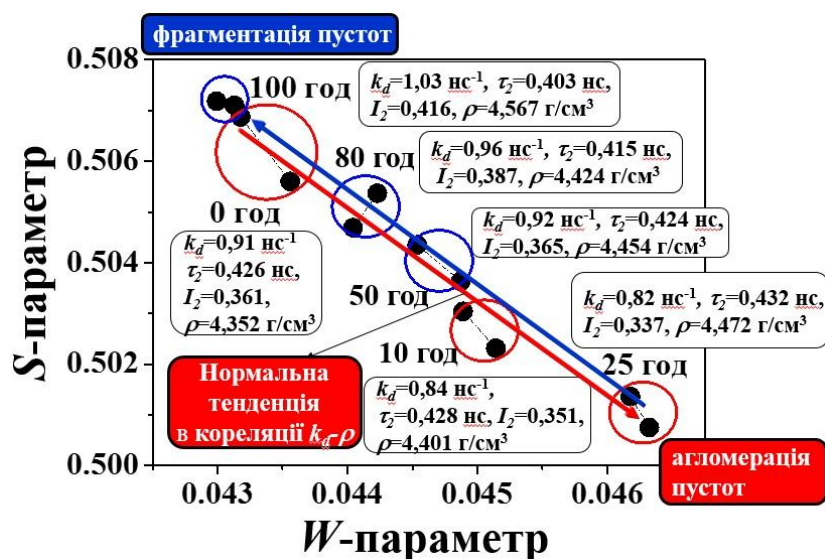


Рис. 5. Зміна S - W параметрів ДРАЛ для ХС $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ до і після відпалу при 380°C впродовж 10-100 год.

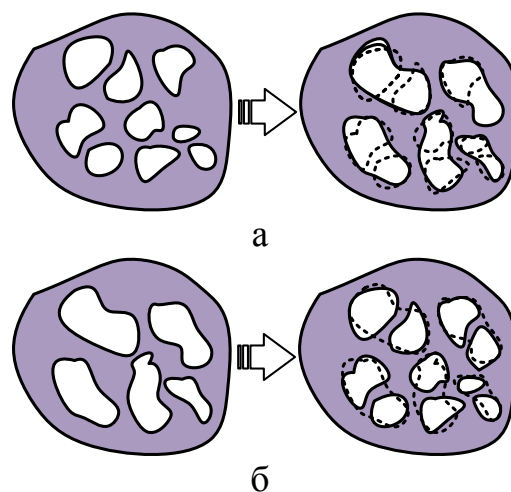


Рис. 6 Схематичне зображення структурних змін в процесі агломерації (а) і фрагментації (б) об'ємних пустот.

Зважаючи на відхилення часу життя позитронів τ_b від відповідних значень для компонентів GeSe_2 та Ga_2Se_3 , досліджувані стекла не можна класифікуватися як типові псевдо-бінарні системи. З використанням алгоритму взаємозв'язаного x_3 - x_2 розкладу анігіляційних спектрів, відділено параметри захоплення позитронів нанооб'єктами пустоти, створеними нанокристалітами, із загального процесу. Від'ємні значення інтенсивності I_{int} (табл. 1) для вихідної склуватої матриці в порівнянні з матрицею, модифікованою нанокристалітами, свідчать про зникнення пустот внаслідок їх агломерації. Додатне значення $I_{int} = 0,025$ для ХС, відпалених впродовж 50 год, в порівнянні з стеклами, відпаленими впродовж 10 год, відображає фрагментацію нанооб'єктів пустоти в процесі кристалізації ХС. Показано, що ці вільно-об'ємні міжфазові пустоти в стеклах $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, відпалених впродовж 50 год, є більшими в порівнянні з агломерованими ($\tau_{int}=0,370$ нс).

Таблиця 1. Параметри захоплення позитронів для ХС $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ до та після відпалу при 380°C впродовж 10, 25 та 50 год, одержані в рамках взаємозв'язаного x3-x2 алгоритму (щодо вихідної матриці стеклов та матриці стеклов, відпалених впродовж 10 год).

Відпал, год	τ_n , нс	τ_{int} , нс	I_{int} , в.о.	τ_b , нс	K_d , нс ⁻¹	τ_n , нс	τ_{int} , нс	I_{int} , в.о.	τ_b , нс	K_d , нс ⁻¹
0	-	-	-	-	-	0,160	0,298	0,092	0,205	1,37
10	0,160	0,298	-0,092	0,194	1,10	-	-	-	-	-
25	0,181	0,302	-0,106	0,197	1,04	0,189	0,332	-0,014	0,226	0,87
50	0,158	0,269	-0,064	0,191	1,09	0,163	0,370	0,025	0,203	1,20

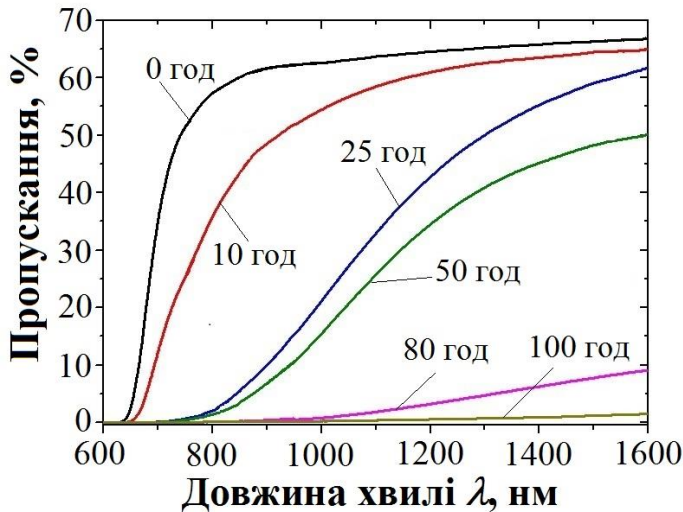


Рис. 7. Спектри оптичного пропускання ХС $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ до та після відпалу при 380°C впродовж 10-100 год.

Як свідчать результати оптичних досліджень ХС $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, збільшення тривалості термовідпалу приводить до зсуву їх краю фундаментального оптичного поглинання в довгохвильову область спектру та зниження пропускання в області прозорості (рис. 7). Зростання кількості кристалітів в склуватій матриці спричиняє розсіювання на коротких довжинах хвиль. Збільшення тривалості кристалізаційного процесу (80 та 100 год) провокує додатковий контрольований ріст великих кристалітів, який і призводить до зниження пропускання. Опромінення γ -квантами (Co^{60}) практично не модифікує спектри

оптичного пропускання ХС Ge-Ga-Se, що робить їх придатними для приладних застосувань як активних елементів радіаційно-стійких оптичних сенсорів.

У четвертому розділі дисертації розглянуто особливості наноструктурування стеклов Ge-Ga-S складів $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$, $82\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{S}_3$ та $84\text{GeS}_2\text{-}16\text{Ga}_2\text{S}_3$, а також халькогалогенідних сплавів Ge-Ga-S-CsCl $[(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x]$, $0 \leq x \leq 15$. Методами РД та ДСК вивчено кристалізаційну здатність ХС системи Ge-Ga-S. Наявність двох кристалізаційних піків в стеклах $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$ та $82\text{GeS}_2\text{-}18\text{Ga}_2\text{S}_3$ пов'язана з різними фазовими перетвореннями за різними кристалізаційними механізмами. Відзначено, що збільшення вмісту GeS_2 в склуватій матриці супроводжується зростанням площі екзотермічного піку на кривих ДСК.

Методами ПАС вивчено закономірності формування внутрішнього вільного простору в стеклах $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$. Встановлено, що S-W залежності відображають аномальну тенденцію в кореляції швидкості захоплення позитронів пастками та щільності стеклов κ_d - ρ , за якої зменшення щільності матеріалу супроводжується зниженням значення κ_d (рис. 8,а). Показано, що при композиційних змінах ХС $\text{GeSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ Ga-вмістка підсистема відіграє вирішальну роль в процесі захоплення позитронів, тоді як зміна щільності визначається підсистемою, пов'язаною з Ge.

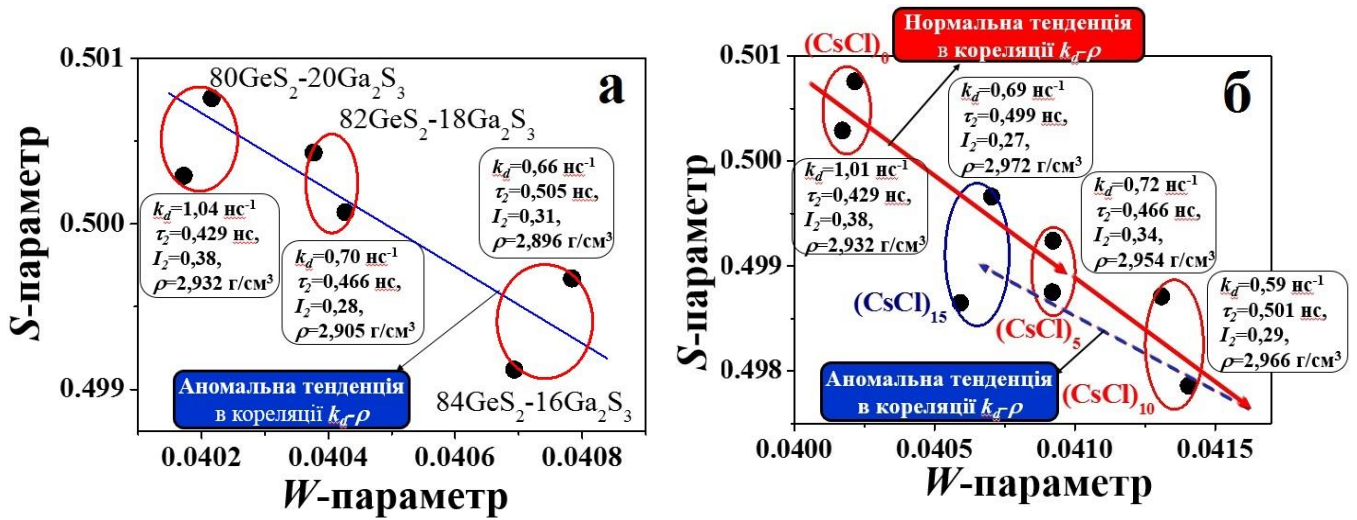


Рис. 8. Зміна S - W параметрів ДРАЛ для ХС $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ різного композиційного складу (а) та ХС $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$, модифікованих CsCl (б).

Результати, одержані методами ЧЖАП (при використанні розділеного x_3 - та x_2 -розкладу спектрів) та ДРАЛ для модифікованих халькогалогенідних стекел типу Ge-Ga-S-CsCl свідчать про агломерацію нанооб'єктів пустоти при додаванні CsCl (рис. 9). Цей процес описується нормальною тенденцією в зміні S - W параметрів ДРАЛ (рис. 8,б) для стекел $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$, $0 \leq x \leq 10$. Проте, для ХС $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$ властива аномальна тенденція зміни S - W параметрів, яка проявляється у відхиленні від лінійності, що може бути пов'язано із зменшенням об'єму пустот, де захоплюються позитрони, а також сорбцією вологи (рис. 9).

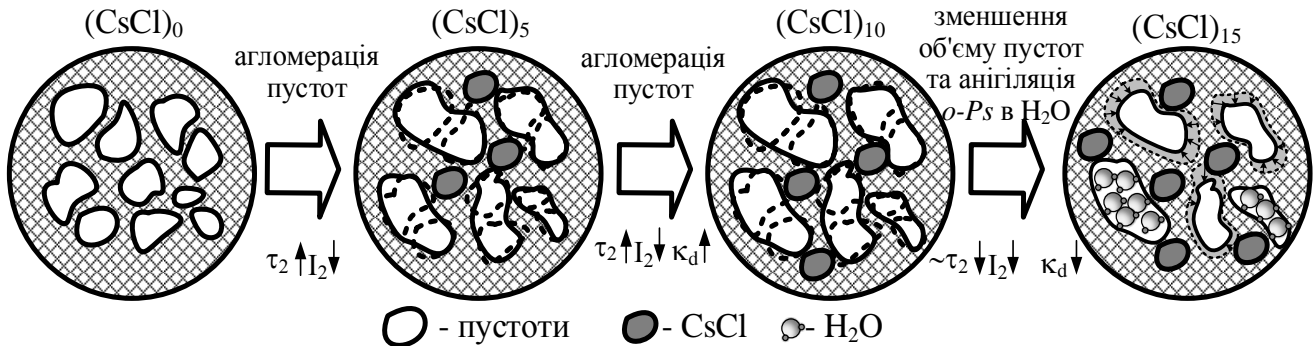


Рис. 9. Схематичне зображення трансформації нанооб'єктів пустоти в ХС $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$, $0 \leq x \leq 15$.

Зростання інтенсивності третьої компоненти I_3 спектру та зменшення інтенсивності другої компоненти I_2 в ХС $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$ в порівнянні з $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{90}(\text{CsCl})_{10}$ свідчить про анігіляцію $o\text{-Ps}$ в адсорбованій воді. З використанням алгоритму взаємозв'язаного x_3 - x_2 розкладу ідентифіковано механізм наноструктурування вільного простору в ХС $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$ під дією вологи, а також оцінено загальний вільний об'єм в ХС $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$, $0 \leq x \leq 10$, сформований модифікатором, що відображається у збільшенні розмірів нанооб'єктів пустоти при зростанні CsCl . Від'ємні значення інтенсивностей I_n та I_{int} для модифікованої склуватої матриці з надмірним вмістом CsCl ($x = 15$) свідчать про зменшення кількості пустот, де захоплюються позитрони через заповнення частини вільного об'єму адсорбованою вологою.

Суцільна кристалізація стекел $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$, $0 \leq x \leq 15$ під дією термічного відпалу при $(T_g+30)^\circ\text{C}$ впродовж 30 год супроводжується зменшенням об'єму пустот та десорбцією вологи у ХС $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$, що відображається у зміні параметрів (τ_2, I_2) спектрів ЧЖАП (рис. 10).

Показано, що стекла $80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3$, модифіковані CsCl , покращують свої оптичні властивості, що відображається у збільшенні пропускання та зсуві краю фундаментального оптичного поглинання у видимий діапазон спектру (рис. 11). При наявності CsCl в склуватій матриці до 15 %, в структурі формуються дисперговані тетраедри $\text{GaS}_{4-x}\text{Cl}_x$, а середня кількість зв'язків Ga-S зменшується на користь зв'язків Ga-Cl. Пік на довжині хвилі 4000 нм в базових ХС пов'язаний з S-H коливаннями, які затухають в стеклах з вмістом CsCl . Піки на довжині хвилі 6300 нм відповідають H_2O , а довжина хвилі 6700 нм та 2900 нм відображає коливання O-H, що свідчить про сорбцію вологи в ХС $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$. Після опромінення стекел Ge-Ga-S γ -квантами дозою $\sim 0,8$ МГр спостерігається ефект потемніння.

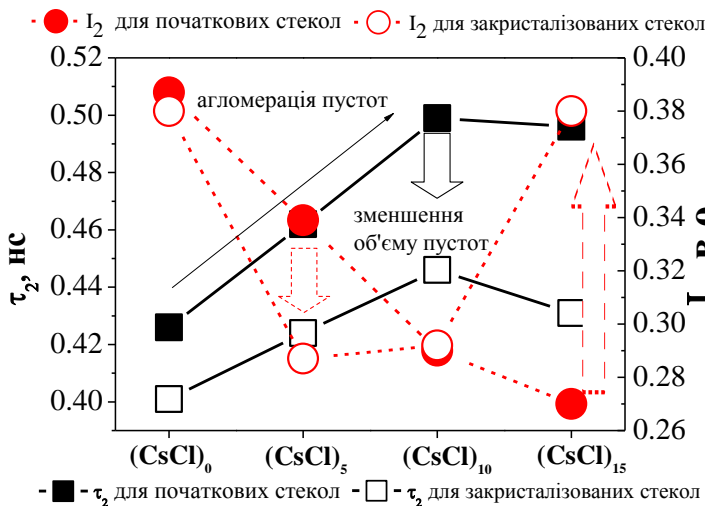


Рис. 10. Залежність параметрів другої компоненти спектру ЧЖАП (τ_2 та I_2) початкових та закристалізованих стекел $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ від вмісту CsCl .

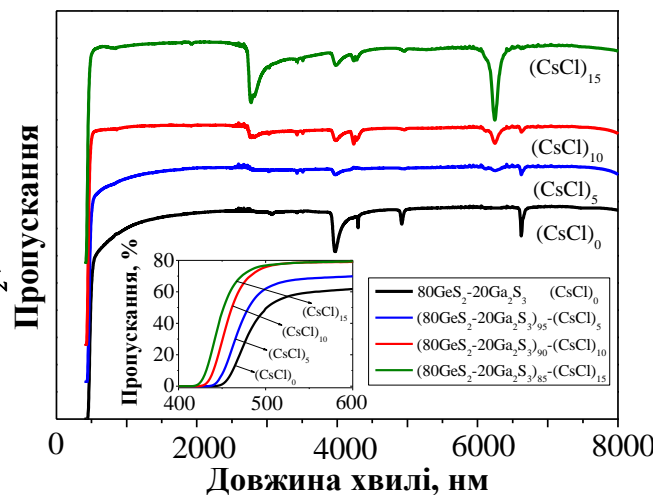


Рис. 11. Спектральні залежності оптичного пропускання ХС $(80\text{GeS}_2-20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$, $0 \leq x \leq 15$ у видимому та ІЧ діапазоні.

У п'ятому розділі досліджено ефекти наноструктурування в температурно-чутливій оксидній кераміці $(\text{Cu,Ni,Co,Mn})_3\text{O}_4$. Показано, що кераміка $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ різної дисперсності ("мікро" та "макро" модифікації, одержана при 1100°C) є однофазною та володіє розгалуженою структурою зерен, міжзеренних границь та пор (рис. 12,а). В "мікро" модифікації кераміки $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ відбувається інтенсивніше зростання площі контакту між зернами, формування агломератів та збільшення питомої поверхні, тоді як в "макро" модифікованому керамічному матеріалі утворюються кристалічні зерна з порами розміром ~ 10 мкм (рис. 12,а). При дослідженні відкритої поруватості традиційними методом Нг-порозиметрії було встановлено, що кераміка містить транспортні макропори, комунікаційні мезопори та значну кількість нанопор, радіуси яких центруються біля ~ 2 нм та $\sim 2,3$ і $5,5$ нм для кераміки $\text{Cu}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ "макро"

та “мікро” модифікацій, відповідно (рис. 12,б). З використанням методу ЧЖАП показано, що короткотривала компонента спектру з параметрами (τ_1, I_1) відображає мікроструктурні особливості кераміки з октаедричними та тетраедричними катіонним вакансіями (радіусом 1,37 Å та 1,10 Å, відповідно). Друга компонента позитронного анігіляційного спектру з часами життя $\tau_2 = 0,37-0,38$ нс відображає захоплення позитронів об’ємними агломератами, такими як вакансійні кластери та нанопустоти поблизу міжзеренних границь, де кераміка містить найбільшу кількість дефектів. Час життя третьої компоненти відображає анігіляцію *o*-Ps в нанопорах радіусом $\sim 0,27$ нм (обчислено з використанням моделі Тао-Ельдруса).

Вивчено закономірності наноструктурування внутрішнього вільного простору в кераміці $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$, спричинені термоіндукованою монолітизацією її структури. В рамках розділеного χ^2 -розкладу анігіляційних спектрів показано, що інтенсивності першої I_1 та другої I_2 компонент корелюють з вмістом основної фази кераміки та додаткової фази NiO з відповідною кількістю пустот поблизу міжзеренних границь, відповідно.

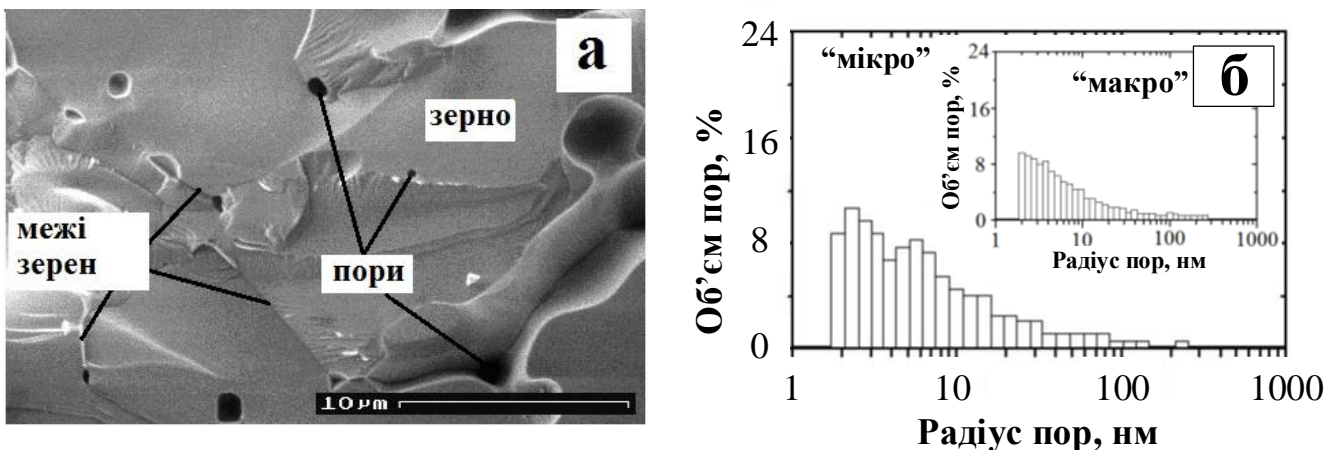


Рис. 12. Мікроструктура “мікро”-модифікованої кераміки $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ (а) та розподіл пор за розмірами для даної кераміки “макро” та “мікро” модифікацій (б).

Збільшення вмісту NiO від 1 % до 8 % відображається в зростанні швидкості захоплення позитронів дефектами κ_d від $0,48 \text{ нс}^{-1}$ до $0,62 \text{ нс}^{-1}$ (табл. 2) та фрагментації внутрішніх пустот (процес, що описується зниженням часу життя τ_2 та збільшенням інтенсивності I_2). Подальше зростання вмісту фази NiO в кераміці до 10 % та 12 % приводить до активації відповідних процесів монолітизації її структури та витіснення цієї фази з міжзеренних границь на поверхню кераміки. При цьому розмір пасток, де захоплюються позитрони, практично не змінюється (оскільки $\tau_2 = 0,37$ нс), а їх кількість закономірно зменшується, що свідчить про агломерацію пустот та формування комплексів кластерів дрібних вакансій (подібні закономірності також виявлені в CdI_2 при його модифікації BiI_3). Такі зміни в розподілі внутрішнього вільного простору зумовлені значною кількістю енергії, переданій кераміці в процесі її спікання. Суттєвих змін в параметрах τ_{av} та τ_b не спостерігається, однак зміна типу центрів захоплення позитронів в процесі монолітизації кераміки ілюструється зниженням величини τ_2/τ_b від 1,9 до 1,7 (табл. 2). Однак, у всіх випадках природа центрів захоплення позитронів дефектами є однією і тією ж, а розмір внутрішніх об’ємних пустот поблизу міжзеренних

границь кераміки, оцінений за різницею часів життя позитронів $\tau_2 - \tau_b$, відповідає моно- та бівакансіям.

Таблиця 2. Характеристики позитронної анігіляції для кераміки $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$

Вміст NiO	Параметри припасування				Параметри захоплення позитронів				
	τ_1 , нс	I_1 , в.о.	τ_2 , нс	I_2 , в.о.	$\tau_{av.}$, нс	τ_b , нс	κ_d , нс ⁻¹	$\tau_2 - \tau_b$, нс	τ_2/τ_b
1 %	0,19	0,82	0,38	0,18	0,23	0,21	0,48	0,17	1,8
8 %	0,17	0,79	0,36	0,21	0,21	0,19	0,62	0,17	1,9
10 %	0,20	0,86	0,37	0,14	0,22	0,21	0,34	0,16	1,7
12 %	0,21	0,84	0,37	0,16	0,23	0,22	0,33	0,15	1,7

Термостабільність кераміки $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ з різним вмістом NiO оцінена шляхом проведення деградаційних випробувань в умовах довготривалої ізотермічної витримки впродовж 500 год при температурі 170 °С.

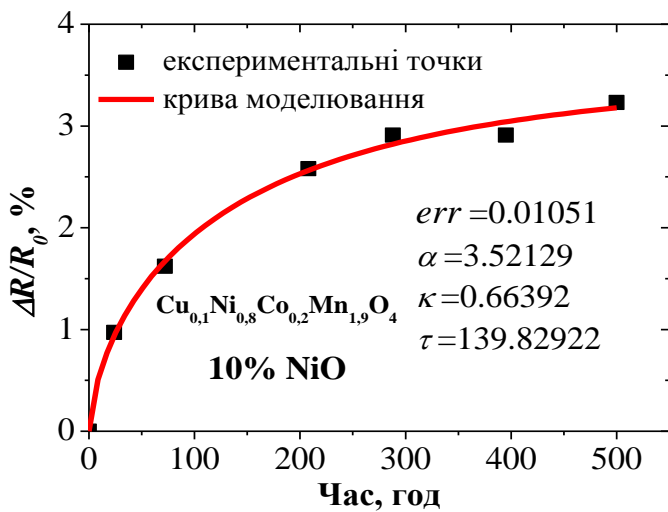


Рис. 13. Термоіндукований (170°C) дрейф електричного опору ($\Delta R/R_0$) в кераміці $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ з вмістом NiO 10 %.

стабілізації експлуатаційних параметрів кераміки внаслідок термоіндукованих впливів робить її придатною для сенсорних застосувань.

У шостому розділі представлено результати досліджень наноструктурування в технологічно-модифікованій волого-чутливій кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$.

Показано, що кераміка, спечена з $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та Al_2O_3 при $T_c = 1200-1400^\circ\text{C}$, містить незначну кількість додаткової фази MgO (~6%), нерівномірно розподілену в об'ємі кераміки та локалізовану, в основному, поблизу міжзеренних границь (рис. 14,а). Для модифікованої кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ властивий бімодальний розподіл пор за розмірами (рис. 14,б) із значною кількістю транспортних макропор (подібно як і в кераміці $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SrO}$), які забезпечують надходження вологи до дрібних нанопор. В кераміці, одержаній при 1300 °С, кількість комунікаційних пор є незначною (пік з радіусом r_2 відсутній). Такі зміни пов'язані із розростанням зерен, об'єднанням їх у агломерати та заліковування певної кількості пор кераміки при її модифікації за вищої T_c . Поряд з цим, інтенсивне розростання зерен сприяє збільшенню кількості макропор.

Процеси наноструктурування в модифікованій кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ вивчено методом ЧЖАП. Показано, що шляхом низько- та високо-статистичних вимірювань вдається розкласти позитронні анігіляційні спектри на три x^3 - та чотири x^4 -компоненти та оцінити розміри відкритих та закритих пор в кераміці (< 2 нм). Як і у випадку кераміки системи $\text{NiMn}_2\text{O}_4\text{-CuMn}_2\text{O}_4\text{-MnCo}_2\text{O}_4$, перша компонента ЧЖАП з часом життя $\tau_1 = 0,15\text{-}0,17$ нс відображає структурні особливості основної фази, друга компонента з $\tau_2 = 0,35\text{-}0,50$ нс відображає захоплення позитронів об'ємними дефектами та пастками, сформованими додатковими фазами поблизу міжзеренних границь. Третя та четверта компоненти позитронного анігіляційного спектру з часами життя τ_3 та τ_4 описують розпад атомів $o\text{-Ps}$ у внутрішніх нанопорах, в тому числі анігіляцію позитронію в нанопорах, наповнених водою, через процес "pick-off". Радіуси нанопор R_3 та R_4 , обчислені з використанням часів життя τ_3 та τ_4 для відомого випадку сферичної апроксимації (модель Тао-Ельдрупа), центруються поблизу $\sim 0,3$ нм та $\sim 1,3\text{-}1,5$ нм, відповідно. За інтенсивністю компонент (I_3 та I_4) можна оцінити кількість цих нанопор (рис. 14,б).

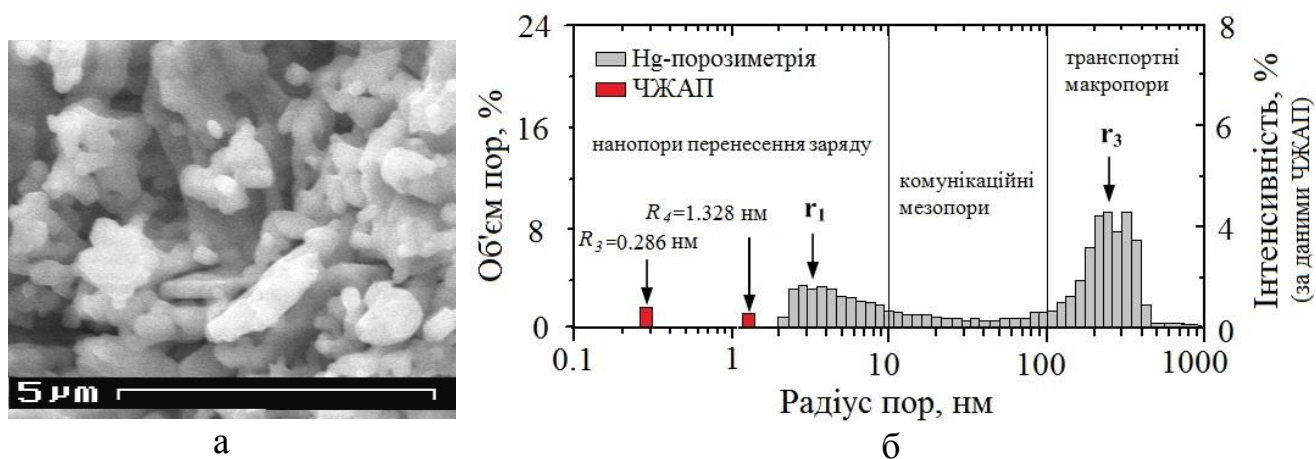


Рис. 14. Мікроструктура (а) та розподіл пор за розмірами (б) для модифікованої кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, одержаної при 1300°C .

Встановлено, що технологічна модифікація кераміки приводить до змін її внутрішнього вільного простору. Найбільшу кількість нанопор розміром $\sim 0,3$ нм та $\sim 1,5$ нм, де відбувається розпад атомів $o\text{-Ps}$, містить кераміка $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, одержана при 1200°C . Зміна поруватої структури завдяки зростанню зерен приводить до зменшення кількості пор та їх розмірів. Особливо чітко ця тенденція прослідковується для дрібних пор радіусом R_3 . Кількість пор радіусом R_4 зменшується від $1,46$ нм до $1,33$ нм з підвищенням T_c кераміки від 1200°C до 1300°C . Однак подальше зростання температури до 1400°C спричинило незначне збільшення розміру пор ($1,36$ нм), при цьому їх кількість залишилася сталою. Результати дослідження поруватої будови з використанням Hg-порозиметрії та обчислені за моделлю Тао-Ельдрупа для кераміки, одержаної при 1300°C , приведено на рис. 14,б.

Вивчення сорбційних процесів в модифікованій кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ також проводилося з використанням високо-статистичних досліджень ЧЖАП у підсушених (в вакуумі при 120°C впродовж 4 год) та зволжених (впродовж 8 год в дистильаторі при відносній вологості 100%) зразках. Спектри ЧЖАП аналізувалися

процедурою розділеного x4-розкладу (рис. 15). Встановлено, що адсорбована волога модифікує міжзеренні границі кераміки (фрагментація пустот), що відображається у зменшенні часу життя другої компоненти τ_2 та збільшенні її інтенсивності I_2 , а також швидкості захоплення позитронів κ_d . Аналіз третьої та четвертої компонент спектру ЧЖАП кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ вказує, що у її внутрішній структурі існують два типи нанопор, при зволоженні яких *o*-Ps анігілює за різними механізмами. Так, інтенсивність I_3 зростає у зволжених зразках кераміки через розпад атомів *o*-Ps у воді, тоді як I_4 спадає (табл. 3), що свідчить про зменшення об'єму нанопустот, де захоплюється *o*-Ps. Це зумовлено розташуванням адсорбованої води по периметру нанопори та анігіляцією *o*-Ps в об'ємі пори, незаповненому водою (рис. 16). Встановлено, що кераміка $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, одержана при 1300 °С, володіє високою десорбційною здатністю завдяки наноструктуруванню та розвиненій поруватій будові, тоді як в кераміці, спеченій при 1200 °С та 1400 °С частина адсорбованої вологи нереверсивно закупорює дрібні пори.

Таблиця 3. Параметри ЧЖАП для кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ($T_c = 1300$ °С) на різних етапах зволоження.

Кераміка	τ_2 , нс	I_2 , в.о.	τ_3 , нс	I_3 , в.о.	τ_4 , нс	I_4 , в.о.	κ_d , нс ⁻¹	R_3 , нм	R_4 , нм
початкова	0,414	0,16	2,426	0,008	68,74	0,014	0,66	0,325	1,818
зволожена	0,400	0,21	2,619	0,018	58,33	0,007	0,80	0,340	1,630
підсушена	0,421	0,15	2,448	0,007	68,17	0,014	0,63	0,327	1,807

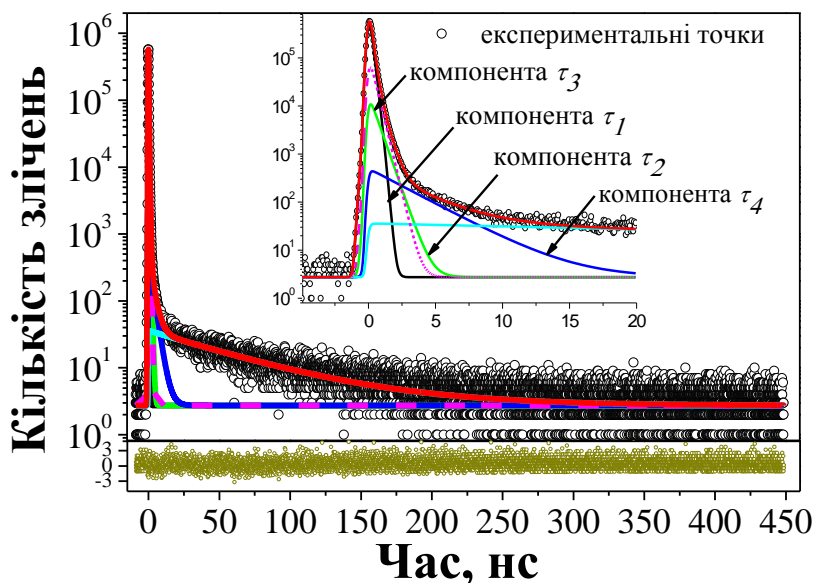


Рис. 15. Розділений x4-розклад нормалізованого спектру ЧЖАП для модифікованої кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, одержаної при 1400 °С.

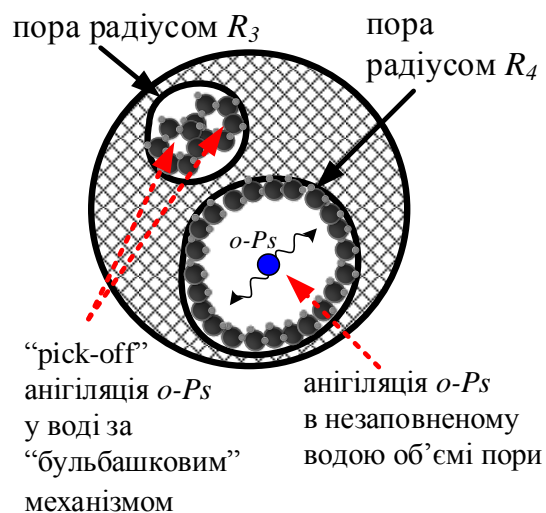


Рис. 16. Схематичне зображення каналів анігіляції *o*-Ps в зволоженій кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$.

З використанням взаємозв'язаного x3-x2 розкладу позитронних анігіляційних спектрів визначено закономірності наноструктурування внутрішнього вільного простору в кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, модифікованій хімічно- та фізично-сорбованою вологою. Показано, що фізично-сорбована волога заповнює нанопори даної кераміки. При цьому відбувається “pick-off” анігіляція *o*-Ps у воді за “бульбашковим” механізмом, про що свідчить величина часу життя $\tau_3 \approx 1,88$ нс. Хімічно-сорбована волога проникає до міжзерених границь та трансформує

параметри захоплення позитронів дефектами, тоді як фізично-сорбована волога локалізується в нанопорах і практично не модифікує міжзеренних границь. Хімічна адсорбція вологи в кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ супроводжується фрагментацією її внутрішніх пустот, а десорбція – їх агломерацією.

Вологочутливість модифікованої кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ визначається її розгалуженою поруватою будовою, яка сприяє ефективній фізичній та хімічній сорбції молекул води. Кераміка є чутливою на ділянці відносних вологостей $\sim 33-96\%$ (див. рис. 17) з мінімальним гістерезисом в циклах адсорбції-десорбції, що зумовлено оптимальним розподілом пор за розміром та їх кількістю. Втрата вологочутливості на ділянці низьких VB після деградаційних випробувань пов'язана з закупорюванням частини нанопор. Кераміка, одержана при 1300°C проявляє стабільність та відтворюваність характеристик після деградаційних випробувань, що робить її придатною для сенсорних застосувань, а також для створення

на її основі вологочутливих товстоплівкових структур.

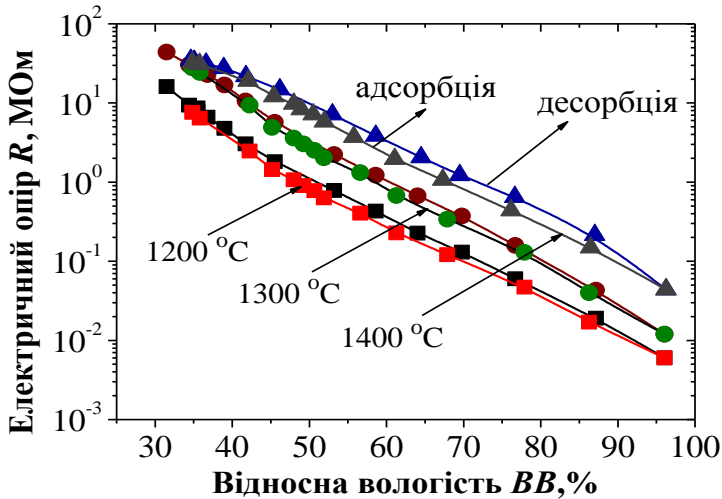


Рис. 17. Залежність електричного опору R від відносної вологості VB для модифікованої кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, одержаної за різних T_c .

Сьомий розділ присвячений дослідженню змін внутрішнього вільного простору в функціональних багатошарових товстоплівкових структурах, а також прикладним аспектам їх застосування. Проведено комплексні дослідження структурних та електрофізичних властивостей температурно-чутливих товстих плівок на основі кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ з p -типом провідності, $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ з p^+ -типом електричної провідності, волого-чутливої кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (i -тип), а також багатошарових товстоплівкових структур в різному геометричному виконанні ($p-p^+$, $p-p^+p$, p^+-i та $p-i-p^+$).

Методом РД аналізу встановлено, що товсті плівки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ є однофазними, тоді як товсті плівки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ містять незначну кількість (0,55 ваг. %) додаткової фази з параметром комірки $a = 4,1961 \text{ \AA}$, що може свідчити про утворення твердого розчину $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}$. Кількість додаткової фази MgO в товстих плівках на основі кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ становить 0,2 ваг. %. Відповідно до результатів топологічних досліджень, товщина температурно-чутливих p - та p^+ -шарів становить 43,75 мкм та 46,88 мкм, відповідно; товщина двошарової p^+-i товстоплівкової структури становить 139,06 мкм, структури p^+-p – 110,16 мкм, а інтегрованої товстоплівкової $p-i-p^+$ структури з провідним шаром Ag – 193,73 мкм (рис. 18,а). Мікроструктура одержаних товстих плівок є однорідною, про що свідчить рівномірний розподіл зерен та дрібних пор, які слугують каналами для надходження вологи до шару i -типу та забезпечують щільність шарів у випадку p - та p^+ багаторівневої структури завдяки дифузії хімічних елементів з приповерхневих ділянок (рис. 18,б).

Вивчено особливості наноструктурування внутрішнього вільного простору в товстоплівкових структурах, одержаних на основі кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$, методом ЧЖАП. Показано, що вільний простір, сформований хіміко-технологічною модифікацією об'ємних керамічних матеріалів, ефективно трансформується в товстоплівкові структури на їх основі, про що свідчить кореляція всіх параметрів захоплення позитронів нанооб'єктами пустоти, оціненими в рамках розділеного x^2 -розкладу анігіляційних спектрів, з відповідними значеннями для кераміки.

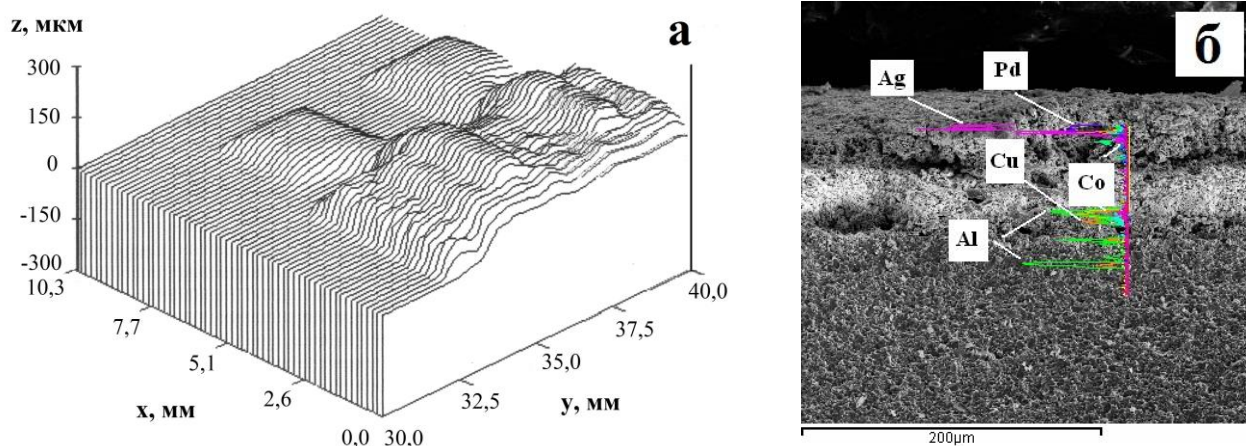


Рис. 18. Особливості топології (а) та мікроструктури (б) товстоплівкової p - i - p^+ структури.

Характеристики ЧЖАП для товстоплівкових структур в комбінації з вихідною керамікою різної конфігурації (через необхідність проведення досліджень на зразках товщиною не менше 1 мкм) подано в табл. 4.

Таблиця 4. Характеристики позитронної анігіляції для температурно-чутливих товстих плівок різної комбінації та кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$

Комбінація досліджуваних зразків	Параметри припасування				Параметри захоплення позитронів				
	τ_1 , нс	I_1 , в.о.	τ_2 , нс	I_2 , в.о.	τ_{av} , нс	τ_b , нс	K_d , нс ⁻¹	$\tau_2 - \tau_b$, ns	τ_2/τ_b
кераміка $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$	0,15	0,84	0,33	0,16	0,18	0,16	0,60	0,17	2,04
4-шарова товста плівка та кераміка	0,15	0,84	0,34	0,16	0,18	0,17	0,57	0,17	2,01
дві 3- і 4-шарові товсті плівки та кераміка	0,15	0,84	0,34	0,16	0,18	0,17	0,59	0,17	2,03

Час життя першої компоненти $\tau_1 = 0,15$ нс та інтенсивність $I_1 = 0,84$ є незмінними для всіх комбінацій, що свідчить про формування однієї і тієї ж основної фази як в об'ємній кераміці $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$, так і товстоплівковій структурі на її основі. Параметри другої компоненти також є стабільними. Незначні відхилення в швидкості захоплення позитронів K_d можуть свідчити про можливе формування додаткових дефектних центрів в товстих плівках через залишки скла та органіки на міжзеренних границях та ймовірну агломерацію пустот. Однак у випадку об'ємної кераміки та товстоплівкових структур формується один і той самий центр захоплення позитронів. Характерний розмір пустот в товстих плівках, де захоплюються позитрони, відповідає моно- та бівакансіям, як і у випадку

об'ємної кераміки. Отже, наноструктурування кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ при модифікації в товсті плівки не змінює суттєво її пористу будову, що дозволяє одержувати ці матеріали у формі компактних структур для аналогічних застосувань.

Встановлено, що температурно-чутливі одно- та мультишарові товстоплівкові p - p^+ та p - p^+ - p структури володіють характерною лінійною залежністю електричного опору на ділянці температур від 298 К до 368 К в напівлогарифмічному масштабі (див. рис. 19,а). Температурна постійна B зростає із збільшенням кількості шарів товстих плівок, сприяючи покращенню їх температурної чутливості.

Товстоплівкові та об'ємні сенсорні елементи на основі модифікованої кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, одержані при 1300 °С, характеризуються лінійною залежністю електричного опору R від BB на всій досліджуваній ділянці. Для керамічного матеріалу властивий гістерезис характеристики в адсорбційно-десорбційних циклах, тоді як у товстих плівках на її основі реверсивна складові відсутня (рис. 19,б). Цьому сприяла оптимальна організація внутрішнього відкритого вільного простору та кількість комунікаційних нанопор.

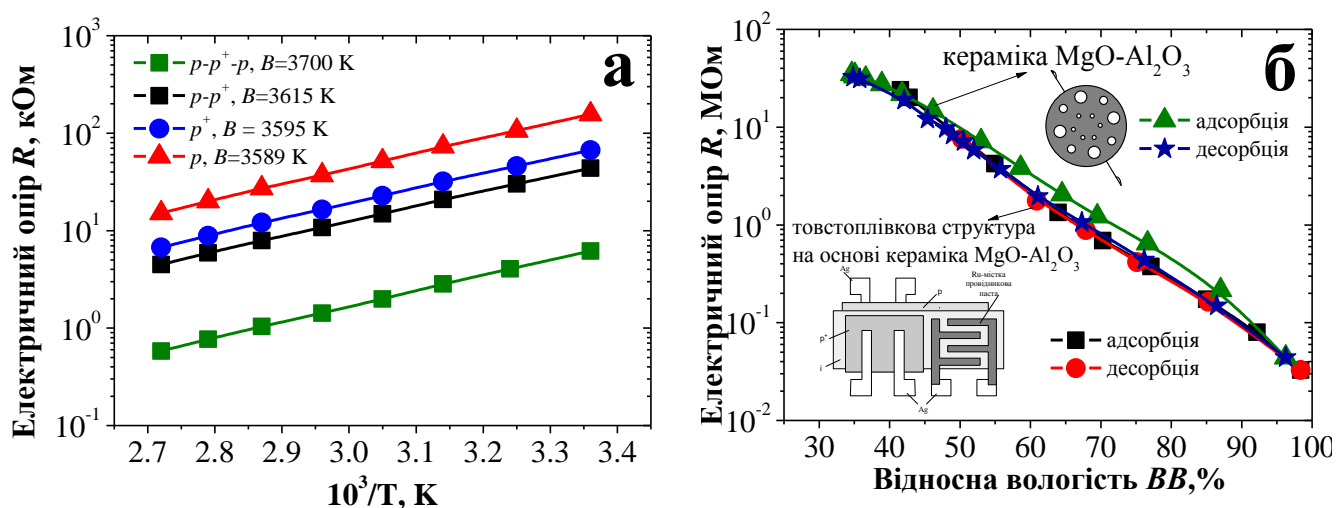


Рис. 19. Експлуатаційні властивості температурно-чутливих товстих плівок p -, p^+ -типів, мультишарових товстоплівкових p - p^+ та p - p^+ - p структур (а), а також волого-чутливої кераміки та товстих плівок на її основі (б).

Показано, що в умовах довготривалої витримки при 170 °С в температурно-чутливих товстих плівках $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ та $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ відбувається плавне зменшення електричного опору (рис. 20). Встановлено, що кінетика їх деградації описується стисненою експоненціально-степенною релаксаційною функцією (рис. 21), оскільки в процесі деградаційного тесту активуються, щонайменше, два взаємозв'язані процеси різної природи – вигорання залишків органічної зв'язки між зернами шпінелі з одночасним проникненням у простір матеріалу контакту (Ag). Для товстоплівкових p^+ - p структур характерні власні деградаційні процеси, які проявляються у збільшенні електричного опору в процесі деградаційного тесту, а кінетика їх термоіндукованого старіння адекватно описується розширеною експоненціально-степенною функцією. Збільшення кількості шарів різного типу електропровідності у вигляді p - p^+ - p структур сприяє одержанню стабільних товстоплівкових матеріалів, дрейф електричного опору $\Delta R/R_0$ яких не перевищує 2 % (рис. 20).

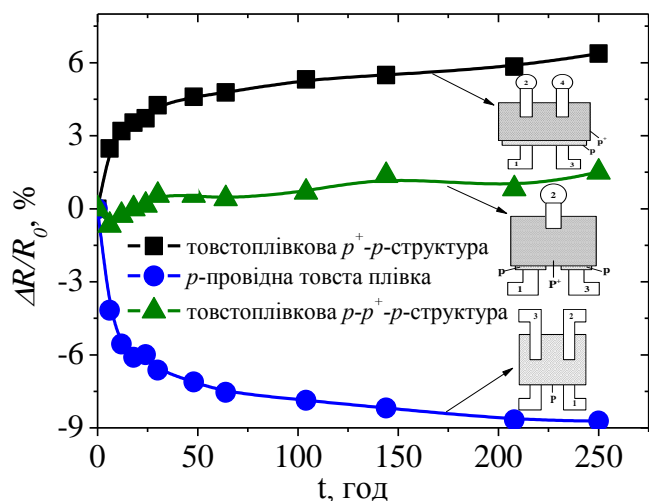


Рис. 20. Кінетичні характеристики термодеградації (170 °С) товстих плівок та структур на їх основі.

З використанням температурно- та волого-чутливих елементів на основі досліджуваної наноструктурованої об'ємної кераміки та інтегрованих товстопліткових структур спроектовано інтелектуальну мікропроцесорну кіберфізичну систему на базі перепрограмованої системи на кристалі PSoC Cypress для незалежних та одночасних вимірювань вологості та температури навколишнього середовища. Запропоновано підходи до розв'язання імплементації та інтеграції розроблених сенсорів із засобами обчислювальної техніки, забезпечення високої чутливості, вибірковості та надійності інтелектуальних систем, а також передачі сигналу від сенсорів на значні відстані. Розроблена система дозволяє одержувати опрацьовувати, аналізувати та накопичувати дані про кліматичний стан середовища, прогнозувати його зміни.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ

Сукупність одержаних результатів вирішує важливу науково-прикладну проблему – встановлення механізмів наноструктурування внутрішнього вільного простору в функціональних скло-керамічних матеріалах електронної техніки для приладних застосувань, які охоплюють повну ієрархію організації складових компонентів: від топологічної сітки ковалентно-насичених зв'язків в *стеклах* (халькогенідні системи типу Ge-Ga-Se/S) до частково порушеної сітковості з можливими включеннями в *скло-кераміці* (халькогалогенідні сплави Ge-Ga-S-CsCl) та топології зерен-кристалітів, пор і міжзеренних границь в *об'ємній кераміці* та *товстих плівках* на її основі (в оксидних системах $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ та $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$). В роботі проведено комплексне, систематичне та послідовне дослідження атомно-пустотних видозмін та процесів їх наноструктурування в скло-керамічних об'єктах з використанням традиційних та альтернативних експериментальних методів.

Найважливіші наукові результати роботи:

1. Вперше техніку позитронної анігіляційної спектроскопії використано для дослідження механізмів наноструктурування внутрішнього вільного простору в скло-керамічних матеріалах електронної техніки. Встановлено, що процеси

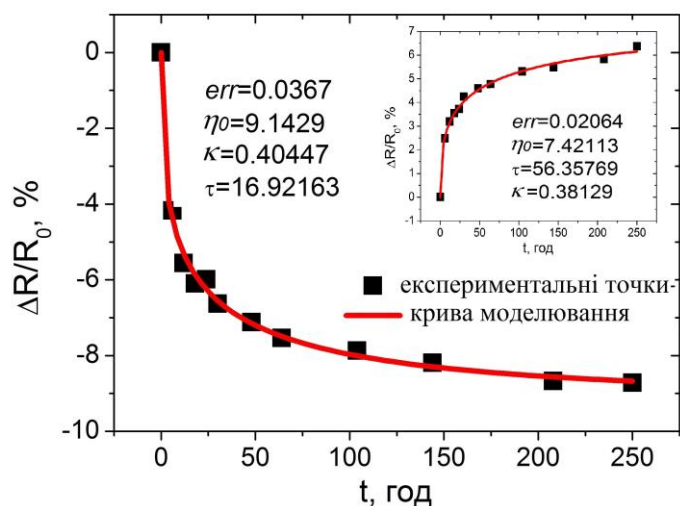


Рис. 21. Спадаюча та наростаюча кінетика термоіндукованого дрейфу електричного опору ($\Delta R/R_0$) в товстих плівках.

наноструктурування адекватно описуються в рамках розділеного x_4 -, x_3 - та x_2 -розкладу позитронних анігіляційних спектрів, які включають канали захоплення позитронів та позитронію. Запропоновано алгоритм взаємозв'язаного x_3 - x_2 -розкладу анігіляційних спектрів, який відображає заміщення позитронієвих пасток позитронними внаслідок модифікації пустотної будови цих матеріалів.

2. З використанням розділеного x_3 - та x_2 -розкладу позитронних анігіляційних спектрів вивчено процеси “холодної” кристалізації стекел $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, спричинені низькотемпературним термічним відпалом при $380\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 10, 25, 50, 80 та 100 год. Показано, що наноструктурування в даних матеріалах супроводжуються нуклеацією кристалітів та агломерацією внутрішніх пустот на початкових етапах відпалу (при 10, 25 год) з їх наступною фрагментацією при одночасному формуванні нанокристалітів GeGa_4Se , Ga_2Se_3 та GeSe_2 на завершальній стадії (при 50, 80 та 100 год). При зростанні тривалості відпалу (25-80 год) активуються процеси поверхневої кристалізації GeSe_2 у формі голкоподібних кристалітів завдовжки 1-2,5 мкм.

Процеси наноструктурування при “холодної” кристалізації модифікують оптичні властивості стекел $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$, що проявляється в довгохвильовому зсуві їх краю фундаментального оптичного поглинання без суттєвих змін ІЧ прозорості. Показано, що опромінення γ -квантами (поглинуті дози до 0,8 МГр) не впливає на оптичні властивості наноструктурованих стекел, що робить їх придатними для створення радіаційно-стійких функціональних середовищ ІЧ фотоніки.

3. Досліджено композиційні ефекти модифікації вільного простору в стеклах псевдобінарного розрізу $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$. Встановлено, що основну роль у формуванні внутрішніх пустот цих стекел відіграє підсистема Ga, тоді як зміна щільності матеріалу визначається підсистемою Ge. Виявлено аномальну тенденцію кореляції S - W параметрів форми анігіляційної лінії в Допплерівському розширенні, при якій ущільнення структури стекел супроводжується зростанням швидкості захоплення позитронів нанопустотами. Визначено оптимальний склад стекел ($80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$) з розвинутою пустотною будовою для подальшої модифікації галогенідами.

4. Показано, що наноструктурування вільного простору в халькогалогенідних стеклах $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ при додаванні оптимальної кількості CsCl ($0 \leq x \leq 10$) приводить до ущільнення їх структури та агломерації внутрішніх пустот, що проявляється у зниженні швидкості і фракції захоплення позитронів в рамках розділеного x_3 - та x_2 -розкладу анігіляційних спектрів та збільшення розмірів позитронних пасток. Встановлено, що зростання вмісту CsCl в склуватій матриці відповідає нормальній тенденції в кореляції S - W параметрів анігіляційної лінії, при якій ущільнення структури стекел пригнічує захоплення позитронів.

При використанні алгоритму взаємозв'язаного x_3 - x_2 -розкладу позитронних анігіляційних спектрів ідентифіковано механізми наноструктурування стекел $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$ під дією вологи та в умовах їх суцільної кристалізації, що відображається у зменшенні об'єму пустот.

Показано, що збільшення вмісту CsCl в скло-кераміці $80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ приводить до короткохвильового зсуву краю фундаментального оптичного поглинання, що розширює можливості її активації рідкоземельними йонами з метою створення лазерних джерел в ІЧ діапазоні спектру.

5. З використанням розділеного x_2 -розкладу позитронних анігіляційних спектрів вивчено зміни внутрішнього вільного простору в модифікованій температурно-чутливій кераміці $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$, спричинені процесами монолітизації її структури. Показано, що інтенсивність другої компоненти спектру I_2 корелює з вмістом виділеної на міжзеренних границях фази NiO, яка створює додаткові пастки для захоплення позитронів. Встановлено, що при вмісті NiO до 8 % домінує фрагментація об'ємних пустот поблизу міжзеренних границь, тоді як збільшення вмісту NiO до 12 % та його витіснення на поверхню, супроводжується агломерацією внутрішніх пустот. Показано, що оптимальне наноструктурування внутрішнього вільного простору при монолітизації кераміки приводить до стабілізації її експлуатаційних властивостей впродовж тривалої витримки при 170 °C та збільшенням значення температурної постійної на 200-300 К.

6. Встановлено, що технологічна “мікро” та “макро” модифікація кераміки $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ суттєво не змінює її внутрішньо вільного простору, про що свідчать параметри, одержані в рамках розділеного x_3 -розкладу позитронних анігіляційних спектрів. Виявлено, що основними пастками для захоплення позитронів в таких матеріалах є октаедричні та тетраедричні катіонні вакансії з радіусами $R_{tetra} = 0,64 \text{ \AA}$ та $R_{octa} = 0,69 \text{ \AA}$. Показано, що захоплення позитронів агломератами пустот поблизу міжзеренних границь адекватно описується другою складовою анігіляційного спектру з часом життя $\sim 0,4$ нс, тоді як час життя третьої компоненти відображає анігіляцію орто-позитронію в нанопорах радіусом $\sim 0,27$ нм.

7. На прикладі модифікованої волого-чутливої кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ одержала подальший розвиток феноменологічну модель для опису процесів наноструктурування внутрішнього вільного простору в керамічних матеріалах з розвиненою поруватою структурою з використанням розділеного x_4 -розкладу позитронних анігіляційних спектрів. Встановлено, що третя компонента анігіляційного спектру описує анігіляцію орто-позитронію в нанопорах кераміки розміром $\sim 0,3$ нм та у воді, адсорбованій нанопорами, за “бульбашковим” механізмом. Виявлено, що адсорбція вологи нанопорами радіусом $\sim 1,7-1,8$ нм (відображає четверта компонента спектру) супроводжується зменшенням їх об'єму через формування шару води на внутрішній поверхні пори (анігіляція орто-позитронію відбувається в незаповненому водою об'ємі пори). Встановлено, що інтенсивність четвертої компоненти позитронних анігіляційних спектрів після адсорбції керамікою вологи не падає до нуля, що свідчить про частковий розпад атомів орто-позитронію в закритих нанопорах, сформованих внаслідок фазового розшарування матеріалу на початкових етапах спікання кераміки.

8. Визначено закономірності наноструктурування внутрішнього вільного простору на міжзеренних границях кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, модифікованої хімічно- та фізично-сорбованою вологою при використанні взаємозв'язаного x_3 - x_2 -розкладу позитронних анігіляційних спектрів. Встановлено, що хімічно-сорбована волога модифікує параметри захоплення позитронів на міжзеренних границях, що супроводжується фрагментацією пустот при адсорбції вологи та їх агломерацію при десорбції, тоді як фізично-сорбована вода не модифікує міжзеренних границь. Показано, що оптимальне наноструктурування модифікованої кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ сприяє ефективним адсорбційно-десорбційним процесам в її нанопорах, що

забезпечує вологочутливість на ділянці 33-96 % та мінімальний гістерезис характеристик, який вдається усунути при одержанні кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ в товстоплівковому виконанні.

9. В рамках розділеного x_2 -розкладу анігіляційних спектрів показано, що в товстоплівкових структурах на основі кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ параметри захоплення позитронів внутрішніми об'ємними пастками корелюють з відповідними значеннями для вихідної кераміки. Виявлено, що наноструктурування даної кераміки при модифікації в товстоплівковій структурі не змінює її пустотну будову, що свідчить про можливість одержання цих об'ємних матеріалів у формі компактних структур для аналогічних приладних застосувань.

10. Встановлено, що оптимальне наноструктурування внутрішнього вільного простору в температурно-чутливих товстоплівкових структурах на основі кераміки в оксидних системах $(\text{Cu,Ni,Co,Mn})_3\text{O}_4$ приводить до стабілізації їх експлуатаційних властивостей після додаткової витримки при 170°C . Продемонстровано, що тришарові товстоплівкові структури є стабільними в часі, дрейф електроопору не перевищує 2 %, що робить їх привабливими (в комбінації з вологочутливими шарами) для приладних застосувань, зокрема, як мультифункціональних активних елементів сенсорів в інтелектуальних мікропроцесорних системах для моніторингу кліматичних параметрів середовища та компонентів з наперед визначеними функціональними властивостями в складових кібер-фізичних систем.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ У ПРАЦЯХ:

1. **Klym, H.**, Ingram, A., Shpotyuk, O., Calvez, L., Petracovschi, E., Kulyk, B., Serkiz, R., & Szatanik, R. (2015). "Cold" crystallization in nanostructured $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ glass. *Nanoscale Research Letters*. 10:49, 1-8. doi:10.1186/s11671-015-0775-9.
2. **Klym, H.**, Ingram, A., Shpotyuk, O., Szatanik, R., Petracovschi, E., Calvez, L., & Lin, C. (2015). Positron annihilation in IR transmitting $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ glasses. *Solid State Phenomena*. 230, 221-227. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.230.221.
3. **Klym, H.**, Ingram, A., Shpotyuk, O., & Szatanik, R. (2015). Free-volume study in $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ chalcogenide glasses using positron annihilation technique. *Physics Procedia*. 76, 145-148. doi:10.1016/j.phpro.2015.10.026.
4. **Klym, H.**, Hadzaman, I., & Shpotyuk O. (2015). Influence of sintering temperature on pore structure and electrical properties of technologically modified $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ceramics. *Materials Science-Medziagotyra*. 21(1), 92-95. doi:10.5755 /j01.ms.21.1.5189.
5. Shpotyuk, O., Balitska, V., Brunner, M., Hadzaman, I., & **Klym, H.** (2015). Thermally-induced electronic relaxation in structurally-modified $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ spinel ceramics. *Physica B: Condensed Matter*. 459, 116-121. doi:10.1016/j.physb.2014.11.023.
6. Shpotyuk, O., Filipecki, J., Ingram, A., Golovchak, R., Vakiv, M., **Klym, H.**, Balitska, V., Shpotyuk, M., & Kozdras, A. (2015). Positronics of subnanometer atomistic imperfections as high-informative characterization tool in nanomaterials science. *Nanoscale Research Letters*. 10:77, 1-5. doi:10.1186/s11671-015-0764-z.

7. **Klym, H.**, Ingram, A., Hadzaman, I., & Shpotyuk, O. (2014). Evolution of porous structure and free-volume entities in magnesium aluminate spinel ceramics. *Ceramics International*. 40, 8561–8567. doi:10.1016/j.ceramint.2014.01.070.
8. **Klym, H.**, Hadzaman, I., Shpotyuk, O., & Brunner, M. (2014). Integrated thick-film nanostructures based on spinel ceramics. *Nanoscale Research Letters*. 9:149, 1-6. doi:10.1186/1556-276X-9-149.
9. **Klym, H.**, Balitska, V., Shpotyuk, O., & Hadzaman, I. (2014). Degradation transformation in spinel-type functional thick-film ceramic materials. *Microelectronics Reliability*. 54(12), 2843-2848. doi:10.1016/j.microrel.2014.07.137.
10. **Klym, H.**, Hadzaman, I., Ingram, A., & Shpotyuk, O. (2014). Multilayer thick-film structures based on spinel ceramics. *Canadian Journal of Physics*. 92(7/8), 822–826. doi:10.1139/cjp-2013-0597.
11. Shpotyuk, O., Calvez, L., Petracovschi, E., **Klym, H.**, Ingram, A., & Demchenko, P. (2014). Thermally-induced crystallization behaviour of 80GeSe₂–20Ga₂Se₃ glass as probed by combined X-ray diffraction and PAL spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*. 582, 323–327. doi:10.1016/j.jallcom.2013.07.127.
12. Hadzaman, I., **Klym, H.**, & Shpotyuk, O. (2014). Nanostructured oxyspinel multilayers for novel high-efficient conversion and control. *International Journal of Nanotechnology*. 11(9/10/11), 843-853. doi:10.1504/IJNT.2014.063793.
13. Karbovnyk, I., Bolesta, I., Rovetskii, I., Velgosh, S., & **Klym, H.** (2014). Studies of CdI₂-Bi₃ microstructures with optical methods, atomic force microscopy and positron annihilation spectroscopy. *Material Science-Poland*. 32(3), 391-395. doi:10.2478/s13536-014-0215-z.
14. **Klym, H.**, Hadzaman, I., Shpotyuk, O., Fu, Q., Luo, W., & Deng, J. (2013). Integrated thick-film p-i-p⁺ structures based on spinel ceramics. *Solid State Phenomena*. 200, 156-161. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.200.156.
15. Bondarchuk, A., Shpotyuk, O., Glot, A., & **Klym, H.** (2012). Current saturation in In₂O₃-SrO ceramics: a role of oxidizing atmosphere. *Revista Mexicana de Fisica*. 58, 313-316. http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57023376005.
16. **Klym, H.**, Ingram, A., Shpotyuk, O., Filipecki, J., & Hadzaman, I. (2011). Structural studies of spinel manganite ceramics with positron annihilation lifetime spectroscopy. *Journal of Physics: Conf. Ser.* 289, 012010-1-5. doi:10.1088/1742-6596/289/1/012010.
17. Shpotyuk, O., Balitska, V., Hadzaman, I., & **Klym, H.** (2011). Sintering-modified mixed Ni-Co-Cu oxymanganospinel for NTC electroceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 509, 447-450. doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.054.
18. **Klym, H.**, Ingram, A., Shpotyuk, O., Filipecki, J., & Hadzaman, I. (2010). Extended defects in insulating MgAl₂O₄ ceramic materials studied by PALS methods. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 15, 012044-1-5. doi:10.1088/1757-899X/15/1/012044.
19. Hadzaman, I., **Klym, H.**, Shpotyuk, O., & Brunner, M. (2010). Temperature sensitive spinel-type ceramics in thick-film multilayer performance for environment sensors. *Acta Physica Polonica A*. 117(1), 234-237. doi:10.12693/APhysPolA.117.234.
20. **Klym, H.**, Shpotyuk, O., Karbovnyk, I., & Kochan, R. (2015). Multi-state PAL models for inner free-volume study of sensor ceramics for solid- state electronics. *Electronics and Information Technologies*. 5, 95-101.

21. **Klym, H.,** Ingram, A., & Kochan, R. (2014). Methodological approach and treatment algorithms for PAL data of nanomaterials using computer-based systems. *Radioelectronic and Computer Systems*. 6(70), 125-129.
22. **Клим, Г.І.,** Шпотюк, О.Й., & Кулик, Б.Я. (2014). Термоіндуковані кристалізаційні процеси в халькогенідних стеклах Ge-Ga-Se. *Вісник національного університету "Львівська Політехніка". Електроніка*. 798, 41-46.
23. **Клим, Г.І.** (2013). Комп'ютерна система для дослідження нанопустот в матеріалах методом анігіляційної спектроскопії. *Міжвузівський збірник Комп'ютерно-інтегровані технології: освіта, наука, виробництво*. 11, 40-45.
24. **Клим, Г.І.,** Балицька, В.О., Гадзаман, І.В., & Шпотюк, О.Й. (2012). Деградаційні процеси в температурно-чутливих товстоплівкових структурах. *Вісник національного університету "Львівська Політехніка". Електроніка*. 734, 3-8.
25. **Klym, H.** (2011). Nanoporous study of humidity-sensitive MgAl₂O₄ ceramics with positron annihilation lifetime spectroscopy. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 14(1), 109-113.
26. **Клим, Г.І.,** Гадзаман, І.В., & Шпотюк, О.Й. (2011). Наноструктуровані температурно-вологочутливі сенсорні структури на основі шпінельної кераміки. *Вісник національного університету "Львівська Політехніка". Електроніка*. 708, 77-83.
27. **Клим, Г.І.** (2011). Інтелектуальна система моніторингу довкілля з використанням плівкових сенсорів. *Міжвузівський збірник "Комп'ютерно-інтегровані технології: освіта, наука, виробництво"*. 5, 120-125.
28. **Клим, Г.І.,** & Варава, А.С. (2011). Система контролю температури та вологості на базі PSoC з використанням наноструктурованих давачів. *Вісник національного університету «Львівська Політехніка». Комп'ютерні системи та мережі*. 717, 53-58.
29. **Клим, Г.І.** (2010). Ефекти монолітизації структури термочутливої кераміки Cu_{0.1}Ni_{0.8}Co_{0.2}Mn_{1.9}O₄. *Вісник національного університету "Львівська Політехніка". Електроніка*. 681, 10-14.
30. **Klym, H.,** Ingram, A., Shpotyuk, O., & Hadzaman, I. (2009). Water-sorption effects in nanoporous MgAl₂O₄ ceramics for humidity sensors. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 12(1), 31-34.
31. **Klym, H.,** Hadzaman, I., Shpotyuk, O., Brunner, M., & Balitska, V. (2009). Multifunctional spinel-type ceramics for environment sensors. *Visnyk Lviv Univ.: Ser. Physics*. 43, 185-191.
32. **Klym, H.,** Ingram, A., Shpotyuk, O., & Calvez, L. (2015). Structural analysis of Ge-Ga-Se/S-CsCl glasses and glass-ceramics for application in chalcogenide and chalcohalide photonics. *Chapter in Book "Nano-Structures for Optics and Photonics". NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. – Germany: Springer*. 513-514. [doi:10.1007/978-94-017-9133-5_49](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9133-5_49).
33. **Klym, H.,** & Karbovnyk, I. (2013). Nanostructured spinel ceramic materials in thick-film performance for sensor device applications. *Chapter in Book "Nano-Optics for Enhancing Light-Matter Interactions on a Molecular Scale". NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. – Germany: Springer*. 413-414. [doi:10.1007/978-94-007-5313-6_38](https://doi.org/10.1007/978-94-007-5313-6_38).

34. **Klym, H.** (2011). Characterization of nanoporous ceramic materials using combined XRD, XPS and PAL spectroscopy. *Chapter in Book "Biophotonics: Spectroscopy, Imaging, Sensing, and Manipulation"*. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. – Germany: Springer. 397.
[doi:10.1007/978-90-481-9977-8_35](https://doi.org/10.1007/978-90-481-9977-8_35).
35. **Klym, H., Kochan, R., & Karbovnyk, I.** (2015). Nanostructured sensors in application to computer-based systems and electronics. *Proceedings of the 35th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kyiv, Ukraine, April 21-24*, 214-217. [doi:10.1109/ELNANO.2015.7146875](https://doi.org/10.1109/ELNANO.2015.7146875).
36. **Klym, H., Hadzaman, I., & Yurchak, I.** (2014). Design and properties of nanostructured thick-film structures for sensor microelectronics. *Proceedings of the 21st International Conference "MIXED Design of Integrated Circuits and Systems" (MIXDES 2014), Lublin, Poland, June 19-21*, 363-366.
[doi:10.1109/MIXDES.2014.6872219](https://doi.org/10.1109/MIXDES.2014.6872219).
37. **Klym, H., Ingram, A., Shpotyuk, O., Petracovschi, E., & Calvez, L.** (2014). Positronics of IR transmitting chalcogenide glass-ceramics. *Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2014), Lviv, Ukraine May 26-30*, 176-177.
[doi: 10.1109/OMEE.2014.6912398](https://doi.org/10.1109/OMEE.2014.6912398).
38. **Ingram A., Klym, H., Shpotyuk, O., & Hadzaman, I.** (2014). O-Ps-related modes for study of free-volume entities in nanostructured MgAl_2O_4 ceramics. *Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2014), Lviv, Ukraine, May 26-30*, 93-94.
[doi: 10.1109/OMEE.2014.6912355](https://doi.org/10.1109/OMEE.2014.6912355).
39. **Klym, H., Ingram, A., & Shpotyuk O.** (2014). Crystallization processes in Ge-Ga-Se glasses studied with positron annihilation technique. *Proceedings of the 29th International Conference on Microelectronics (MIEL 2014), Belgrade, Serbia, 10-13 May*, 277-278. [doi:10.1109/MIEL.2014.6842141](https://doi.org/10.1109/MIEL.2014.6842141).
40. **Klym, H.I., Ingram, A., Hadzaman, I.V., & Shpotyuk, O.I.** (2013). Free-volume entities in thick-film nanostructures studied with PAL spectroscopy. *Proceedings of the 12th International Conference on Laser and Fiber-Optical Networks Modeling (LFNM' 2013), Sudak, Ukraine, 11-13 September*, 77-78. [doi:10.1109/LFNM.2013.6644841](https://doi.org/10.1109/LFNM.2013.6644841).
41. **Ingram, A., Klym, H.I., & Shpotyuk, O.I.** (2013). Ge-Ga-S/Se glasses studied with PALS technique in application to chalcogenide photonics. *Proceedings of the 6th International Conference on Advanced Optoelectronics and Laser (CAOL'2013), Sudak, Ukraine, 9-13 September*, 386-387. [doi:10.1109/CAOL.2013.6657647](https://doi.org/10.1109/CAOL.2013.6657647).
42. **Hadzaman, I., Klym, H., Shpotyuk, O., Brunner, M., & Balitska, V.** (2012). Sintering-modified oxymanganospinel ceramics for NTC thermistor application. *Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2012), Lviv, Ukraine 3-7 September*, 53-54. [doi:10.1109/OMEE.2012.6464846](https://doi.org/10.1109/OMEE.2012.6464846).
43. **Klym, H., Ingram, A., Shpotyuk, O., & Hadzaman, I.** (2012). Water-sorption processes in nanostructured ceramics for sensor electronics studied with positron annihilation instruments. *Proceedings of the 28th International Conference on Microelectronics (MIEL 2012), Nis, Serbia, 13-16 May*, 155-158. [doi:10.1109/MIEL.2012.6222821](https://doi.org/10.1109/MIEL.2012.6222821).

44. **Klym, H.**, & Katerynychuk, I. (2012). High-reliable temperature systems for sensor electronics. *Proceedings of the XIth International Conference dedicated to the 60th anniversary of the radio department at the Lviv Polytechnic National University "Modern problem of radio engineering, telecommunications and computer science" (TCSET'2012), Lviv-Slavske, Ukraine, 21-24 February*, 490.
45. **Klym, H.** (2012). On the mathematical approaches to multi-state PAL models for porous solids. *Proceedings of the XIth International conference dedicated to the 60th anniversary of the radio department at the Lviv Polytechnic National University "Modern problem of radio engineering, telecommunications, and computer science" (TCSET'2012), Lviv-Slavske, Ukraine, 21-24 February*, 512-513.
46. **Klym, H.I.**, Hadzaman, I.V., & Shpotyuk, O.I. (2011). Sensor device structures based on thick-film ceramic materials. *Proceedings of the 11th International Conference on Laser and Fiber-Optical Networks Modeling (LFNM'2011), Kharkov, Ukraine, 5-8 September*, 196-197. doi:10.1109/LFNM.2011.6145025.
47. **Klym, H.**, Hadzaman, I., Shpotyuk, O. (2010). Novel temperature/humidity-sensitive multilayer thick-film structures for integrated sensors application. *Proceedings of the 10th International Conference on Laser and fiber-optical networks modelling (LFNM'2010), Sevastopol, Ukraine, 12-14 September*, 152-154. doi: 10.1109/LFNM.2010.5624217.
48. **Klym, H.**, Ingram, A., Shpotyuk, O., & Filipecki, J. (2010). PALS as characterization tool in application to humidity-sensitive electroceramics. *Proceedings of the 27th International Conference on Microelectronics (MIEL 2010), Nis, Serbia, 16-19 May*, 239-242. doi:10.1109/MIEL.2010.5490492.
49. Shpotyuk, O., Hadzaman, I., **Klym, H.**, & Brunner, M. (2010). T/RH-sensitive thick-film structures for ecological control and environment monitoring. *Proceedings of the 27th International Conference on Microelectronics, (MIEL 2010), Nis, Serbia, 16-19 May*, 235-238. doi:10.1109/MIEL.2010.5490491.
50. **Klym, H.**, & Kochan, R. (2010). Modelling of o-Ps "pick-off" annihilation process in nanoporous ceramics for sensor electronics. *Proceedings of the Xth International Conference "Modern problems of radio engineering, telecommunications and computer science" (TCSET'2010), Lviv-Slavske, Ukraine 23-27 February*, 339.
51. **Klym, H.**, Shpotyuk, O., & Ingram, A. (2015). Evolution of free-volume nanoobjects in functional glass-ceramics media. *Abstracts of the International meeting clusters and nanostructured materials (CNM-4), Uzhhorod, Ukraine, 12-16 October*, 87.
52. **Klym, H.**, Ingram, A., Shpotyuk, O., & Popov, A.I. (2015). Positron trapping defects in free-volume study of Ge-Ga-Se/S-CsCl glasses. *Abstracts of the 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), Tartu, Estonia, 20-25 September*, We-P-9.
53. **Klym, H.**, Ingram, A., Hadzaman, I., Shpotyuk, O., & Karbovnyk, I. (2015). Positronium characterization of nanopores in technologically modified MgO-Al₂O₃ ceramics. *Proceedings of the 5th International Conference "Nanomaterials: applications and properties" (NAP-2015), Lviv, Ukraine, 16-23 September*, 4(1), 01MAN04-1-3.
54. **Klym, H.**, Ingram, A., Shpotyuk, O., & Hadzaman, I. (2015). Nanopores evolution in MgO-Al₂O₃ ceramics testified by o-Ps-related PAL components. *Abstracts of the*

- International conference “Nanotechnology and Nanomaterials – 2015” (NANO-2015), Lviv, Ukraine, 26-29 August, 96.*
55. **Klym, H.**, Ingram, A., Shpotyuk, O., & Karbovnyk, I. (2015). Characterization of Ge-Ga-Se glasses using optical and positron annihilation technique. *Abstracts of the 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (ICOM 2015), Budva, Montenegro, August 31 - September 4*, 126.
 56. **Klym, H.**, Ingram, A., Shpotyuk, O., & Karbovnyk, I. (2015). Influence of ceramization process on the optical properties and nanoscale free-volume transformation of Ge-Ga-S(Se) glasses. *Abstracts of the Fifth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, Gdańsk, Poland, 19-24 July*, 131.
 57. **Klym, H.**, Ingram, A., & Shpotyuk, O. (2015). Nanostructured free-volume effects in GeS₂-Ga₂S₃-CsCl chalcogenide glasses studied with positron-positronium trapping algorithm. *Abstracts of the 7th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides (ANC-7), Cluj-Napoca, Romania, 5-10 July*, 32.
 58. **Клим, Г.І.** (2015). Наноструктуровані мульти-функціональні сенсорні елементи як складові кібер-фізичних систем. Матеріали Першого наукового семінару «Кібер-фізичні системи: досягнення та виклики», Львів, Україна, 25-26 червня, 56-60.
 59. **Klym, H.**, Ingram, A., Hadzaman, I., & Shpotyuk, O. (2015). Nanovoid characterization of NiMn₂O₄-CuMn₂O₄-MnCo₂O₄ ceramics. *Abstracts of the XVth International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (ICPTTFN 2015), Ivano-Frankivsk, Ukraine, 11-16 May*, 168.
 60. **Klym, H.**, Ingram, A., & Shpotyuk, O. (2014). Defect-related free volume study in Ge-Ga-Se/S glasses using PAL technique. *Abstracts of the “Nanoscience and Nanotechnology 2014 Conference”, Frascati National Laboratories, Italy, 6-7 October, 2014*, 71-72.
 61. **Klym, H.I.**, Ingram, A., Shpotyuk, O.I., & Kulyk, B.Ya. (2014). Crystallization behavior of nanostructured Ge-Ga-Se glasses. *Abstracts of the International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials – 2014” (NANO-2014), Lviv, Ukraine, 27-30 August*, 191.
 62. Ingram, A., **Klym, H.**, & Shpotyuk, O. (2014). Free-volume study in GeS₂-Ga₂S₃-CsCl chalcogenide glasses using positron annihilation technique. *Abstracts of the 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL-2014), Wroclaw, Poland, 13-18 July*, 327.
 63. **Klym, H.**, Ingram, A., & Shpotyuk, O. (2013). Positron annihilation lifetime spectroscopy in application to GeS₂-Ga₂S₃ chalcogenide glasses. *Proceedings of the Fifteenth Annual Conference YUCOMAT 2013, Montenegro, Serbia, 2-5 September*, 32.
 64. **Klym, H.**, & Shpotyuk, O. (2013). Crystallization effect on the structural and optical properties of the 80GeSe₂-20Ga₂S₃ chalcogenide glasses. *Proceedings of the 5th Scientific and Practical Conference “Electronics and Information Technologies”, Chynadiyev, Transcarpathian region, Ukraine, August 29 – September 1*, 98.
 65. Ingram, A., **Klym, H.**, Hadzaman, I., & Shpotyuk, O. (2013). Evolution of nanoporous structure and free-volume entities in oxymanganospinel ceramics testified by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Proceedings of the 15th International Conference-*

- school “Advanced Materials and Technologies”, Palanga, Lithuania, 27-31 August, 132.
66. **Klym, H.**, Kostiv, Yu., Yurchak, I. (2013). Algorithm and methodological approach in treatment of PALS data for humidity-sensitive nanomaterials. *Proceeding of the XIth International Conference on Perspective Technologies and Methods MEMS Design (MEMSTECH'2013), Polyana-Svalyava (Zakarpattya), Ukraine, 16-20 April*, 56-58.
67. **Klym, H.** (2012). Positron annihilation lifetime spectroscopy in application to spinel-based thick-film materials. *Abstracts of the Baltic School on Application of Neutron and Synchrotron Radiation in Solid State Physics and Material Science (BSANS-2012), Riga, Latvia, 1-4 October*, 39.
68. **Klym, H.**, & Filipecki, J. (2012). Positron trapping effects in water-filled nanopores of spinel ceramics. *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: application and properties (NAP-2012), Alushta, Ukraine, 17-22 September, 1(1)*, 01PCN43-1-2.
69. **Klym, H.**, & Filipecki, J. (2012). Adsorption/desorption processes in MgAl₂O₄ ceramics characterized by positron annihilation instruments. *Abstracts of the XVIIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'12), Lviv, Ukraine, 12-15 September*, 84.
70. **Klym, H.**, Ingram, A., Hadzaman, I., & Shpotyuk, O. (2012). Spinel-type ceramics in thick-film performance studied with positron annihilation lifetime method. *Abstracts of the 14th International Conference-School “Advanced materials and technologies”, Palanga, Lithuania, 27-31 August*, 105.
71. **Klym, H.**, & Yurchak, I. (2012). Reliable nanostructured ceramic sensors as application to the information measuring systems. *Proceedings of the VIII International Conference in MEMS Design (MEMSTECH'2012), Lviv-Polyana, Ukraine, 18-21 April*, 111-115.
72. **Klym, H.**, Hadzaman, I., & Shpotyuk, O. (2011). Nanostructures thick films based on spinel ceramics for multifunctional sensor devices. *Proceedings of the 1st International Conference “Nanomaterials: Application and Properties” (NAP-2011), Alushta, Ukraine, 27-30 September, 1(I)*, 158-164.
73. **Klym, H.** (2010). Nanoporous features of spinel ceramics for humidity sensors studied with positron annihilation technique. *Abstracts of the 4th International Scientific and Technical Conference “Sensors Electronics and Microsystems Technology” (SEMST-4), Odessa, Ukraine, June 28 - July 2*, 290.
74. **Klym, H.**, Ingram, A., Shpotyuk, O., Filipecki, J., & Hadzaman, I. (2009). Structural studies of spinel manganite ceramics with positron annihilation lifetime spectroscopy. *Abstracts of the XVth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'09), Szklarska Poreba, Poland, 7-10 June*, 32.
75. **Klym, H.**, Hadzaman, I., Shpotyuk, O., & Brunner, M. (2009). Temperature and humidity sensitive ceramic materials in thick-film performance for multifunctional sensor application. *Proceedings of the 14th International Conference on Sensors, Technologies, Electronic and Applications (SENSOR-TEST 2009), Nurnberg, Germany, 26-28 May, II*, 307-310.

АНОТАЦІЯ

Клим Г.І. Механізми наноструктурування внутрішнього вільного простору в скло-керамічних матеріалах електронної техніки. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Національний університет “Львівська політехніка”, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2016.

Дисертація присвячена дослідженню фізичних закономірностей та механізмів наноструктурування внутрішнього вільного простору в функціональних скло-керамічних середовищах електронної техніки, зумовлених їх напрямленою хіміко-технологічною модифікацією та впливом зовнішніх факторів. На прикладі модельних об’єктів – халькогенідних стекел потрійного розрізу Ge-Ga-Se/S, скло-керамічних халькогалогенідних сплавів (Ge-Ga-S)-CsCl, а також функціональної кераміки в оксидних системах $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ та $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ в об’ємному та мультишаровому товстоплівковому виконанні – показано, що процеси еволюції нанооб’єктів пустоти адекватно описуються в рамках багатокomпонентних моделей на основі позитронної анігіляційної спектроскопії та алгоритму взаємозв’язаного заміщення позитронієвих пасток позитронними. Встановлено, що процеси контрольованої керамізації в стеклах Ge-Ga-Se супроводжуються нуклеацією та агломерацією внутрішніх пустот на початковому етапі з їх наступною фрагментацією та формуванням нанокристалітів GeGa_4Se , Ga_2Se_3 та GeSe_2 ; в стеклах $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ відбувається агломерація нанооб’єктів пустоти та зменшення їх об’єму при суцільній кристалізації; процеси монолітизації кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ відображаються у фрагментації пустот поблизу міжзеренних границь з незначною кількістю NiO з подальшою їх агломерацією при витісненні NiO на поверхню; сорбційні процеси у кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ приводять до еволюції параметрів захоплення позитронів на міжзеренних границях при хімічній сорбції води та анігіляції позитронію у “бульбашках” фізично сорбованої води; наноструктурування внутрішнього вільного простору оксидної кераміки при модифікації в товстоплівковій структурі не змінює її пустотну будову, приводить до стабілізації експлуатаційних властивостей, що свідчить про можливість одержання цих об’ємних матеріалів у формі компактних структур для аналогічних приладних застосувань. Впроваджено досліджувані склуваті та скло-керамічні середовища для сенсорних елементів та керамічні об’ємні та мультишарові товстоплівкові структури різної конфігурації в складові інтелектуальних кібер-фізичних систем. Показано, що модифіковані халькогенідні стекла Ge-Ga-Se та халькогалогенідна скло-кераміка Ge-Ga-S-CsCl є перспективними для застосування в ІЧ фотоніці та як активні елементи волоконно-оптичних радіаційно-стійких сенсорів та телекомунікаційних систем.

Ключові слова: наноструктурування, вільний простір, нанооб’єкти пустоти, модифікація, кристалізація, керамізація, сорбція, халькогенідні стекла, халькогалогенідна скло-кераміка, функціональна оксидна кераміка, товстоплівкові структури, модель позитронної анігіляції, сенсорні елементи.

АННОТАЦИЯ

Клым Г.И. Механизмы наноструктурирования внутреннего свободного пространства в стекло-керамических материалах электронной техники. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Национальный университет «Львовская политехника», Министерство образования и науки Украины, Львов, 2016.

Диссертация посвящена исследованию физических закономерностей и механизмов наноструктурирования внутреннего свободного пространства в функциональных стекло-керамических средах электронной техники. На примере модельных объектов – халькогенидных стекол тройного разреза Ge-Ga-Se/S, стекло-керамических халькогалогенидных сплавов (Ge-Ga-S)-CsCl, а также функциональной керамики в системах $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ в объемном и мультитуровневом толсто пленочном исполнении – показано, что эволюция нанообъектов пустоты описываются многокомпонентной позитронно-электронной аннигиляционной моделью и алгоритмом взаимосвязанного замещения позитрониевых ловушек позитронными. Установлено, что процессы контролируемой керамизации в стеклах Ge-Ga-Se сопровождаются нуклеацией и агломерацией пустот с их следующей фрагментацией и формированием нанокристаллитов GeGa_4Se , Ga_2Se_3 и GeSe_2 ; в стеклах $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$, происходит агломерация нанообъектов пустоты и их сжатия при сплошной кристаллизации; процессы монолитизации керамики $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ отображаются во фрагментации пустот вблизи границ зерен с незначительным количеством NiO с последующей их агломерацией; сорбционные процессы в керамике $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ приводят к изменениям параметров захвата позитронов на границах зерен при химической сорбции влаги и аннигиляции в “пузырьках” физически сорбованной воды; формирование свободного пространства в толсто пленочных структурах $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ аналогично керамическим. Имплементировано исследуемые стекло-керамические элементы в компоненты кибер-физических систем.

Ключевые слова: наноструктуризация, свободное пространство, нанообъекты пустоты, модификация, кристаллизация, керамизация, сорбция, халькогенидные стекла, халькогалогенидная стекло-керамика, функциональная керамика, толсто пленочные структуры, модель позитронной аннигиляции, сенсорные элементы.

ABSTRACT

Klym H.I. Mechanisms of nanostructuring in glass-ceramic materials for electronic devices. – Manuscript.

Thesis for scientific degree of doctor of technical sciences, speciality 01.04.07 – solid state physics, Lviv Polytechnic National University of Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2016.

The thesis deals with physical regularities and mechanisms of nanostructuring of inner free volumes in functional glass-ceramic media for solid-state electronics caused by their directed chemical-technological modification and by influence of extrinsic active

factors. Chalcogenide glasses of triple cut-section Ge-Ga-Se/S, chalcohalide alloys of (Ge-Ga-S)-CsCl, as well as functional ceramics within oxide systems of (Cu,Ni,Co,Mn)₃O₄ and MgO-Al₂O₃ in bulk and thick-film form have been used as model objects. It is shown that the evolution of free-volume voids in these solids can be adequately described by multicomponent positron-electron annihilation models and the algorithm of interconnected positron-positronium traps. It is established that thermally-induced controlled crystallization processes in Ge-Ga-Se glasses speaks in favor of structural fragmentation of larger free volume entities into smaller ones at crystallization of GeGa₄Se, Ga₂Se₃ and GeSe₂ phases with preceding nucleation and void agglomeration at the initial stage of annealing. It is shown that, in the cut-section of GeS₂-Ga₂S₃ glasses, Ga-related void subsystem plays a decisive role in the positron trapping process in free volume. It is established that CsCl additives in Ge-Ga-S glassy matrix transform defect-related component of positron annihilation spectra, indicating that the agglomeration of free-volume voids occurs in initial and crystallized (80GeS₂-20Ga₂S₃)_{100-x}(CsCl)_x, 0 ≤ x ≤ 10 glasses. It is shown that monolithization process is accompanied by the extraction of additional NiO phase near grain-boundaries during sintering of Cu_{0.1}Ni_{0.8}Co_{0.2}Mn_{1.9}O₄ ceramics and play a crucial role in the transformation of inner free-volume voids. This effect results in the fragmentation of voids near grain boundaries with small amount of NiO and their agglomeration in the process of displacing of NiO towards the surface. It is shown that water-sorption processes in MgO-Al₂O₃ ceramics lead to corresponding increase in the positron trapping rates of extended free-volume defects located near grain boundaries. It is demonstrated that Tao-Eldrup model can be adequately used for the calculation of nanopores size in MgO-Al₂O₃ ceramics using positronium lifetimes determined from third and fourth components in the decomposed positron annihilation lifetime spectra. It is demonstrated that the longest-lifetime components in the four-term reconstructed PAL spectra with characteristic lifetimes near 2 ns and 60-70 ns can be attributed to ortho-positronium traps in nanopores with 0.3 nm and 1.5-1.8 nm radii, respectively. The first ortho-positronium decaying process includes “pick-off” annihilation in the “bubbles” of liquid water, while the second is based on ortho-positronium interaction with physisorbed water molecules at the walls of the pores. The water vapor modifies structural defects located at the grain boundaries in a vicinity of pores, this process being accompanied by void fragmentation during water adsorption and agglomeration during water desorption after drying. Multilayered temperature/humidity sensitive thick-film *p-i-p*⁺ structures based on spinel-type semiconducting ceramics of different chemical composition (Cu_{0.1}Ni_{0.1}Co_{1.6}Mn_{1.2}O₄ with p⁺-type of electrical conductivity, Cu_{0.1}Ni_{0.8}Co_{0.2}Mn_{1.9}O₄ with p-type of electrical conductivity) i-type MgO-Al₂O₃ ceramics were studied. It is shown that free volumes in thick-film structures based on Cu_{0.1}Ni_{0.1}Co_{1.6}Mn_{1.2}O₄ ceramics are formed, the mechanism of the formation being similar to that of in ceramics of the same composition. Investigated glass, glass-ceramics media and functional ceramics in bulk and multi layered thick-film structures in different configurations are implemented into sensor elements and components of cyber-physical systems.

Keywords: nanostructuring, free volume, void nanoobjects, modification, crystallization, ceramization, sorption, chalcogenide glasses, chalcohalide glass-ceramics, functional ceramics, thick-film structures, positron annihilation, sensor elements.

Підписано до друку 11.04.2016 р.
Формат 60×90 1/16. Папір офсетний.
Друк на розіграфі. Умовн. друк. арк. 2,2. Обл.-видав. арк. 1,7.
Тираж 100 прим. Зам. 160727.

Поліграфічний центр
Видавництва Національного університету “Львівська політехніка”
Вул. Ф.Колесси, 4, 79013, Львів
Реєстраційне свідоцтво серії ДК № 4459 від 27.12.2012 р.