### Національна академія наук України



### ICMP-03-16U

А.С.Волошиновський, С.В.Мягкота, Р.Р.Левицький, А.С.Вдович

АГРЕГАТУВАННЯ ДОМІШКОВИХ ІОНІВ ЯК ОДИН ІЗ МОЖЛИВИХ МЕХАНІЗМІВ УТВОРЕННЯ МІКРОКРИСТАЛІЧНИХ ВКЛЮЧЕНЬ В ЛАВОПОДІБНИХ ПАЛИВОВМІСНИХ МАТЕРІАЛАХ УДК: 535.37 РАСS: 32.50.+d, 87.15.Mi, 78.60.-b, 33.50.-j

Агрегатування домішкових іонів як один із можливих механізмів утворення мікрокристалічних включень в лавоподібних паливовмісних матеріалах

А.С.Волошиновський, С.В.Мягкота, Р.Р.Левицький, А.С.Вдович

Анотація. В роботі приведено результати дослідження процесів агрегатування, які відбуваються в багатокомпонентному силікатному склі та різних кристалічних матрицях, активованих йонами Pb<sup>2+</sup>. Агрегатування йонів свинцю в різних кристалічних матрицях можна вважати певною моделлю утворення мікрокристалічних включень в ЛПВМ, які визначають їх фізико-хімічні властивості, в тому числі і магнітні. Тут представлено також результати дослідження впливу певного класу нановключень на деякі магнітні характеристики аморфних матеріалів, які є важливими для обгрунтування можливості магнітної сепарації для ЛПВМ.

Unitization of impurity ions as one of possible mechanisms forming microcrystalline inclusions in lava-like fuel-containing materials

A.S.Voloshinovskii, S.V.Myagkota, R.R.Levitsky, A.S.Vdovych

Abstract. The results of investigation of aggregation processes, which take place in multicomponent silica glass and different crystalline matrices activated by  $Pb^{2+}$  ions, are reported. Aggregation of lead ions in different crystalline matrices can be regarded as a model for formation of microcrystalline inclusions in lava-like fuel-containing materials, which determine their physical-chemical properties, including magnetic ones. We also study the influence of a certain type nanoparticles on the magnetic characteristics of amorphous materials, relevant to possible magnetic separation of lava-like fuel-containing materials.

Подається в Condensed Matter Physics Submitted to Condensed Matter Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2003 Institute for Condensed Matter Physics 2003

### 1. Вступ

Відомо, що стан паливовмісних матеріалів (ПВМ) в об'єкті "Укриття" (ОУ) визначає його безпеку в ядерному та радіоекологічному аспектах. Незважаючи на значні зусилля дослідників, до цього часу рівень розуміння всієї сукупності складних фізичних процесів, які відбуваються в ПВМ, явно недостатній для розробки науково обгрунтованого прогнозу їх стану та критеріїв використання пропонованих технологічних рішень щодо перетворення ОУ в екологічно безпечний об'єкт. Не вивчені грунтовно фізичні характеристики ПВМ, особливо лавоподібних ПВМ (ЛПВМ), які містять значну частину палива, знання яких допомогло б розробити безпечну технологію подрібнення ЛПВМ та наступної їх переробки із виділенням з отриманої твердодисперсної суміші ЛПВМ високоактивних радіоактивних відходів (РАВ).

Серед усіх модифікацій ПВМ найбільш цікавими є ЛПВМ [1-6], які представляють собою унікальний техногенний продукт, що утворився на початковій стадії запроектної аварії на четвертому блоці Чорнобильської АЕС в результаті складної фізико-хімічної взаємодії ядерного палива з конструкційними матеріалами реактора, будівельними матеріалами та матеріалами засипки (пісок, доломіт, в'яжучі матеріали). Специфічні умови утворення ЛПВМ (температурний режим, хімічний і фазовий склад компонент, що брали участь у складних фізико-хімічних процесах, вплив інтенсивного внутрішнього опромінення) привели до синтезу унікального класу матеріалів, властивості яких у значній мірі відрізняються від властивостей відомих природних і штучних матеріалів.

Наявна в даний час інформація стосовно сучасного рівня знань про ПВМ, в тому числі й ЛПВМ, дозволяє констатувати, що в значній мірі досліджено їх елементний та ізотопний склад, густину, а також склад деяких продуктів їх взаємодії з водою. Слід відзначити, що хімічний склад ЛПВМ систематично досліджувався на значному наборі зразків. Так, зокрема, було встановлено, що чорна та коричнева кераміки є гетерогенними твердими розчинами, розчинником в яких є силікатна склоподібна матриця з великою кількістю різних за розмірами і морфологією включень. Серед них домішки Al, Fe, Ca, Mg, Na, Zr, U. Як включення виявлено кристалічний урановмісний силікат Zr,  $U_{1-x}Zr_xSiO_4$  (чорнобиліт), сполуки  $U_zZr_yO_x$ , а також сфероїдні металічні включення, збагачені <sup>106</sup>Ru і <sup>126</sup>Sb [1-6]. При цьому до складу силікатної скломатриці входять також K<sub>2</sub>O, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, FeO, ZrO<sub>2</sub>. Дослідження ЛПВМ методами растрової електронної мікроскопії виявило наявні у зразках твердофазні зернисті включення розмірами ~0,5 мкм, які найімовірніше пов'язані з паливом та його можливими сполуками. У зразках містяться також частинки графіту розмірами  $0 < d \le 0,1$  мм (див. [7]).

Оптичні спостереження показали, що сама скломатриця (без включень) є прозорою в тонких зрізах. При цьому колір коричневої кераміки, скоріше за все, зумовлений багаточисельними дисперсними включеннями буро-коричневих оксидів урану, найімовірніше  $UO_2$ . В той же час колір чорної кераміки пов'язують з дисперсними включеннями чорного  $U_3O_8$ .

Відомо також, що вміст опроміненого палива в лавах досягає до 10%. Вони є джерелом серйозної радіаційної небезпеки, яка обумовлена, передусім, високою  $\alpha$ -активністю, пов'язаною в основному з <sup>239</sup>Pu, <sup>241</sup>Am і <sup>244</sup>Cm. Спостерігається і  $\gamma$ -промінювання, яке в значній мірі обумовлене <sup>137</sup>Cs, а також -  $\beta$ -промінювання.

Характерною рисою структури ЛПВМ є їх пористість. Встановлено (див. [7]), що для ЛПВМ приблизно 70% доступної пористості забезпечується ультрамікропорами з розмірами порядку 0,3-0,4 нм, які доступні для води, але не доступні для рідин, молекули яких мають більші розміри. При цьому припускають, що поява такої високодисперсної системи ультрамікропор пов'язана з радіаційним дефектоутворенням. Було встановлено також, що для ЛПВМ характерним є спонтанне (при відсутності зовнішньої механічної дії) високотемпературне руйнування. Воно має характер макроскопічно однорідного розтріскування і приводить до зростання доступної пористості за рахунок об'єму мікротріщин, які при цьому виникають. Слід відзначити, що наявні в ЛПВМ дефекти в значній мірі впливають на їхні фізичні характеристики.

Виходячи із припущення про важливу роль мікро- та нанокристалічних включень у формуванні фізичних характеристик ЛПВМ, в даній роботі представлено результати експериментального дослідження магнітних властивостей ЛПВМ, а також міркування відносно можливих механізмів формування їх магнітних характеристик. Детально обговорюються механізми утворення нано- та мікрокристалів в діелектричних матрицях. Велика увага приділена дослідженню особливостей явища агрегатизації в діелектричних галоїдних матрицях різної кристалічної структури, активованих йонами свинцю, оскільки саме ці матеріали можуть служити модельними об'єктами до вивчення явищ агрегатизації в ЛПВМ.

В роботі представлено також результати дослідження впливу певного типу нановключень на деякі магнітні характеристики аморф-

них матеріалів. Слід відзначити, що представлені результати є важливими для обгрунтування можливості магнітної сепарації високоактивних часток ЛПВМ від низькоактивних часток конструкційних матеріалів.

### 2. Магнітні властивості ЛПВМ

Розробка технології магнітної сепарації як одного із методів для розділення високоактивних часток ЛПВМ від низькоактивних фракцій конструкційних матеріалів вимагає грунтовного знання магнітних характеристик ЛПВМ [8]. Дослідження магнітних властивостей ЛПВМ при цьому представляє також і важливий науковий інтерес.

Магнітні властивості ЛПВМ досліджувались в ряді робіт [9,10]. Було встановлено, що магнітна сприйнятливість ЛПВМ знаходиться в межах 0,0035-0,008 і приблизно на порядок вища, ніж у конструктивних матеріалах, зокрема в бетоні. Було відзначено, що більші значення сприйнятливості має коричнева кераміка. Такі помітні значення магнітної сприйнятливості ЛПВМ не можуть бути пояснені в рамках звичайного парамагнетизму. Детальніші дослідження показали також, що значна магнітна сприйнятливість ЛПВМ найімовірніше не пов'язана з механічними феромагнітними включеннями. Адже було виявлено, що найбільші значення магнітної сприйнятливості відповідають лавам з найменшим вмістом заліза. Однак, строго кажучи, це не виключає можливості певного вкладу механічних феромагнітних включень в магнітні характеристики ЛПВМ. Дуже цікавим є те, що величина магнітної сприйнятливості ЛПВМ добре корелює з вмістом у них палива, але вона є значно більшою, ніж для чистого палива. Таким чином магнітна активність не може бути пояснена лише наявністю палива в ЛПВМ. Слід також відзначити, що всі ЛПВМ при кімнатній температурі є добрими діелектриками.

Наявний в ЛПВМ магнетизм, безумовно, слід вивчати, використовуючи інформацію про магнетизм актинідів і магнітоактивних металів, а також їхніх сполук з іншими елементами. Значна інформація про магнітні властивості актинідів та іншого типу магнітних матеріалів представлена в [8],[11-15]. У цих роботах детально обговорюється проблема про можливий механізм магнітного впорядкування у згаданих матеріалах. Ми лише коротко зупинимось на найважливіших результатах, представлених у цих роботах.

З елементами різних груп актиніди утворюють сполуки різні за своїм складом та магнітними властивостями. Дуже великою кількістю сполук різного стехіометричного складу характеризуються утворення урану з N, P, As, Sb, Bi, а також з S, Se, Te. Ці сполуки є магнітоактивними. В них виявлена значна магнітна анізотропія, причому значно вища, ніж у сполуках з рідкими землями.

Слід відзначити, що значна кількість інтерметалічних сполук актинідів з 3d-металами характеризується високим ступенем локалізації магнітних моментів і значною магнітострикцією. Сполуки UFe<sub>2</sub>, PuFe<sub>2</sub>, UNi<sub>2</sub>, наприклад, є феромагнетиками, а UCo<sub>2</sub>- парамагнетиком.

Більшість інтерметалічних сполук урану типу  $U_3X_4$  (X = P, As, Sb, Bi, Se, Te) також володіють феромагнітним впорядкуванням; їм також притаманна значна магнітна анізотропія. Є ще ряд інтерметалічних сполук, які включають актиніди та рідкісноземельні елементи (див. [15]).

Ми згадали вище про деякі можливі кристалічні матеріали, які можуть бути отримані на основі актинідів. Ці матеріали в значній мірі досліджені експериментально та теоретично.

Слід також відзначити, що для трансуранових елементів спостерігається певна закономірність, яка стосується можливостей існування в них магнітного впорядкування. Якщо відстань між найближчими атомами актинідів у кристалі  $d_{AB}$  більша за деяку критичну величину  $d_k$  (для сполук урану  $d_k = 3,5$  Å, для сполук нептунію  $d_k = 3,2$  Å, а для сполук плутонію  $d_k = 3,4$  Å), то відповідні сполуки володітимуть магнітним впорядкуванням. У випадку ж  $d_{AB} \leq d_k$  для даного типу матеріалів буде мати місце слабозалежний від температури парамагнетизм Паулі і надпровідність.

Зрозуміло, що помітна магнітна сприйнятливість ЛПВМ, скоріше за все, зумовлена наявністю в них конкретних магнітоактивних сполук, які, найімовірніше, певним чином включені у скломатрицю. Цілком очевидно, що їх концентрація є малою. В принципі є дві можливості включення магнітоактивних сполук у скломатрицю. Насамперед, беручи до уваги умови, при яких утворилися ЛПВМ (висока температура та можливі градієнти температури і концентрації компонент, наявність високоенергетичного опромінення, яке стимулює появу різного роду аніонних та катіонних вакансій, які сприяють кластероутворенню), а також дані растрової електронної спектроскопії, можна допустити, що для ЛПВМ найбільш природним є наявність включень окремих фрагментів (кластерів) певних магнітоактивних матеріалів, які були "синтезовані" в ОУ, в скломатрицю. Не виключено, що окремими фрагментами ЛПВМ можуть бути невпорядковані магнітні матеріали, в тому числі й магнітне скло. Звичайно, включення магнітоактивних сполук, в тому числі

й сполук актинідів, можуть бути різних розмірів. При цьому дуже важливим було б обгрунтувати висловлену ідею про характер входження магнітоактивних матеріалів в ЛПВМ. Слід відзначити, що результати роботи [16] значною мірою підтверджують висловлену ідею про кластерне вкраплення магнітних та іншого типу матеріалів у скломатрицю в ЛПВМ. Відзначимо, що дана проблема вимагає поглибленого дослідження.

# 3. Механізми утворення напівпровідникових мікрокристалів у діелектричній матриці

Незважаючи на доволі сильні відмінності ряду механічних (змочуваність), фізико-хімічних властивостей (склад) ЛПВМ від таких, характерних для багатокомпонентних силікатних стекол, можна навести ряд експериментальних фактів, які певним чином пояснюють наявність в них кристалів і мікрокристалів різного формульного складу. А саме: відомо, що для багатокомпонентного силікатного скла наявність домішок різного типу супроводжується явищем переконденсації при перенасиченому розчині. Таке явище приводить спочатку до утворення кластерів, а далі – нано- і мікрокристалів, наприклад, CuCl, диспергованих у матриці багатокомпонентного силікатного скла [17].

Рушійною силою утворення чужорідних агрегатних фаз є прямування системи "матриця+домішка" до стану з мінімальною вільною енергією. В реальних об'єктах рівноважний стан системи "матриця+домішка" досягається не завжди і тому в більшості випадків реалізуються метастабільні утворення. Зміну вільної енергії системи "матриця+домішка" при кластероутворенні можна записати у вигляді [18]:

$$\Delta F = -\Delta F_{\rm e} + \Delta F_{\rm \pi} + \Delta F_{\kappa\pi} \tag{3.1}$$

де  $\Delta F_{\rm e}$  - зміна вільної енергії внаслідок переходу системи в більш вигідний енергетичний стан,  $\Delta F_{\rm n}$  - зміна вільної енергії, зумовлена формуванням поверхні кластера,  $\Delta F_{\rm кл}$  - зміна вільної енергії, зумовлена пружною деформацією кластера та оточуючої матриці.

Внесок поверхні у зміну вільної енергії системи найбільш значний для кластерів малого розміру. Вплив пружної деформації зростає зі збільшенням розміру кластера. Кількісні оцінки відповідних внесків ускладнені, бо для цього необхідно побудовати мікроскопічну теорію кластерного втілення в скломатрицю. Тепер для прикладу ми коротко зупинимось на можливих механізмах утворення напівпровідникових мікрокристалів у діелектричній матриці.

Мікрокристали ряду напівпровідникових сполук груп А<sup>1</sup>В<sup>7</sup> та А<sup>2</sup>В<sup>6</sup> вирощувались у прозорій діелектричній матриці силікатного скла, у вихідний склад якого вводились компоненти відповідної напівпровідникової фази з концентраціями порядку відсотка [19, 20]. У процесі синтезу при температурах 1400-1500°С таке скло являє собою в'язку рідину, в якій розчинені компоненти напівпровідникового матеріалу. Розчин при цьому є рівноважним, оскільки вміст напівпровідникової фази у склі є меншим за граничну розчинність при цих температурах. Оскільки розчинність спадає зі зменшенням температури, при швидкому охолодженні розплаву отримується сильно перенасичений твердий розчин напівпровідникової речовини в склоподібній матриці. При кімнатній температурі така метастабільна ситуація може зберігатись дуже довго, оскільки дифузія практично відсутня. Якщо скло знову піддати термообробці при такій температурі, щоб дифузійні довжини досягали порядку відстані між атомами розчиненої речовини, то в зразку почнеться процес дифузійного фазового розпаду перенасиченого твердого розчину; почнеться флуктуаційне утворення зародків напівпровідникової фази та їх ріст за рахунок дифузійного підводу відповідної речовини з перенасиченого розчину. Ступінь перенасичення розчину буде при цьому зменшуватись, доки не почнеться переконденсаційна стадія процесу фазового розпаду, коли ріст великих частинок відбувається за рахунок розчинення дрібніших. Саме цей процес був детально розглянутий в роботі [21], в якій був отриманий наступний вираз для середнього радіуса мікрокристалів  $\overline{a}$ , які утворюються в процесі дифузійного фазового розпаду пересиченого твердого розчину на стадії переконденсації:

$$\overline{a} = \left(\frac{4\sigma D\tau}{9}\right)^{1/3}.$$
(3.2)

Тут $\sigma$ - параметр, що залежить від температури і враховує ступінь пересичення розчину, D – коефіцієнт дифузії розчиненої речовини,  $\tau$ - час термообробки.

В цій роботі було показано також, що на переконденсаційній стадії дифузійного фазового розпаду встановлюється стаціонарний, не залежний від початкових умов розподіл частинок за розмірами, та отримано наступний вираз для цього розподілу:

$$\begin{split} P(u) &= \frac{3^4 e u^2 \exp[-1/(1-2u/3)]}{2^{5/3}(u+3)^{7/3}(1,5-u)^{11/3}}, (u<3/2),\\ P(u) &= 0, (u>3/2), \end{split} \tag{3.3}$$

де  $u = a/a_k$  ( $a_k$  - критичний радіус зародка).

Виходячи з викладеного вище, можна допустити, що багаточисельні домішки актинідів та їх сполук, дисперговані в ЛПВМ, у процесі довготривалого високотемпературного відпалу могли агрегатизуватися з утворенням доволі великого числа нано- і мікрокристалів, які певним чином визначають фізико-хімічні властивості матеріалів, що утворилися внаслідок взаємодії палива з конструкційними матеріалами четвертого блоку ЧАЕС, а також матеріалами засипки (карбіду бору, доломіту, глини, піску, свинцю, мармурової крупи, каучуку, сорбента цеоліту, тринатрійфосфату [1]).

Певною моделлю можливості появи наноутворень в лаві можуть бути процеси утворення Pb-вмісних нанокристалів у кристалічних матрицях зі структурою типу CsCl, NaCl, перовскиту та котуніту, активованих йонами дочірнього уранового ряду, зокрема Pb<sup>2+</sup> та Cs<sup>+</sup> [22-28]. Дані дослідження показали, що тривалий (t = 50÷200 год) високотемпературний відпал згаданих вище кристалічних матриць, активованих йонами Pb<sup>2+</sup> або Cs<sup>+</sup>, приводить до утворення нанокристалів типу Cs<sub>4</sub>PbX<sub>6</sub> (X=Cl, Br, J) і CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I), диспергованих в даних матрицях. В наступних розділах ми детальніше зупинимось на аналізі цих процесів.

## 4. Агрегатування іонів свинцю в кристалічних матрицях типу CsCl

В роботах [22, 26] показано, що високотемпературний відпал (T =  $150 \div 250^{\circ}$ C) кристалів CsX-Pb (X=Cl, Br, I) (C<sub>Pb</sub>=0,01-5 мол. %) протягом 25÷100 год приводить до утворення нанокристалів типу CsPbX<sub>3</sub> та Cs<sub>4</sub>PbX<sub>6</sub>, які вбудовуються всередину матриці CsX (X=Cl, Br, I). Для прикладу розглянемо цей процес детальніше для кристала CsCl:Pb.

Високотемпературна обробка цього кристала приводить до активації руху аніонних і катіонних вакансій. В результаті відбувається структурна перебудова координаційного аніонного оточення окремих випромінювальних центрів  $Pb^{2+}-v_c^-$  із восьмикратного до шестикратного. При цьому утворюється кластер типу молекули CsPbCl<sub>3</sub> (рис.1).



Рис. 1. Механізм утворення елементарної комірки CsPbCl<sub>3</sub> у CsCl, активованому Pb<sup>2+</sup>- йонами: а) Pb<sup>2+</sup>- йон у гратці CsCl з розташованою поруч вакансією; б) трансформація локальної структури до елементарної комірки CsPbCl<sub>3</sub>; в) типова елементарна комірка CsPbCl<sub>3</sub>.

Схильність молекулярних центрів  $CsPbCl_3$ до агрегатизації приводить до утворення спочатку нано-, а потім і мікрокристалів  $CsPbCl_3$ , диспергованих у матриці  $CsCl_3$ .

В дійсності не всі одиничні центри  $Pb^{2+}-v_c^-$  в кристалі CsCl:Pb агрегатизуються, а тому нанокристали CsPbCl<sub>3</sub> та одиничні центри  $Pb^{2+}-v_c^-$  можуть співіснувати. Відповідно, в спектрі люмінесценції співіснують смуги випромінювання одиничних свинцевих центрів і нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> (рис.2).

Просторове обмеження руху екситонів в нанокристалах приводить до появи дискретних рівнів дірки та електрона, в результаті чого реалізується квантово-розмірний ефект. Його реалізація приводить до короткохвильового зсуву смуги випромінювання вільного екситона нанокристала CsPbCl<sub>3</sub> відносно смуги випромінювання вільного екситона цього монокристала на величину ΔЕ (рис.3).

Із розміром нанокристала ця величина пов'язана наступним співвідношенням:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R_{QD}^2},\tag{4.1}$$

де  $\mu$  - приведена маса екситона в монокристалі CsPbCl<sub>3</sub>.

Використовуючи цю формулу, була проведена оцінка середнього радіуса нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>, диспергованих у матриці CsCl  $(R_{QD} = 4, 7 \text{ нм}).$ 

Кінетичні характеристики люмінесценції моно- і нанокристалів





Рис. 2. Швидка (крива 1) та повільна (крива 2) компоненти люмінесценції кристала CsCl - 0,5мол. У Рь при  $\lambda_{36}$ = 170 нм. T = 10 К.



 $CsPbCl_3$  суттєво відрізняються: для монокристалів характерна тільки швидка компонента люмінесценції з  $\lambda_{max} = 419,6$  нм, в той час як вузькосмугова люмінесценція з  $\lambda_{max} = 416$  нм нанокристала характеризується як швидкою, так і повільною компонентами люмінесценції. Поява повільної компоненти смуги люмінесценції нанокристалів може бути з'ясована при розгляді структури спектрів збудження люмінесцецнції моно- і нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> (рис.4).

Спектральне співпадіння максимумів смуги збудження швидкої компоненти смуги люмінесценції нанокристалів, вказаних стрілками (рис.4, крива 1), з відповідними мінімумами спектра збудження смуги люмінесценції вільного екситона монокристала CsPbCl<sub>3</sub> (крива 5) вказує на те, що структура спектра збудження смуги власного випромінювання нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> відтворює хід спектра відбивання (крива 6) і не спотворюється поглинанням їх поверхні. Цей факт також є підтвердженням малого розміру нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>. Подібність спектрів збудження повільної компоненти люмінесценції нанокристала та смуги люмінесценції одничних цетрів Pb<sup>2+</sup>-v<sub>c</sub><sup>-</sup>, диспергованих у матриці CsCl у спектральному діапазоні  $6,8\div7,8$  еВ (рис.4, криві 2, 3 і 4), вказує на причетність одиничних свинцевих центрів до появи повільної компоненти люмінесценції в нанокристалі.

Висновки щодо механізму збудження свічення нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> підтверджуються даними кінетики загасання люмінесценції нанокристалів. Криві кінетики загасання люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>, збудженої в області прозорості матриці CsCl ( $E_{36}$ = 3,5÷6,0 eB), та монокристала CsPbCl<sub>3</sub>, збудженого в цій же спектральній області, представлені на рис.5 (криві 1,2).

Двоекспоненційна апроксимація кривих загасання люмінесценції нано- і монокристала CsPbCl<sub>3</sub> описується часами загасання відповідно  $\tau_{f1}=0,15$  нс,  $\tau_{f2}=12,1$  нс і  $\tau_{f1}=0,48$  нс,  $\tau_{f2}=7,0$  нс. Скорочення часу загасання  $\tau_{f1}$  люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> порівняно з часом, характерним для монокристала CsPbCl<sub>3</sub>, в цьому випадку може бути пояснене проявом квантово-розмірного ефекту. Кінетика загасання люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>, збудженої в енергетичному діапазоні 6,0-7,8 еВ, відтворює криву кінетики загасання смуги випромінювання одиничних центрів Pb<sup>2+</sup>-v<sub>c</sub><sup>-</sup> в матриці CsCl з  $\lambda_{max} = 315$  нм (рис.5, криві 3, 4). Криві загасання люмінесценції нанокристалів у цьому випадку описуються часами загасання  $\tau_{f1} = 2,6$  нс,  $\tau_{f2} = 25$  нс; для одиничних центрів Pb<sup>2+</sup>-v<sub>c</sub><sup>-</sup>  $\tau_{f1} = 2,4$  нс,  $\tau_{f2} = 27$  нс. В обох випадках присутня також повільна компонента  $\tau_s$ , тривалість якої значно перевищує часові можливості використо-



Рис. 4. Спектри збудження швидкої (крива 1) та повільної (крива 2) компонент смуги люмінесценції кристала CsCl-Pb з  $\lambda_{max} = 416$  нм; швидкої (крива 3) та повільної (крива 4) компонент смуги люмінесценції одиничних центрів Pb<sup>2+</sup>-v<sub>c</sub><sup>-</sup> з  $\lambda_{max} = 315$  нм кристала CsCl-Pb; смуги люмінесценції вільних екситонів з  $\lambda_{max} = 419,6$  нм (крива 5) та спектр відбивання (крива 6) монокристала CsPbCl<sub>3</sub>. T = 10 K.



Рис. 5. Криві кінетики загасання люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>, диспергованих у матриці CsCl, збудженої у спектральному діапазоні  $E_{36}=3,5\div6,0$  eB (крива 1),  $E_{36}=6,0\div7,8$  eB (крива 3),  $E_{36}>14$  eB (крива 5). Крива кінетики загасання одиничних центрів Pb<sup>2+</sup>-v<sub>c</sub><sup>-</sup> - в матриці CsCl з  $\lambda_{max}=315$  нм (крива 4), збудженої в спектральній області  $E_{36}=6,0\div7,8$  eB. Крива кінетики загасання монокристала CsPbCl<sub>3</sub>, збудженого в спектральному діапазоні  $E_{36}=3,5\div6,0$  eB (крива 2). T = 10 K.

вуваної методики. Існування швидкої та повільної компонент у спектрах фотолюмінесценції кристала CsCl-Pb для смуги з  $\lambda_{max} = 315$  нм, зумовлене, очевидно, наявністю випромінювального та метастабільного підрівнів релаксованого стану іона Pb<sup>2+</sup>. Наявність швидкої та повільної компонент загасання люмінесценції нанокристалів підтверджує факт перепоглинання випромінювання одиничних центрів Pb<sup>2+</sup>-v<sub>c</sub><sup>-</sup>, у кристалі CsCl-Pb, нанокристалами CsPbCl<sub>3</sub>.

При збудженні кристала CsPbCl<sub>3</sub> квантами з енергією E<sub>36</sub>>14 eB крива кінетики загасання люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> описується переважно двоекспоненційним наближенням з часами  $\tau_{f1}$ = 1,3 нс і  $\tau_{f2}$ = 18,6 нс (рис.3, крива 5), що є наслідком перепоглинання нанокристалами CsPbCl<sub>3</sub> остовно-валентної люмінесценції матриці CsCl, час загасання якої становить 1,3 нс.

З огляду важливості впливу природи аніонної підгратки на процес комплексоутворення, який відбувається в кристалах CsX-Pb (X= Cl, Br, I), в роботах [26-28] було досліджено процес комплексоутворення в матрицях CsX (X=Cl, Br, I), активованих різними галоїдами свинцю PbX<sub>2</sub> (X=Cl, Br, I). В результаті дослідження було встановлено наступне:

1. Процес агрегатизації в кристалах CsCl - 1мол.% PbX<sub>2</sub> (X=Cl, Br, I) найбільш інтенсивно відбувається в кристалі CsCl - 1мол.% PbCl<sub>2</sub>.

2. Ефективність агрегатування одиничних центрів  $Pb^{2+}-v_c^-$  з утворенням нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> та Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub> зменшується при збільшенні радіуса домішкового аніона.

3. Збільшення радіуса аніона у галоїді активатора  $PbX_2$  при переході від  $PbCl_2 \rightarrow PbBr_2 \rightarrow PbI_2$  приводить до зменшення рухливості аніонної вакансі<br/>і $v_a^+$ , що є необхідною умовою утворення нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> та Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub>.

Аналогічним чином було показано, що процесом агрегатування одиничних свинцевих центрів у матрицях CsBr i CsI можна ефективно керувати, змінюючи активатор: PbCl<sub>2</sub> →PbBr<sub>2</sub> →PbI<sub>2</sub> [27,28].

# 5. Агрегатування йонів свинцю в кристалічних матрицях типу NaCl

Процес агрегатування одиничних свинцевих центрів  $Pb^{2+}-v_c$  у кристалічних матрицях типу NaCl досліджено в твердих розчинах типу  $Rb_{1-x}Cs_xX$  (X=Cl, Br) (x=0,05÷0,2),  $K_{1-x}Cs_xX$  (X=Cl, Br; x=0,05÷0,2),  $K_{0.9}Rb_{0.1}Br$ , а також у кристалах RbX (X=Br, I), KI, NaI.

В даних кристалічних матрицях йони Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, а відповідно і йон домішки Pb<sup>2+</sup> характеризується шестикратним оточенням аніонів X<sup>-</sup> (X=Cl, Br), тобто октаедр [PbX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> (X=Cl, Br) існує в готовому вигляді і для його утворення не потрібна структурна перебудова, в результаті якої восьмикратне оточення аніонів X<sup>-</sup> (X=Cl, Br) змінюється на шестикратне, що має місце в кристалі CsCl-Pb, в процесі формування кластера типу молекули CsPbCl<sub>3</sub>. Октаедр [PbX<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> (X=Cl, Br) є основою молекулярного кластера CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br) і тому утворення нанокристалів типу CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br), диспергованих у матрицях Rb<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Br, K<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Br, (X=Cl,Br; x=0.05÷0.2), а також у кристалах RbBr, виглядає вповні сприятливим. Крім цього, поряд з йоном активатора Pb<sup>2+</sup> присутня зарядово-компенсуюча вакансія v<sub>c</sub><sup>-</sup>, яка підвищує рухливість йонів Pb<sup>2+</sup>, що веде до утворення свинцевовмісних нано- і мікрокристалів Cs<sub>4</sub>PbX<sub>6</sub>i CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br), диспергованих у відповідній діелектричній матриці.

На рис. 6 наведені спектри люмінесценції нанокристалів Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub> і CsPbCl<sub>3</sub>, диспергованих у кристалічному розчині Rb<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>Cl-Pb, збуджені в області прозорості матриці Rb<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>Cl.

Як і у випадку кристалів CsCl-Pb, в кристалах  $Rb_{0.8}Cs_{0.2}Cl$ -Pb реєструється короткохвильовий зсув максимуму смуги люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> відносно смуги люмінесценції вільного екситона монокристала CsPbCl<sub>3</sub>.

За формулою (4.1) оцінено середній радіус нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>, диспергованих у матриці Rb<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>Cl (6,5 нм).

На відміну від монокристала CsPbCl<sub>3</sub>, для якого характерна тільки швидка компонента люмінесценції з  $\lambda_{max} = 419.6$  нм, вузькосмугова люмінесценція з  $\lambda_{max} = 415$  нм кристала Rb<sub>0,8</sub>Cs<sub>0,2</sub>Cl-Pb характеризується як швидкою, так і повільною компонентами люмінесценції.

Причина появи повільної компоненти в спектрі люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>, а також природа смуги люмінесценції з  $\lambda_{max}$ = 360 нм кристала Rb<sub>0,8</sub>Cs<sub>0,2</sub>Cl-Pb може бути пояснена, враховуючи структуру спектрів збудження смуги люмінесценції монокристала CsPbCl<sub>3</sub>, а також смуг люмінесценції кристала Rb<sub>0,8</sub>Cs<sub>0,2</sub>Cl-Pb (рис.7).

З аналізу структури спектрів збудження вказаних смуг люмінесценції можна зробити висновок, згідно з яким повільна компонента люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>, диспергованих у матриці Rb<sub>0,8</sub>Cs<sub>0,2</sub>Cl, пов'язується з перепоглинанням свічення одиничних свинцевих центрів Pb<sup>2+</sup>-v<sub>c</sub><sup>-</sup>.

Другим важливим висновком про механізм агрегатування оди-



Рис. 6. Швидка (1) та повільна (2) компоненти смуг люмінесценції нанокристалів Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub>i CsPbCl<sub>3</sub>, диспергованих у кристалічному розчині Rb<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>Cl-Pb, збудженої в області прозорості матриці Rb<sub>0.8</sub>Cs<sub>0.2</sub>Cl. T = 10 K.



Рис. 7. Спектри збудження швидкої (крива 1), повільної (крива 2) компонент смуги люмінесценції з  $\lambda_{max}$ =415 нм; швидкої (крива 4), повільної (крива 5) компонент люмінесценції смуги з  $\lambda_{max}$ =360 нм кристала Rb<sub>0,8</sub>Cs<sub>0,2</sub>Cl-Pb (C<sub>Pb</sub>=1 мол.%) та смуги люмінесценції вільних екситонів монокристала CsPbCl<sub>3</sub> з  $\lambda_{max}$ =419,6нм.(крива 3). Стрілкою вказано спектральне положення екситонного піка відбивання матриці Rb<sub>0,8</sub>Cs<sub>0,2</sub>Cl. T = 10 K.

Результати дослідження люмінесцентно-кінетичних характеристик кристалів  $Rb_{0,8}Cs_{0,2}Cl$ -Pb підтверджують дані висновки.

Криві кінетики загасання люмінесценції нанокристалів  $CsPbCl_3$ , збудженої в різних ділянках області прозорості матриці  $Rb_{0,8}Cs_{0,2}Cl$ , представлені на рис.8.



Рис. 8. Криві кінетики загасання люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>, диспергованих у матриці Rb<sub>0,8</sub>Cs<sub>0,2</sub>Cl, збуджених світловими хвилями з довжиною  $\lambda_{36}$ =335, 300 і 240(1), 275 (3) нм. Крива кінетики загасання люмінесценції монокристала CsPbCl<sub>3</sub>, збудженого світловими хвилями з довжиною  $\lambda_{36}$ =332(2) нм. Крива кінетики загасання люмінесценції одиничних центрів Pb<sup>2+</sup>-v<sub>c</sub><sup>-</sup> в матриці Rb<sub>0,8</sub>Cs<sub>0,2</sub>Cl з  $\lambda_{max}$ =360 нм, збудженої в області А-смуги поглинання,  $\lambda_{36}$ =260 нм(4).T=10 К.

Аналіз цих кривих вказує на те, що в області прозорості матриці  $Rb_{0,8}Cs_{0,2}Cl$  (при  $\lambda_{36} = 335$ , 300 і 420 нм) реалізується процес прямого збудження люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>.

Скорочення основного часу загасання люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> порівняно з таким, характерним для монокристала CsPbCl<sub>3</sub> ( $\tau_f$ =0,15 і 0,48 нс відповідно), приписується прояву

квантово-розмірного ефекту.

Збудження кристала Rb<sub>0,8</sub>Cs<sub>0,2</sub>Cl-Pb в області збудження власної люмінесценції нанокристалів Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub> та в області А-смуги поглинання одиничних свинцевих центрів Pb<sup>2+</sup>-v<sub>c</sub><sup>-</sup> приводять до існування двох каналів збудження люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>: прямого збудження та збудження, зумовленого перепоглинанням випромінювання нанокристалів Cs<sub>4</sub>PbCl<sub>6</sub> і одиничних свинцевих центрів типу Pb<sup>2+</sup>-v<sub>c</sub><sup>-</sup> з  $\lambda_{max}$ =375 і 360 нм відповідно.

При збудженні кристалів  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Cl-Pb}$  (x=0,2 і 0,05) квантами з енергією  $\text{E}_{36} > 14$  еВ ( $\lambda_{36} \leq 80$  нм), крива кінетики загасання нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> описується двоекспоненційним наближенням з часами загасання  $\tau_{f1} = 1,3$  нс і  $\tau_{f2} = 18,6$  нс (рис. 9).



Рис. 9. Криві кінетики загасання люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>, збудженої в спектральній області остовно-валентних переходів,  $\lambda_{36}$ =80 нм (крива 1) та в області прозорості,  $\lambda_{36}$ =320 нм (крива 2) матриці Rb<sub>0,95</sub>Cs<sub>0,05</sub>Cl. Крива кінетики загасання люмінесценції монокристала CsPbCl<sub>3</sub>, збудженого світловими хвилями,  $\lambda_{36}$ =320 нм представлена кривою 3.

Це є наслідком того, що при  $E_{36} > 14$  еВ виникає остовновалентна люмінесценція матриці  $Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl$  з часом загасання  $\tau = 1,3$  нс, яка ефективно перепоглинається нанокристалами CsPbCl<sub>3</sub>. Додатково це підтверджується наявністю смуги випромінювання нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> у спектрі люмінесценції кристалів  $Rb_{1-x}Cs_xCl$ -

З використанням методу атомно-силової мікроскопії (AFM) була досліджена топологія площини сколу кристала  $Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl$ -Pb (рис. 10).



Рис. 10. AFM картина площини сколу кристала Rb<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>Cl-Pb.

Просторова картина розміщення Pb-вмісних нанокристалів на поверхні сколу кристала Rb<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>Cl-Pb наведена на рис. 11.

Розміри Рb-вмісних нанокристалів у площині сканування є спотвореними внаслідок так званого tip convolution effect, який обумовлений тим, що скануюча голка має певний діаметр ( $\sim 50$  нм). Це призводить до завищення лінійних розмірів нанокристалів у площині сканування. Унаслідок цього коректною є лише оцінка розмірів наночастинок по z-компоненті. Оцінені таким шляхом розміри Pbвмісних нанокристалів у кристалічній матриці  $Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl$  знаходяться в межах 4 ÷ 30 нм. [29].

Варто зауважити, що контрастність спостережуваних свинцевовмісних нанокристалів, розміщених на поверхні кристалічних ско-



Рис. 11. Просторова картина розміщення Рb-вмісних нанокристалів на поверхні сколу кристала Rb<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>Cl-Pb.

лів кристала  $Rb_{0,95}Cs_{0,05}Cl-Pb$ , вигідно відрізняється від аналогічних зображень, отриманих при дослідженні тонких плівок  $CsX:PbX_2$  (X= Cl, Br, I) [30-32]. Це пояснюється тим, що спостережувані нанокристали  $CsPbX_3$  (X=Cl,Br,I) у тонких плівках завуальовуються текстурою плівки.

Цікава ситуація реалізується в кристалах RbBr-Pb. При концентраціях активатора  $C_{Pb} \ge 1$  мол.% у спектрах люмінесценції кристалів RbBr-Pb, які піддавалися тривалому (t = 20÷100 год) високотемпературному (T = 150÷250 °C) відпалу, реєструються смуги люмінесценції одиничних свинцевих центрів Pb<sup>2+</sup>-v<sub>c</sub><sup>-</sup>, комплексних свинцевих центрів типу молекули PbBr<sub>2</sub> і нанокристалів типу RbPbBr<sub>3</sub> (рис. 12 а, б).

Зауважимо, що кристал  $RbPbBr_3$  існує лише у вигляді високотемпературної фази, а при охолодженні (при T = 670 K) зазнає рекристалізаційного розпаду за схемою [33]:

$$7 \text{RbPbBr}_3 \rightarrow 3 \text{RbPb}_2 \text{Br}_5 + \text{Rb}_4 \text{PbBr}_6$$

що приводить до відсутності кристалічної фази RbPbBr<sub>3</sub> навіть при загартуванні зразків RbPbBr<sub>3</sub>, під час пониження температури від 670 до 300 К.

У зразках  $RbPbBr_3$ , охолоджених до T = 4,2 K, у спектрах люмінесценції реєструється залишкова вузькосмугова люмінесценція,





Рис. 12. Спектри люмінесценції (1,2.3) і спектри збудження смуг люмінесценції (1',2',3') кристалів RbBr-Pb (С<sub>*Pb*</sub> = 0,5 мол.%) (a), RbBr-Pb (С<sub>*Pb*</sub> = 1 мол.%) (б) і RbPbBr<sub>3</sub> (в). Кристал RbBr-Pb (С<sub>*Pb*</sub> = 0,5 мол.%); Т = 77 К: 1.  $\lambda_{36}$  = 305 нм; 2.  $\lambda_{36}$  = 320 нм; 1'.  $\lambda_{max}$  = 380 нм; 2'.  $\lambda_{max}$  = 365 нм. Кристал RbBr-Pb (С<sub>*Pb*</sub> = 1 мол.\%), Т = 77 К: 1  $-\lambda_{36}$  = 343 нм; 2.  $\lambda_{36}$  = 330 нм; 3.  $\lambda_{36}$  = 305 нм; 1';  $\lambda_{max}$  = 365~нм; 2'.  $\lambda_{max}$  = 425 нм; 3'.  $\lambda_{max}$  = 368 нм. Кристал RbPbBr<sub>3</sub>, T=4,2 К: 1.  $\lambda_{36}$  = 313 нм, 1'.  $\lambda_{max}$  = 416 нм; 2'.  $\lambda_{max}$  = 467 нм; 3'.  $\lambda_{max}$  = 580 нм.

спектральне положення якої майже ідентичне зі спектральним положенням вузькосмугової люмінесценції кристала RbBr-Pb з  $\lambda_{max}$  = 468 нм (див. рис. 12,6).

Вузькосмугова люмінесценція нанокристалів RbPbBr<sub>3</sub>, диспергованих у матриці RbBr, реєструється в температурному діапазоні 4,2÷150 К, тоді як вузькосмугова люмінесценція кристала RbPbBr<sub>3</sub> може бути зареєстрована лише при температурах T  $\leq$  35 К. Ці факти вказують на те, що просторове обмеження нано- та мікрокристалів RbPbBr<sub>3</sub> матрицею RbBr приводить до всестороннього тиску, якого зазнають нано- та мікрокристали RbPbBr<sub>3</sub> з боку матриці RbBr. В результаті такого стискання кристалохімічна стійкість нано- та мікрокристалів RbPbBr<sub>3</sub> підвищується.

Подібний вплив режиму просторового обмеження на стійкість високотемпературної модифікації мікрокристалів CuI та HgI<sub>2</sub>, включених у різні діелектричні матриці, описаний в роботах [34,35].

Час загасання вузькосмугової люмінесценції нанокристалів RbPbBr<sub>3</sub>, диспергованих у матриці RbBr, виміряний при імпульсному збудженні ксеноновою лампою, становить  $\tau \leq 0,5$  нс. Такий часовий параметр даної смуги люмінесценції дає підставу приписати її випромінювальній анігіляції вільного екситона мікрокристалів RbPbBr<sub>3</sub>.

# 6. Агрегатування йонів свинцю в широкозонних перовскитоподібних матрицях $CsCaCl_3$ , $CsSrCl_3$ , $CsMgCl_3$ , $RbPbCl_3$ і $CsCdBr_3$

Вибір матриці в цьому випадку спричинений очікуванням більш простого механізму утворення свинцевовмісних нано- і мікрокристалів, враховуючи подібну перовскитову структуру елементарних комірок матриці та інородного нановключення.

В результаті проведених нами досліджень встановлено, що в перовскитоподібних матрицях співіснують окремі свинцеві центри, складні свинцеві центри типу молекули PbCl<sub>2</sub> та нанокристали CsPbCl<sub>3</sub>. Відповідно в спектрах люмінесценції співіснують смуги випромінювання цих трьох центрів. Як підтвердження цього, на рис. 13 наведені спектри люмінесценції кристала CsSrCl<sub>3</sub>-Pb.

Середній радіус нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>, диспергованих у перовскитових матрицях, оцінений за формулою (4.1), становить 4,7 нм [24].

На відміну від монокристала CsPbCl<sub>3</sub>, для якого характерна тільки швидка компонента люмінесценції з  $\lambda_{max} = 419,6$  нм, вузька смуга



Рис. 13. Спектр люмінесценції швидкої (криві 1) та повільної (криві 2) компонент смуг люмінесценції кристала  $\text{CsSrCl}_3 - 0.5$  мол. % Рb при  $\lambda_{36}$ = 320 або 250 нм (а);  $\lambda_{36}$ = 170 нм (б) та  $\lambda_{36}$ = 120 нм (в). Т = 10 К.

люмінесценції з  $\lambda_{max} = 416$  нм кристала CsSrCl<sub>3</sub>-Pb характеризується як швидкою, так і повільною компонентами люмінесценції. Як видно з рис. 14, спектр збудження швидкої компоненти люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> (крива 1) сильно спотворений за рахунок більш ефективного поглинання збуджуючої радіації одиничними (А-, В-, С-, D-смуги поглинання вказані на рис. 14 в) і складними свинцевими центрами. Співпадіння структури спектра збудження швидкої і повільної компонент люмінесценції з  $\lambda_{max} = 360$  нм вказує на факт перепоглинання нанокристалами CsPbCl<sub>3</sub> свічення складних свинцевих центрів з  $\lambda_{max} = 360$  нм (рис. 14, криві 1, 2 і 6).

Певна подібність структури спектрів збудження швидкої компоненти смуги люмінесценції з  $\lambda_{max} = 360$  нм (крива 6) зі структурою спектрів збудження смуги люмінесценції кристала PbCl<sub>2</sub> з  $\lambda_{max}$ = 330 нм (крива 7) вказує на близькість будови складних свинцевих центрів до молекули PbCl<sub>2</sub>. Отже, свинцеві центри в CsSrCl<sub>3</sub>-Pb агрегатизуються у вигляді двох типів нанокристалів (CsPbCl<sub>3</sub> та PbCl<sub>2</sub>).

Скорочення часу загасання  $\tau_{f1}$  люмінесценції нанокристалів (0,40 нс) відносно монокристала CsPbCl<sub>3</sub> (0,48 нс) пояснюється проявом просторового квантування. Збудження кристала CsSrCl<sub>3</sub>-Pb квантами з енергією більше 14 еВ приводить до остовно-валентної люмінесценції матриці CsSrCl<sub>3</sub>, що ефективно передається нанокристалам CsPbCl<sub>3</sub> і супроводжується випромінюванням із часом загасання 1,3 нс.

У перовскитоподібній матриці RbPbCl<sub>3</sub> каркасна просторова сітка окта<br/>едрів (PbCl<sub>6</sub>)<sup>4–</sup> є вже готовою. У випадку системи RbPbCl<sub>3</sub>-Cs важливо було перевірити, чи може температурна активація руху йонів цезію привести до утворення кластерів типу CsPbCl<sub>3</sub>. Спектр люмінесценції кристала RbPbCl<sub>3</sub>-Cs при збудженні в області прозорості матриці RbPbCl<sub>3</sub> ( $\lambda_{36}=335$  нм) представлений відносно вузькою смугою з півшириною  $\Delta H\approx 0,03$  eB і максимумом свічення  $\lambda_{max}$  = 419 нм (рис. 15) [36].

Причина відсутності характерного короткохвильового зсуву смуги люмінесценції нанокристалів відносно монокристалів CsPbCl<sub>3</sub> полягає, очевидно, в тому, що поряд із квантово-розмірним ефектом нанокристали CsPbCl<sub>3</sub> з катіоном Cs<sup>+</sup> з радіусом 1,65 Åзнаходяться під впливом значного тиску пружної деформації з боку матриці RbPbCl<sub>3</sub>, де йонний радіус рубідію становить 1,49 Å.

Двоекспоненційна апроксимація кривих загасання фотолюмінес-



Рис. 14. Спектри збудження: (а) швидкої (крива 1) та повільної (крива 2) компонент загасання смуги випромінювання з  $\lambda_{max}$ =416 нм кристала CsSrCl<sub>3</sub>-0.5мол.% Pb; (б) смуги випромінювання вільного екситона 419.6нм монокристала CsPbCl3 (крива 3); швидкої і повільної компонент загасання смуги випромінювання 300нм одиничних Pb<sup>2+</sup>-центрів у CsSrCl<sub>3</sub> (криві 4 і 5 відповідно); (г) швидкої (крива 6) компоненти загасання смуги випромінювання з  $\lambda_{max}$ =360 нм складних свинцевих центрів в CsSrCl<sub>3</sub> та швидкої (крива 7) компоненти загасання смуги випромінювання з  $\lambda_{max}$ =330 нм кристала PbCl<sub>2</sub>. Спектр відбивання матриці CsSrCl<sub>3</sub> (крива 8). T=10K.



Рис. 15. Спектри люмінесценції кристала RbPbCl<sub>3</sub>-2мол.%Cs (крива 1) і монокристала CsPbCl<sub>3</sub> (крива 2) при  $\lambda_{36}$ =335 нм. T=10K.

ценції нано- і монокристала CsPbCl<sub>3</sub> описується часами загасання відповідно  $\tau_{f1} = 0,27$  нс,  $\tau_{f2} = 10$  нс і  $\tau_{f1} = 0,48$  нс,  $\tau_{f2} = 7,0$  нс (рис. 16).

Скорочення часу загасання  $\tau_{f1}$  люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>, диспергованих у матриці RbPbCl<sub>3</sub>, порівняно з часом, характерним для монокристала CsPbCl<sub>3</sub>, може бути обумовлене просторовим квантуванням.

Кінетика загасання люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> при збудженні в області екситонного або зона-зонного поглинання,  $\lambda_{36}$ = 248 нм (E<sub>36</sub> = 5,0 eB), відтворює криву кінетики загасання смуги випромінювання АЛЕ матриці RbPbCl<sub>3</sub> з  $\lambda_{max}$  = 390 нм (рис. 17, криві 2, 3).

Крива кінетики загасання люмінесценції нанокристалів у цьому випадку описується константами загасання:  $\tau_{f1} \approx 4$  нс (для АЛЕ матриці RbPbCl<sub>3</sub>  $\tau_{f1} \approx 4$  нс). Крім того, в обох випадках присутня також повільна компонента  $\tau_s$ , тривалість якої значно перевищує часові можливості використання методики. Наявність повільної компоненти в кінетиці загасання люмінесценції АЛЕ матриці RbPbCl<sub>3</sub> пояснюється існуванням метастабільного підрівня релаксованого стану катіонного екситона. Наявність у кривій кінетики загасання люмі-



Рис. 16. Криві кінетики загасання люмінесценції монокристалів CsPbCl<sub>3</sub> (1), нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> (2), диспергованих у матриці RbPbCl<sub>3</sub>, збудженої в області прозорості матриці RbPbCl<sub>3</sub> ( $\lambda_{36}$ =332 нм).Збуджуючий імпульс показаний кривою 3. T=10K.



Рис. 17. Криві кінетики загасання люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>, диспергованих у матриці RbPbCl<sub>3</sub>, збудженої в області прозорості матриці RbPbCl<sub>3</sub> ( $\lambda_{36}$ =332 нм) (крива 1), в області зоназонного поглинання матриці RbPbCl<sub>3</sub> ( $\lambda_{36}$ =248 нм) (крива 2) та люмінесценції АЛЕ матриці RbPbCl<sub>3</sub> з  $\lambda_{36}$ =390 нм при збудженні в області зона-зонного поглинання матриці RbPbCl<sub>3</sub> ( $\lambda_{36}$ =248 нм) (крива 3). T=10K.

несценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> компоненти зі сталою загасання  $\tau_f$  = 4нс, при збудженні кристала RbPbCl<sub>3</sub>-Cs в області фундаментального поглинання, підтверджує факт перепоглинання випромінювання АЛЕ матриці RbPbCl<sub>3</sub> з  $\lambda_{max}$  = 390 нм у кристалі RbPbCl<sub>3</sub>-Cs нанокристалами CsPbCl<sub>3</sub>.

Певні особливості характерні для спектрів люмінесценції нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub>, диспергованих у матриці CsCdBr<sub>3</sub>. Для пояснення структури спектрів люмінесценції кристалів CsCdBr<sub>3</sub>-Pb (C<sub>Pb</sub>= 0,05 і 1 мол.%), які піддавалися різним режимам високотемпературного відпалу, збуджених в області прозорості матриці CsCdBr<sub>3</sub> ( $\lambda_{36}$ = 340 нм, рис. 18), зроблено припущення про утворення нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub> планарного типу певної товщини [37].

Таке припущення грунтується на враховуванні особливостей кристалічної будови матриці CsCdBr<sub>3</sub>, а саме: кристалічна структура CsCdBr<sub>3</sub> реалізується у вигляді площинних шарів, утворених октаедрами [CdBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, які слабо зв'язані між собою іонами Cs<sup>+</sup> [38].

Очевидно, що нанокристали CsPbBr<sub>3</sub>, що утворюються в матриці CsCdBr<sub>3</sub>, значно легше розбудовуються в площині, паралельній до шарів, утворених октаедрами [CdBr<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, а в напрямку, перпендикулярному до цих шарів, розбудова цих нанокристалів відбуватиметься з певним просторовим обмеженням.

Якщо допустити, що серія вузьких смуг із  $\lambda_{max} = 520, 512, 495$ і 483 нм представляє собою набір смуг випромінювання нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub> планарного типу різної товщини, що утворюються в міжшаровому просторі слабо зв'язаних між собою [CdBr<sub>6</sub>]<sup>4–</sup> шарів, то з врахуванням того, що числові значення постійної гратки монокристала CsPbBr<sub>3</sub> a = 5,87 Å [39] півтовщини R<sub>QD</sub> планарних нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub> можуть бути оцінені, як R<sub>QD</sub> = na (n = 6,5,4 і 3 шари) для смуг випромінювання  $\lambda_{max} = 520, 512, 495$  і 483 нм відповідно.

Аналіз люмінесцентно-кінетичних характеристик нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub>, диспергованих у матриці CsPbBr<sub>3</sub>, показав наступне:

В області прозорості матриці CsPbBr<sub>3</sub> ( $\lambda_{36} = 340$  нм) здійснюється процес прямого збудження люмінесценції нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub> з основним часом загасання  $\tau_f = 0,49$  нс. Спектральне перекривання смуги люмінесценції нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub> зі смугою власної люмінесценції матриці CsCdBr<sub>3</sub> з  $\lambda_{max} = 560$  нм приводить до наявності повільної компоненти в кінетиці загасання люмінесценції нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub> із  $\tau_s = 200$  нс. При збудженні кристала CsCdBr<sub>3</sub>-Pb світлом з довжиною хвилі  $\lambda_{36} \leq 330$  нм кінетика загасання люмінесценції нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub> не може бути виділена в чистому

30



Рис. 18. Спектри люмінесценції кристалів CsCdBr<sub>3</sub>-Pb із різними концентраціями активатора і різною тривалістю високотемпературного (T=200<sup>o</sup>C) відпалу (криві 1-4) при збудженні світловими хвилями із довжиною хвилі збудження  $\lambda_{36}$ =340нм: C<sub>Pb</sub>=1мол.%; t<sub>відп</sub>=100год. (крива 1); C<sub>Pb</sub>=1мол.%; t<sub>відп</sub>=75год. (крива 2); C<sub>Pb</sub>=1мол.%; t<sub>відп</sub>=30год. (крива 3); C<sub>Pb</sub>=0.05мол.%; t<sub>відп</sub>=100год. (крива 4). Стрілкою позначено спектральне положення смуги випромінювання вільного екситона монокристала CsPbBr<sub>3</sub>. T=77K.

вигляді, оскільки містить в собі сліди кінетики загасання власної люмінесценції матриці CsPbBr<sub>3</sub> з  $\lambda_{max} = 500$  нм.

В області власного поглинання матриці CsCdBr<sub>3</sub> (E > 5,5 eB) люмінесценція нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub> збуджується малоефективно. Незначна за інтенсивністю люмінесценція нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub> може бути пояснена перепоглинанням нанокристалами випромінювання одиничних  $Pb^{2+}$ -центрів та прямим збудженням нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub>, які знаходяться на поверхні сколу кристала CsCdBr<sub>3</sub>-Pb.

При збудженні кристала CsCdBr<sub>3</sub>-Pb фотоквантами з енергією  $E_{36} = 10,76$  eB здійснюється процес прямого збудження нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub> планарного типу, диспергованих у матриці CsCdBr<sub>3</sub>. Крім прямого збудження, люмінесценція нанокристалів CsPbBr<sub>3</sub> збуджується також внаслідок перепоглинання випромінювання одиничних свинцевих центрів з  $\lambda_{max} = 380$  нм. Матричне свічення з  $\lambda_{max} = 560$  нм у цьому випадку відсутнє.

# 7. Агрегатування іонів свинцю в діелектричних матрицях зі структурою типу PbCl<sub>2</sub>

Дослідження, проведені нами в роботі [25], показали, що тривалий ((t =  $30 \div 100$  год) високотемпературний (T =  $150 \div 250$  °C)) відпал кристалів PbCl2-Cs (C<sub>Cs</sub> =  $0,1 \div 3$  мол. %) приводить до утворення нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> різного розміру, вбудованих всередину матриці PbCl<sub>2</sub>.

Зауважимо, що утворення вказаних нано- чи мікрокристалів у цьому випадку за своїм механізмом відповідає кристалізації кристалів  $CsPbX_3$  (X=Cl, Br) із розчину в розплаві  $PbX_2$  (X=Cl, Br), оскільки температура кристалізації кристалів  $CsPbX_3$  (X=Cl, Br) вища, ніж температура плавлення  $PbX_2$ (X=Cl, Br).

Спектри люмінесценції кристала PbCl<sub>2</sub>-Cs, збудженого в області прозорості матриці PbCl<sub>2</sub>(E<sub>36</sub>= 3,87 eB) та монокристала CsPbCl<sub>3</sub>, структура і спектральне положення смуги люмінесценції вільного екситона якого не залежать від енергії збуджуючих квантів, наведені на рис. 19.

Як видно з рис. 19, у випадку кристала PbCl<sub>2</sub>-Cs спостерігається збільшення півширини смуги люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>, диспергованих у матриці PbCl<sub>2</sub>, порівняно з відповідним параметром монокристала CsPbCl<sub>3</sub>. Це пов'язано, очевидно, з утворенням в процесі температурної обробки нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> різних розмірів. Для пояснення довгохвильового зсуву смуги люмінесценції нано-



Рис. 19. Спектри люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>, диспергованих у матриці PbCl<sub>2</sub> (1) і монокристала CsPbCl<sub>3</sub> (2), при  $E_{36}$ = 3,87 eB (1) та  $E_{36}$ = 5,12 eB (2). T = 10 K.

кристалів CsPbCl<sub>3</sub>, диспергованих у матриці PbCl<sub>2</sub>, припускається, що в цьому випадку випромінювання вільного екситона монокристала CsPbCl<sub>3</sub> (E<sub>1</sub>= 2,954 eB) ускладнене, а реалізується лише випромінювання зв'язаного екситона (E<sub>2</sub>= 2,91 eB) і тоді смуга люмінесценції зв'язаного екситона нанокристала CsPbCl<sub>3</sub> з E = 2,93 eB є зміщеною в короткохвильовий бік відносно смуги випромінювання зв'язаного екситона монокристала CsPbCl<sub>3</sub> з E<sub>2</sub>= 2,91 eB на  $\Delta$ E = 21 meB, як це передбачено у випадку реалізації квантово-розмірного ефекту.

Другою причиною довгохвильового зсуву максимума смуги випромінювання нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> в матриці PbCl<sub>2</sub> в порівнянні зі смугою випромінювання вільного екситона монокристала CsPbCl<sub>3</sub> може бути всесторонній тиск, якого зазнають нанокристали з боку матриці PbCl<sub>2</sub>.

Вузькосмугова люмінесценція з  $\lambda_{max} = 423$  нм кристала PbCl<sub>2</sub>-Cs характеризується як швидкою, так і повільною компонентами люмінесценції. Поява повільної компоненти люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> з  $\lambda_{max} = 423$  нм є результатом перепоглинання люмінесценції автолокалізованого екситона матриці PbCl<sub>2</sub> з  $\lambda_{max} = 330$  нм, що

видно з подібності спектрів збудження повільної компоненти люмінесценції нанокристала CsPbCl<sub>3</sub> і власної люмінесценції автолокалізованого екситона матриці PbCl<sub>2</sub> з  $\lambda_{max} = 330$  нм у спектральному діапазоні 4,4 < E<sub>36</sub> <4,9 eB (рис. 20, криві 3 і 5). Аналогічне перепоглинання характерне і для швидкої компоненти люмінесценції автолокалізованого екситона матриці (криві 1 і 4). Мала ефективність збудження повільної і швидкої компонент люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> квантами з енергією 5,5 < E<sub>36</sub> < 8 eB пояснюється

малою ефективністю збудження власної люмінесценції автолокалізованого екситона матриці PbCl<sub>2</sub> в цьому енергетичному діапазоні (крива 6).

Кінетика загасання люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub>, диспергованих у матриці PbCl<sub>2</sub>, характеризується швидкими ( $\tau_{f1}$ = 0,30 нс,  $\tau_{f2}$ = 1,7 нс,  $\tau_{f3}$ = 23,4 нс) та повільною ( $\tau_s \approx 10$  мкс) компонентами. Скорочення швидкої компоненти часу загасання люмінесценції нанокристалів CsPbCl<sub>3</sub> ( $\tau_{f1} \approx 0,30$  нс) порівняно з часом, характерним для монокристала CsPbCl<sub>3</sub>( $\tau_{f1} \approx 0,48$  нс) пояснюється проявом просторового квантування.

Таким чином, утворення нано- і мікрокристалів типу CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) у наведених вище кристалічних матрицях є результатом схильності йонів  $Pb^{2+}$  до агрегатизації і можливості температурно активованого руху катіонних і аніонних вакансій

Аналізуючи спектрально-люмінесцентні і люмінесцентно-кінетичні параметри моно- і нанокристалів, можна зауважити, що спектральне положення смуги випромінювання вільного екситона нанокристалів CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) відносно смуги випромінювання вільного екситона відповідного монокристала CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) залежить від результуючого впливу двох факторів: квантово-розмірного ефекту, що зсуває смугу випромінювання вільного екситона у високоенергетичну сторону спектра, і гідростатичного тиску, якого зазнають нанокристали з боку матриці. Цей тиск зсуває смугу випромінювання вільного екситона у низькоенергетичну сторону спектра.

Квантово-розмірний ефект проявляється також у скороченні часу загасання  $\tau_f$ люмінесценції нанокристалів CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) порівняно з часом, характерним для відповідних монокристалів CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I). Згідно з теоретичними оцінками, скорочення часу загасання люмінесценції нанокристалів спостерігається в тому випадку, коли діаметр нанокристалів не перевищує десяти екситонних радіусів відповідного об'ємного кристала [20].

Це особливо важливо для оцінки розміру нанокристала в тому випадку, коли реєструється довгохвильовий зсув максимуму смуги



Рис. 20. а. – Спектри збудження швидкої (крива 1) та повільної (крива 2) компонент люмінесценції кристала PbCl<sub>2</sub>– 0,05 мол. % С<br/>с з  $\lambda_{max} = 423$  нм, смуги люмінесценції вільних екситонів монокристала CsPbCl<sub>3</sub><br/>з $\lambda_{max} = 419,5$  нм (крива 3), смуги люмінесценції кристала PbCl<sub>2</sub> – 0,05 мол. % С<br/>s з $\lambda_{max} = 330$  нм; б – спектри збудження смуги люмінесценції кристала PbCl<sub>2</sub> з  $\lambda_{max} = 330$  нм (крива 5) та спектр<br/> відбивання кристала PbCl<sub>2</sub> (крива 6). T = 10 К.

випромінювання нанокристалів порівняно зі смугою випромінювання власної люмінесценції монокристала (ця ситуація реалізується в кристалі PbCl<sub>2</sub>- Cs).

Виходячи з представленого вище, можна зробити такі **висновки**: Довготривалий (t = 25÷200 год) високотемпературний (T = 150÷ 250°C) відпал деяких кристалічних матриць зі структурою CsCl (CsCl, CsBr, CsI); NaCl [Rb<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cl, K<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cl, Rb<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Br, K<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Br, K<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>Br (x = 0÷0,3), RbBr]; перовскита (CsCaCl<sub>3</sub>, CsMgCl<sub>3</sub>, CsSrCl<sub>3</sub>, RbPbCl<sub>3</sub>, CsCdBr<sub>3</sub>) і котуніту (PbCl<sub>2</sub>), активованих йонами свинцю (C<sub>Pb</sub> = 0,01÷5 мол.%), приводить до утворення нанокристалів типу CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) і Cs<sub>4</sub>PbX<sub>6</sub>(X = Cl, Br, I), диспергованих у відповідній матриці. Режим просторового обмеження в кристалах RbBr-Pb (C<sub>Pb</sub> = 1 мол.%) і NaI-Pb (C<sub>Pb</sub> = 1 мол.%) приводить до кристалохімічної стійкості нанокристалів RbPbBr<sub>3</sub> і NaPbI<sub>3</sub>, диспергованих у кристалічних матрицях RbBr і NaI відповідно.

Люмінесцентно-кінетичні дослідження нанокристалів  $CsPbX_3(X = Cl, Br, I)$ , диспергованих у діелектричних матрицях, показали, що в них реалізується квантово-розмірний ефект, який проявляється в короткохвильовому зсуві максимуму смуги випромінювання вільного екситона і скороченні часу загасання люмінесценції нанокристалів (до десятків пікосекунд) порівняно з відповідними параметрами монокристалів  $CsPbX_3$  (X = Cl, Br, I). Середній діаметр нанокристалів  $CsPbX_3$  (X = Cl, Br, I). визначений на основі аналізу люмінесцентних характеристик, становить ~ 10 нм.

Утворення нанокристалів є результатом термічно-активованого руху аніонних і катіонних вакансій, йонів цезію та схильності йонів свинцю до агрегатизації. Збільшення аніонного радіуса активатора  $PbX_2$  (X = Cl $\rightarrow$ Br $\rightarrow$ I), що вводиться у матрицю CsCl, CsBr, CsI, зменшує рухливість аніонної вакансії  $V_a^+$ , чим перешкоджає процесові агрегатизації одиничних центрів  $Pb^{2+}$ - $v_c^-$ .

При збудженні люмінесценції названих вище кристалів в області прозорості відповідної матриці здійснюється пряме оптичне збудження нанокристалів CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br), диспергованих у відповідній матриці. Конкуруючими процесами при цьому є поглинання енергії збуджуючих квантів одиничними центрами Pb<sup>2+</sup>-v<sub>c</sub><sup>-</sup>, складними свинцевими центрами типу молекул PbCl<sub>2</sub> та нанокристалами типу Cs<sub>4</sub>PbX<sub>6</sub> (X = Cl, Br, I), що співіснують поряд з нанокристалами CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) у відповідній матриці.

Збудження люмінесценції нанокристалів  $CsPbX_3$  (X = Cl, Br, I) в області фундаментального поглинання відповідної матриці здій-

де  $\lambda_{\mathrm{aM}}$  – магнітострикція,  $\langle \sigma \rangle$  – середнє значення напруги.

Для кристаликів, вкладених в аморф<br/>ну матрицю, середня густина енергії  $\langle K\rangle$ при умов<br/>і $L_{ex}>D$ дорівнює

$$K\rangle = \frac{xK_1}{N^{1/2}},\tag{8.2}$$

де <br/>х — відношення об'єму кристаликів до всього об'єму, <br/>  $\rm K_1$  — локальна константа анізотропії нанокристаликів і

$$N = x \left(\frac{L_{ex}}{D}\right)^3,\tag{8.3}$$

є число нанокристаликів з середнім розміром D в межах об'єму обмінно кореляційної довжини. Вона визначається співвідношенням

$$L_{ex} = \left(\frac{\gamma A}{\langle K \rangle}\right)^{1/2},\tag{8.4}$$

де А – константа обмінної жорсткості нанокристалів, параметр  $\gamma$  змінюється від 0 до 1 і пов'язаний з обмінно-кореляційною довжиною аморфної матриці  $L_{\rm am}$  співвідношенням

$$\gamma = e^{\Lambda/L_{\rm am}},\tag{8.5}$$

де Л – середня відстань між поверхнями сусідніх кристаликів.

З рівнянь (8.2), (8.3) і (8.4) легко отримати вираз для середньої густини енергії магнітної анізотропії

$$K = \frac{x^2 K_1^4 D^6}{A_{\rm eb}^3}$$
(8.6)

де  $A_{e\phi} = \gamma A - eфективна константа обмінної жорсткості для кристаликів, яка залежить від природи аморфної матриці, від температури та обмінно кореляційної довжини матриці$ 

Вважаючи, що  $L_{ex} > D,$ ко<br/>ерцитивне поле ${\rm H_c}$ пропорційне шостій степені розмірів нанокриста<br/>лів

$$H_c = p_c \frac{x^2 K_1^4 D^6}{\mu_0 M_s A_{ecb}^3} + p_c \frac{K_c}{\mu_0 M_s}$$
(8.7)

Тут  $p_{\rm c}$  – безрозмірний множник, близький до одиниці,  $M_s$  – намагніченість насичення. Така залежність існує, наприклад, для сплавів Fe-Si-B-M-Cu (М – метали IV-VI груп). Як бачимо, коерцитивне поле пропорційне шостій степені розміру нанокристаликів *D*. Залежність H<sub>c</sub> від *D* наведена в роботі [42] для сплавів

снюється переважно шляхом перепоглинання випромінювання одиничних, складних свинцевих центрів та власного випромінювання матриці. В цих випадках часові параметри люмінесценції нанокристалів відтворюють часові характеристики випромінювання, що перепоглинається. У випадку матриць CsCl, Pb<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cl, K<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cl, Rb<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Br, K<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Br (x = 0,05÷0,3), CsSrCl<sub>3</sub> при енергії збуджуючих квантів E<sub>36</sub> ≥ 14 еВ здійснюється ефективне перепоглинання остовно-валентної люмінесценції, що супроводжується випромінюванням нанокристалів з часом загасання люмінесценції  $\tau = 1,3$ ÷ 1,5 нс.

### 8. Дослідження магнітних характеристик аморфних матеріалів з втіленням магнітоактивних нано- та мікрокристалів

### 8.1. Вплив нановтілень на коерцитивне поле та залишкову намагніченість

Аморфна речовина, в яку вбудовані нанокристалики може бути магнітно м'якою або магнітно твердою, залежно від розмірів кристаликів. Магнітна м'якість залежить від відношення обмінно-кореляційної довжини  $L_{ex}$  до орієнтаційно-флуктуаційної довжини D, або відношення товщини доменної стінки до середнього розміру кристаликів. У випадку  $L_{ex} >> D$  вплив хаотично орієнтованих магнітних моментів усереднюється, тому доменна стінка може рухатися без перешкод, внаслідок чого зменшується коерцитивне поле, а речовина стає магнітно м'якою.

В роботах [40, 41] представлена теорія, яка базується на наближенні випадкової анізотропії. В ній врахований двофазний характер нанокристалічних матеріалів. В цій теорії флуктуації орієнтацій легких осей поділяють за їхніми Фур'є-компонентами на довгохвильові, які більші за D та короткохвильові. Вклад в магнітну анізотропію дають довгохвильові флуктуації.

В аморфній речовині ці флуктуації складають близько 1нм, а кореляційна довжина – близько 1мм. Тому макроскопічна магнітна анізотропія є повністю усереднена. Проте напруги, які існують в аморфній матриці, дають вклад в густину енергії магнітної анізотропії К<sub>ам</sub> через –магніто-пружний ефект

$$K_{\rm am}\frac{3}{2}\lambda_{\rm am}\left\langle\sigma\right\rangle\tag{8.1}$$

Залежність  $D^6$  добре узгоджується з експериментальними даними для x<29. При x>45 починають утворюватися нанокристалики  $\beta$ -Co. Методом рентгеноструктурного аналізу було доведено наявність нанокристаликів у сплаві. В [43] для сплавів Fe<sub>73,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub> закон  $D^6$  має місце у випадку, коли розмір кристалика D<40-50нм.

Для деяких нанокристалічних речовин, в яких енергія одновісної анізотропії більша, ніж випадкової магнітно-кристалічної анізотропії  $\langle K_1 \rangle$ , спостерігається залежність H<sub>c</sub> від *D* як  $D^3$  [44]. До таких речовин належать, наприклад, сплави Fe-Zr-B-Cu і Fe-P-C-G-Si-Cu.

При підвищенні температури константа обмінної взаємодії між двома нанокристаликами  $A_{e\phi}$  зменшується за таким законом

$$A_{\rm e\varphi} \sim M_{\rm am}^2 \sim \left(1 - \frac{T}{T_c^{\rm am}}\right)^2 \tag{8.8}$$

де  $M_{\rm am}, T_c^{\rm am}$  відповідно намагніченість насичення і температура Кюрі аморфної матриці. Тому, як випливає з рівняння (8.8), зростає коерцитивне поле H<sub>c</sub>.Така залежність від температури спостерігається в роботі [45].

При температурах, більших за температуру Кюрі матриці ( $T > T_c^{\text{ам}}$ ), зникає обмінна взаємодія між кристаликами через матрицю. В статтях [40,41] такими нанокристаликами є  $\alpha$ -FeSi. Їх розмір приблизно 10 нм. Тому коерцитивне поле H<sub>c</sub>, пройшовши через максимум в точці T<sub>c</sub>, яка близька до температури Кюрі  $T_c^{\text{ам}}$ , спадає. На рис.21 зображено температурну залежність коерцитивного поля для зразків Fe<sub>73,5</sub>Cu<sub>1</sub>Ta<sub>3</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>, відпалених прирізних температурах протягом години.

В статті [46] порівнюються магнітні властивості двох зразків  $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Cu_1Nb_3$ , виготовлених у вигляді дроту діаметром 120 мкм і мікродротини діаметром 10 мкм.

На рис.22а і рис.23а зображено петлю гістерезису аморфних відповідно, дротини і мікродротини. В останній спостерігається більше коерцитивне поле. Це пояснюється появою більших внутрішніх напруг в мікродротині і, внаслідок цього – більшої магніто-пружної енергії.

На рис.22 і 23 показано вигляд петлі гістерезису при різних температурах відпалу (400, 460 і 550 °C) для двох типів зразків. Для дротини магнітні властивості при різних температурах відпалу по-



Рис. 21. Температурна залежність коерцитивного поля H<sub>c</sub> для зразків Fe<sub>73,5</sub>Cu<sub>1</sub>Ta<sub>3</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub> відпалених при різних температурах протягом години [41].

дібні до магнітних властивостей великих зразків і їх можна узагальнити таким чином:

1) Зменшення коерцитивного поля внаслідок релаксації внутрішніх напруг в аморфному стані (температура відпалу приблизно 400 °C).

2) Магнітне затверднення при температурі відпалу близько 460°С. Це відбувається внаслідок виділення кластерів з діаметром середньому 5нм, збагачених атомами міді. Одночасно з цими кластерами утворюються зародки  $\alpha$ -FeSi. Відстань між такими маленькими включеннями є більша ніж обмінно-кореляційна довжина аморфної матриці  $L_{\rm ам}$ . Тому вкладом цих нанокристаликів в магнітне поле можна знехтувати. Вони поводяться, як дефекти, які перешкоджають рухові доменної стінки. Крім того, вони створюють в матриці додаткові напруги, які через магнітно-пружний ефект дають вклад магнітну анізотропію. Все це призводить до збільшення коерцитивного поля  $H_c$ . Утворення нанокристаликів детальніше описано в [47]. Їх можна виявити електронним мікроскопом, за допомогою мессбауерівської спектроскопії [48, 49], магнітними та іншими методами.

3) Магнітне пом'якшення при температурі приблизно 550 °С.

emu)

 $M(10^{4})$ 



Рис. 22. Петлі гістерезису для дротинок  $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Cu_1Nb_3,$ а - аморфних і відпалених протягом години при b- 400, c- 460, d- 550  $^\circ$  C.

При такій температурі росте процентний вміст кристалічної фази і утворюється сплав, який складається з рівномірно розподілених нанокристаликів з середнім розміром 10-12нм, вкладених в аморфну матрицю. Об'ємна частка нанокристалічної фази досягає 75%.). Відстань між кристаликами стає менша ніж обмінно-кореляційна довжина аморфної матриці  $L_{am}$ .

4) Сильне магнітне затверднення при вищих температурах внаслідок росту кристаликів і появи нових фаз.

Для мікродротини коерцитивне поле не змінюється з температурою відпалу, тому що релаксація напружень в зразку не є достатньо велика, щоб суттєво зменшити магнітно-пружну енергію. Петля гістерезису майже прямокутна.

Подібна форма петлі гістерезису спостерігалася в роботі [50] для нікелевих нанодротинок. Магнітне пом'якшення має місце і в сплавах FeZr(N), Fe-Sm-O, Fe-Zr-B [51-53].

Намагніченість М також складно залежить від температури [54]. На рис.24 зображено залежність М сплаву  $Fe_{76}Si_{10,3}B_{9,5}Cu_1Nb_{3,2}$  від температури для зразків, виготовлених при різних температурах відпалу.



H (Oe)

Рис. 23. Петлі гістерезису для мікродротинок  $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Cu_1Nb_3$ , а - аморфних і відпалених протягом години при b – 400, с – 460, d – 550 °C.

Подібна залежність M для  $Co_{66}Fe_4Mo_2B_{11,5}Si_{16,5}$ від температури описана в роботі [55], а також для  $Fe_{73,5-x}Co_xSi_{13,5}B_9Cu_1Nb_3$  [56]. В сплаві  $Co_{66}Fe_4Mo_2B_{11,5}Si_{16,5}$  під час відпалу утворюються нанокристалики  $Co_2B$ , в яких температура Кюрі 783К. Отже, нагрівши сплав до цієї температури, ці кристалики можна виявити.

В статті [54] також описана залежність коерцитивного поля  $H_{\rm c}$  від температури відпалу  $T_{\rm a}$ для сплаву  ${\rm Fe_{76}Si_{10,3}B_{9,5}Cu_1Nb_{3,2}}$  (рис.25). Відпал тривав протягом 1 год.



Рис. 25. Залежність коерцитивного поля від температури відпалу протягом 1 год для сплаву Fe<sub>76</sub>Si<sub>10.3</sub>B<sub>9.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3.2</sub> [54].

При температурах, нижчих від початку кристалізації коерцитивне поле зменшується з підвищенням температури відпалу. При трохи вищих температурах, які відповідають раннім стадіям нанокристалізації, спостерігається зростання коерцитивного поля. При подальшому підвищенні температури відпалу нанокристалики ростуть і середня відстань між ними стає менша ніж обмінно-кореляційна довжина, що призводить до пом'якшення сплаву. При температурах, вищих від 850 К появляються нові фази, які є сполуками бору. Внаслідок цього різко зростає коерцитивне поле.

Відношення залишкової намагніченості до намагніченості насичення  $M_r/M_s$  добре корелює з даними для коерцитивного поля (рис.26).



800

T(K)

1000

600

Крива а – для аморфного зразка. При температурі близько 550К намагніченість падає до нуля внаслідок фазового переходу феромагнетик-парамагнетик аморфної фази. Далі, починаючи з 760К намагніченість зростає. Це пов'язано з ормуванням феромагнітної нанофази  $\alpha$ -FeSi. аморфній парамагнітній матриці. При температурі близько 900К намагніченість знову падає до нуля, бо відбувається фазовий перехід феромагнетик-парамагнетик нанокристалічної фази  $\alpha$ -FeSi.

Крива b відповідає двофазній системі, що складається з аморфної фази і нанофази  $\alpha$ -FeSi. Спостерігається підвищення температури Кюрі аморфної фази із зростанням об'єму нанофази, тому що зменшується відношення Fe/B в аморфній матриці, коли формується нанофаза.

Для зразків, відпалених до кінця процесу нанокристалізації, спостерігається тільки перехід феромагнетик-парамагнетик нанофази  $\alpha$ -FeSi. (крива с).

Для повністю кристалізованих зразків при підвищенні температури намагніченість зменшується в дві стадії, що вказує на існування двох магнітних фаз з температурами Кюрі 640 і 1025К. Цими фазами є борид заліза і фаза α-FeSi. (крива d).

140

120

100

80

60

40 20

0

400

M (a.u.)



Рис. 26. Залежність відношення залишкової намагніченості до намагніченості насичення від температури відпалу для сплаву Fe<sub>76</sub>Si<sub>10.5</sub>B<sub>9.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub> [54].

### 8.2. Магніто-пружні ефекти

На магнітні властивості нанокристалічних сплавів суттєво впливають магніто-пружні ефекти. В статті [57] описано властивості сплавів Fe<sub>73,5</sub>Si<sub>13,5</sub>B<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub> під впливом механічних напруг. Найкращі м'які магнітні властивості будуть тоді, коли легкі осі нанокристаликів хаотично орієнтовані, бо це призводить до випадкового розподілу внутрішніх напруг. За таких умов середній діаметр кристалика (10нм) менший, ніж довжина обмінної взаємодії (близько 35нм), а густину магнітної енергії кристалика K=8000Дж/м<sup>3</sup> можна замінити середнім ефективним значенням  $\langle K \rangle = 10$ Дж/м<sup>3</sup>. Прикладений тиск може змінити орієнтацію нанокристаликів в якомусь переважаючому напрямку, що значно погіршує м'які магнітні властивості.

В цій статті для дослідження бралися три кільця радіусом r, зроблені з магнітних стрічок. Оскільки стрічки деформовані, то в них виникають внутрішні напруги. Вони відпалювалися при накладанні зовнішніх полів відповідно 0А/м, 400А/м в поздовжньому напрямку, 240кА/м в поперечному напрямку. В другому випадку петля гістерезису майже прямокутна. Це тому, що при відпалюванні в поздовжньому магнітному полі утвориться впорядкована доменна структура В усіх трьох випадках згинання впливає на магнітну проникливість нанокристалічних зразків значно більше ніж аморфних. Ділянки стрічки, в яких переважає стискуюча напруга, дають вклад в енергію анізотропії вздовж осі стрічки. Ділянки з розтягуючою напругою збільшують енергію анізотропії в поперечному напрямку.

#### 8.3. Спінове скло в нанокристалічних зразках

В роботі [58] досліджено температурну і часову залежність намагніченості M сильно подрібненого залізного пилу. Вимірювання проводились при різних магнітних полях H для двох типів зразків: перший був охолоджений до низьких температур у відсутності зовнішнього поля, а другий – при накладанні сильного магнітного поля понад 1000 Е (рис.27).

Така залежність прямо пов'язана з нанокристалічною структурою зразків. Кожен нанокристалик цього пилу являє собою маленький домен. При високих температурах цей пил є феромагнітний, оскільки між кристаликами існує обмінна взаємодія.

При зниженні температури виникає ефект замороження спінів, або утворення спінового скла, бо обмінна взаємодія не передається до сусідніх зерен. Магнітні моменти нанокристаликів стають хаотично орієнтовані, внаслідок чого зменшується сумарна намагніченість пилу (нижня гілка на кожному графіку). При охолодженні в магнітному полі магнітні моменти орієнтуються вздовж поля і спінове скло не виникає (верхня гілка).

Подібний перехід в стан магнітного скла спостерігали для сплавів  $Fe_{30}W_{40}Ag_{30}$  [59], FeC [60], які мали зернисту нанокристалічну структуру, а також для наночастинок  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, диспергованих в полімері [61].

Замороження магнітних моментів можна спостерігати, не тільки вимірюючи температурну, а й часову залежність намагніченості зразка (рис.28).

Як видно з рисунка, при збільшенні величини прикладеного поля час релаксації спінового скла зменшується, тобто сильне магнітне поле руйнує цей стан.

Крім ефекту магнітного скла в деяких речовин, наприклад  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематит), при низьких температурах спостерігається перехід



Рис. 27. Температурна залежність M/H для залізного пилу, виміряна в різних магнітних полях після охолодження без поля (нижня гілка кожного графіка) і в сильному магнітномуполі (верхня гілка) [58].



Рис. 28. Часова залежність намагніченості, виміряна при різних прикладених магнітних полях при T = 25 К.  $M_0$  є початкове значення намагніченості [58].

Моріна (перехід з феромагнітного в антиферомагнітний стан), внаслідок чого зменшується намагніченість. Як показано в [62], наявність нановтілень в зразку, що виникають в результаті відпалу, зростає температура цього переходу.

Оскільки в ЛПВМ є багато Fe і O, то там міг утворитися  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а тому існує перехід Моріна. Він дозволяє виявити ці кристалики.

### 8.4. Електричний опір нанокристалічних зразків

Нанокристалічні структури мають цікаві електричні властивості, зокрема, опір. В статті [63] досліджено залежність питомого опору тонкої плівки заліза Fe, напиленої на поверхню рубіна A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, від температури. Плівка мала зернисту структуру з розмірами зерен від 11нм діаметром в площині плівки і 2нм висотою до 100нм діаметром в площині плівки і 23нм висотою.

Температурну залежність опору вимірювали при накладанні магнітних полів у межах 0-5000Е. Для зразків з діаметром зерна, більшим ніж 30нм існує типова металічна поведінка температурної залежності опору. Проте, коли діаметр менший ніж 26нм, то спостерігається неметалічна поведінка. Електричний опір зростає, коли температура знижується нижче деякої характерної температури  $T_f$ , яка для зразків з діаметром зерна 16,5нм рівна приблизно 150К. Ця аномалія зникає, коли такі ж вимірювання проводити з одночасним накладанням магнітного поля близько 5000Е. Цей ефект показаний на рис.29.



Рис. 29. Температурна залежність електричного опору, поміряна при наявності магнітного поля 5000 Е і без поля.

Зникнення особливих властивостей під впливом магнітного поля наводить на думку, що опір при низьких температурах визначається залежним від спіна розсіянням, що підтверджується в [64].

Можна вважати, що кожне зерно – це маленький домен. При температурах, вищих від  $T_f$ , між такими доменами існує обмінна взаємодія, спіни орієнтуються в напрямку сусідніх доменів, а вся система є феромагнетиком. При температурах, нижих від  $T_f$ , має місце описане вище замороження спінів. Вони стають хаотично орієнтовані в просторі. Це призводить до зростання опору.

### 8.5. Магнітні властивості феромагнітних нанокристаликів, диспергованих в немагнітній матриці

В роботі [65] досліджено магнітні властивості композитів, утворених наночастинками сплаву CoNi, втілених в матрицю SiO<sub>2</sub>. Ймовірно, що дані наночастинки є монодоменні. В зовнішньому магнітному полі ці домени орієнтуються переважно в напрямку поля. На рис.30 зображено температурну залежність намагніченості різних зразків.



Рис. 30. Температурна залежність намагніченості композитів, виміряна при накладанні магнітного поля 10мТ [65].

Як видно з рис.30, при високих температурах (близьких до кімнатної) такі композити поводяться, як суперпарамагнетики. Але при низьких температурах криві намагніченості розділяються на 2 гілки. Нижня відповідає зразку, охолодженому без накладання поля. Із зниженням температури намагніченість спадає, тому що виникає згадане вище замороження магнітних моментів окремих доменів, а самі домени орієнтуються хаотично. При охолодженні з одночасним накладанням сильного зовнішнього магнітного поля намагніченість зростає (верхня гілка). Досліджувані зразки виготовлені методом іонної імплантації (криві Il-15 та Il-30 на рис.30) та методом розпаду нітратів Co i Ni (криві SG-650 i SG-800).

Якщо змоделювати ЛПВМ як скло, в яке втілені феромагнітні наночастинки, то намагніченість має залежати від температури так, як на рис.30.



Рис. 31. Залежність коерцитивного поля від концентрації Fe.

Три криві відповідають трьом зразкам, виготовленим в різних умовах. Як видно з рисунка, H<sub>c</sub> із ростом х досягає максимума і потім спадає, коли досягне перколяційного режиму.

В роблті [67] показаний вирішальний плив нановтілень на коерцитивне поле композиту Co<sub>82</sub>Pt<sub>18</sub>/C, який представляє собою магнітні нанокристалики CoPt, втілені в немагнітну матрицю С. Зразок був зроблений у вигляді плівки. Потім зразок був відпалений при температурі 375°C протягом 2год. На рис.32 зображені петлі гістерезису відпаленого і невідпаленого зразків.

Як видно з рисунка, коерцитивне поле відпаленого зразка на кілька порядків більше ніж в невідпаленого. Це пов'язано з тим, що під час відпалу ростуть кристалики CoPt і зростає обмінна взаємодія між ними

Між окремими магнітними частинками існує дипольна взаємодія, яка впливає на магнітну сприйнятливість середовища. В роботі [68] досліджувалися дипольні взаємодії між нанокристалами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з середнім розміром 8,5±1,4нм. Наночастинки були виготовлені шляхом змішування іонів Fe<sup>2+</sup> і Fe<sup>3+</sup> у воді, з наступною обробкою аміаком



Рис. 32. Вплив відпалу на петлю гістерезису композитної плівки Co<sub>82</sub>Pt<sub>18</sub>/C. а – петля, отримана в площині невідпаленого зразка ; b – петля, отримана в площині і перпендикулярно до площини плівки, відпаленої при температурі 375°C протягом 2год [67].

при 80°С. Утворені частинки покрили олеїновою кислотою і нейтралізували їх заряд. Ці кристалики об'єднали в моношар, двовимірну щільноупаковану структуру, в якій відстань між частинками приблизно 2,4нм (2D). Крім того виготовили багатошарову структуру (яку назвали Q3D). Крім цих двох ще зробили слабий розчин майже ізольованих частинок в додекані (NIP - nearly isolated particles). Для всіх трьох зразків поміряли температурну залежність магнітної сприйнятливості, уявна частина якої зображена на рис.33. Вимірювання проводились на частоті 0,1Гц. Пік сприйнятливості відповідає температурі замороження магнітних моментів, описаній вище.



Рис. 33. Температурна залежність уявної частини магнітної сприйнятливості на частоті 0,1Гц. Вставка показує зміну температури замороження із зростанням частоти для 2D зразка [68].

Як видно з рис.33, для зразків 2D і Q3D, в яких нанокристали сильно зв'язані, пік сприйнятливості знаходиться при вищій температурі, ніж для зразка NIP з майже ізольованими кристаликами. Проводячи аналогічні вимірювання для ЛПВМ, можна судити про те, як сильно зв'язані нанокристали, а отже і про те, яка їхня концентрація.

### 8.6. Магнітні властивості окремих наночастинок

Магнітні властивості зразків істотно залежать від їх розмірів. В роботі [69] досліджували намагніченість наночастинок Au, Pd і сплав Pd/Ni. Вони проявляють феромагнетизм, хоча масивні зразки цих речовин відповідно діамагнетиком, парамагнетиком та феромагнетиком.

Із зменшенням розмірів частинок, в них починають проявлятися квантово-розмірні ефекти, а хвильові функції переходять з блохоподібних в атомо-подібні. Тому кореляція спінів стає подібною до правила Хунда в атомній фізиці, чим, можливо і пояснюється цей феромагнетизм. На рис.34 зображено криві намагніченості вказаних вище зразків.



Рис. 34. Криві намагніченості, як функції від прикладеного поля для наночастинок Au, Pd і Pd/Ni із середнім діаметром приблизно 2,5нм [69].

Намагніченість частинок є функцією від їх розмірів і досягає максимуму, коли розміри наночастинок становлять близько 3нм.

Подібну суперпарамагнітну поведінку нанокристалики NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, розчинені в рідині [70].

Аномально велика магнітна сприйнятливість ЛПВМ, можливо, пояснюється наявністю в них нановтілень, які подібно до Au i Pd, через свої маленькі розміри є феромагнітними. Мабуть ними є сполуки урану та іншого палива.

### 8.7. Роль нанокристаликів в процесі саморозпилення ЛПВМ

Нано- або мікрокристалики, втілені в аморфну матрицю - один з найімовірніших, на нашу думку, варіантів структури ЛПВМ (див. також [16]). Під впливом самоопромінення в ЛПВМ утворюються дефекти, які переростають в мікротріщини. Внаслідок цього ЛПВМ руйнуються. Нанокристалики є стійкішими структурними утвореннями ніж ЛПВМ вцілому, в тому числі і аморфна матриця; слабшим, скоріше за все, є їх зв'язок з матрицею. Тому вони (див. [16]) внаслідок зіткнення з  $\alpha$ -частинками та іонами, які утворюються внаслідок радіоактивного розпаду палива, вилітають з лави. Серед частинок, що покидають лаву, є сполуки урану, зокрема UO<sub>2</sub>.

На рис.35 зображено розподіл за розмірами таких частинок



Рис. 35. Функція розподілу частинок, що вилітають з ЛПВМ, за розмірами [16].

Щоб краще уявити, які нанокристалики можуть утворитися в ЛПВМ, на основі представленого в даному розділі огляду статтей складемо табличку. В неї запишемо досліджувані сплави, і нанокрисТабл. 1. Можливі нанофази, які виникають в різних феромагнітних сплавах

Сплав	Нанокристалики
$Co_{66}Fe_4Mo_2B_{11,5}Si_{16,5}$	Со (гексагональна і кубічна
	модифікації);
	Co <sub>2</sub> B
$\operatorname{Fe}_{73,5-x}\operatorname{Co}_{x}\operatorname{Si}_{13,5}\operatorname{B}_{9}\operatorname{Cu}_{1}\operatorname{Nb}_{3}$	$.\alpha$ -FeSi;
	$\mathrm{Fe}_{3-y}\mathrm{Co}_{y}\mathrm{Si}$
	β-Co
Fe-Zr-B	$\mathrm{Fe}_{91}\mathrm{Zr}_{7}\mathrm{B}_{2}$
$\mathrm{Fe}_{73,5}\mathrm{Cu}_{1}\mathrm{Ta}_{3}\mathrm{Si}_{13,5}\mathrm{B}_{9}$	$.\alpha$ -FeSi
$Co_{82}Pt_{18}/C$	CoPt

### 9. Заключні зауваження

В даній роботі ми детально зупинились на проблемі дослідження фізичних характеристик ЛПВМ, в тому числі й магнітних. Вирішення даної проблеми представляє важливий науковий і практичний інтерес.

Слід відзначити, що на основі нагромадженої інформації про ізотопний і фазовий склад ЛПВМ та отриманих результатів експериментального дослідження фізичних, в тому числі і магнітних властивостей ЛПВМ, неможливо прийти до висновку про конкретний механізм магнітної активності ЛПВМ та конткретизувати модель, яка могла би бути використана для теоретичного дослідження магнітних властивостей конкретних ЛПВМ. Насамперед це обумовлено тим, що ми не маємо достовірної інформації про конкретні магнітоактивні сполуки, які входять в ЛПВМ, і характер їх втілення в цього типу матеріали. Адже структура ЛПВМ практично не вивчена, що є основною причиною, що перешкоджає виясненню конкретних механізмів магнітної активності ЛПВМ і розробці теоретичних моделей, які дозволили б прогнозувати їхню поведінку. Строго кажучи, (див. [7]) відсутність на сьогодні кваліфікованого несуперечливого пояснення багатьох спостережуваних явищ у даного типу матеріалах пов'язана в основному із сильною обмеженістю об'єму конкретної інформації про них, як про твердотільні об'єкти. Адже основні

властивості твердотільних об'єктів визначаються їх "гратковою"та електронними підсистемами, а також їх взаємодією. Безумовно, великий науковий інтерес до ЛПВМ значною мірою обумовлений тим, що вони є новими матеріалами, які раніше не досліджувалися. Грунтуючись на фундаментальних концепціях фізики конденсованих середовищ, будь-яке тверде тіло, виключаючи ідеальні монокристали, в принципі представляє собою або багатофазний полікристал, або аморфне тіло типу скла, або аморфне тіло, що містить у значній мірі високодисперсну кристалічну фазу, тобто структуру типу ситалу (див. [7]). Цілком можливі й інші варіанти, в тому числі й композитні версії.

Вцілому логічно допустити, що в аморфній матриці ЛПВМ можливе втілення різних типів магнітоактивних нано- чи мікрокристалів. Цілком очевидним є те, що магнітне впорядкування в них може мати різну природу. Відповідно різними будуть і мікроскопічні моделі, на основі яких можна буде розраховувати магнітні характеристики відповідних нано- чи мікрокристалів. А розрахунок магнітних характеристик ЛПВМ в рамках запропонованої вище моделі можна провести на основі розробленої відповідної теорії для композитних матеріалів. Однак потрібно відверто зазначити, що на даний час не існує науково обгрунтованої відповіді на це питання. Ми добре розуміємо, що лише знання кристалічної і фазової структури дадуть однозначну відповідь на питання, до якого саме структурного типу слід віднести відомі види ЛПВМ.

Певні спроби експериментального дослідження структури ЛПВМ методом рентгеноструктурного аналізу не дозволили вияснити її через недостатність стандартних методик. Адже ЛПВМ, володіючи досить складною структурою, самі є джерелом вельми інтенсивного промінювання. Тому проведення експериментів, які дозволили б вивчити на належному рівні структуру ЛПВМ, вимагає нетрадиційного підходу, високої методичної та наукової кваліфікації, а також використання апаратури вищого класу. Цілком логічно вважати, що в макроскопічному масштабі ЛПВМ є деякою склоподібною матрицею, атомна структура якої дотепер не вияснена і яка містить конкретні мікро- та нанокристалічні включення.

Експериментальне підтвердження агрегатування одиничних центрів  $Pb^{2+}$ - $v_c^-$  у кристалічних матрицях різної структури, яке відбувається в процесі тривалого (t=25÷200 год) високотемпературного (T=150÷250°) відпалу, дозволяє гіпотетично допустити механізм агрегатизації багаточисельних домішок, що є дисперговані в лавоподібних матеріалах, які утворилися внаслідок запроектної аварії на чет-

вертому блоці Чорнобильської АЕС, в результаті складної фізикохімічної взаємодії ядерного палива з конструкційними матеріалами реактора, будівельними матеріалами та матеріалами засипок (пісок, карбід бору, мармурова крупа, цеоліт, глина, свинець, доломіт).

Враховуючи багатокомпонентний склад лави, наявність в ній у великій кількості оксилів кремнію, алюмінію, бору і т.д. можна очікувати утворення багатьох типів фазових включень (нано- або мікрокристалів). Деякі з них можуть мати магнітні властивості.

Утворення різного роду фазових включень могло відбуватися за двома механізмами:

1. Ріст мікрокристалів з розчину в розплаві.

Суть цього процесу полягає в тому, що розплавлена лава, оціночно, була нагрітою до температури  $T = 1300^{\circ}$ . Цієї температури є недостатньо для розплавлення багатьох конструкційних матеріалів реактора, однак її достатньо, з врахуванням хімічної активності розплавів окислів, для їх розчинення. При розчиненні хімічних елементів у розплаві високотемпературної лави створюються сприятливі умови для росту кристалів із розчину в розплаві. Тим більше, що при температурах  $T=800\div1300^{\circ}$  формуються кристали більшості оксилів з різноманітною структурою (перовскитів, гранатів і т.д.), в т.ч. і з магнітними властивостями.

2. Агрегатизація домішкових іонів у паливовмісній лаві.

При переході лави з рідкої фази у тверду процеси фазоутворення можуть не припинятися, що приведе до утворення, спочатку нано-, а далі - мікрокристалів. Крім цього, внаслідок процесів радіаційного дефектоутворення, охолоджена лава містить значну кількість дефектів. Наявність вакансій і, зокрема, їх термостимульований рух буде сприяти переміщенню іонів групи лантаноїдів та заліза по лаві. Таке переміщення, за умови існування стійких хімічних сполук, буде приводити до утворення молекул хімічної сполуки, об'єднання їх, що веде до збільшення розмірів з утворенням спочатку нано-, а далі - мікрокристала. Для реалізації процесу наноутворення потрібні температури T =  $200 \div 700^{\circ}$ , що є достатньо для температурної активації руху вакансій. Такі температури були реальними при охолодженні лави.

Виходячи із викладеного вище, можна допустити, що багаточисельні домішки актинідів та заліза і дисперговані у лавоподібних паливовмісних матеріалах, у процесі довготривалого високотемпературного відпалу, могли агрегатизуватися з утворенням великого числа нано- і мікрокристалів, які певним чином впливають на фізикохімічні властивості лави, яка, в свою чергу, утворилася внаслідок Режим просторового обмеження різного роду координаційних з'єднань багатокомпонентною паливовмісною лавоподібною масою може привести і до кристалохімічної стійкості гіпотетичних координаційних з'єднань, які в нормальних умовах не існують.

Наявність високоенергетичного самоопромінення в лавоподібних матеріалах стимулює появу різного роду аніонних і катіонних вакансій, які, в свою чергу, сприяють кластероутворенню названих вище матеріалів.

Слід відзначити, що методи растрової електронної спектроскопії підтверджують наявність в ЛПВМ різних за розмірами і морфологією включень. Але для поглиблення наших знань про ЛПВМ необхідні більш грунтовні дослідження їх структури. Дуже важливим інструментом для визначення хімічного складу та структури ЛПВМ є методи коливної спектроскопії, а саме комбінаційного розсіювання світла (КРС) та відбивання або пропускання інфрачервоного (ІЧ) випромінювання. Важливою особливістю цих методів порівняно з рентгенівською та нейтронною дифракцією є те, що оптичні методики часто дозволяють визначити миттєву локальну симетрію структурних втілень у відповідний матеріал.

Ця особливість оптичних методів набуває виняткового значення у випадку ЛПВМ, коли потрібно встановити зміни локальної симетрії, зумовлені виникненням зародків кристалічних фрагментів з симетрією, що відрізняється від симетрії матриці, в якій вони існують.

Таким чином, для поглиблення наших знань про фізичні, в тому числі й магнітні властивості ЛПВМ необхідно:

- провести методами КРС та IЧ випромінювання структури та хімічного складу ЛПВМ;

 дослідити вплив на магнітні та механічні характеристики ЛПВМ тривалого високотемпературного відпалу;

- дослідити вплив у широкому температурному інтервалі на магнітні характеристики ЛПВМ зовнішнього магнітного поля.

Звичайно, слід брати до уваги, що основні труднощі, які мають місце при дослідженні ЛПВМ, пов'язані з їх суттєвою радіоактивністю. Тим не менше, науковий і практичний інтерес до ЛПВМ до цього часу не зменшується, даного типу матеріали й досі не є дослідженими на належному рівні.

### Література

1. Боровой А.А. и др. // Радиохимия. 1990, т.32, в. 6, с.103-113.

- 2. Андерсен Е.В. и др. // Радиохимия. 1990, т.32, в. 5, с.144-155.
- Дубасов Ю.В., Савоненков В.Г., Смирнова Е.А. Систематизация радиоактивных продуктов аварии на Чернобыльской АЭС // Радиохимия. 1996, т.32, в. 2, с.101-116.
- Пазухин Э.М. Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока Чернобыльской АЭС: топография, физико-химические свойства, сценарний образования // Радиохимия. 1994, т.36, в. 2, с.97-142.
- 5. Пазухін Е.М. Лавоподібні паливовмісні маси 4-го блоку Чорнобильської АЕС: фізико-хімічні властивості, сценарій утворення, вплив на навколишнє середовище. Автореф. дис. докт. техн. наук / МНТЦ "Укриття" НАН України. Чорнобиль, 1999, 36 с.
- Боровой А.А., Лагуненко А.С., Пазухин Э.М. Новые оценки количества ядерного топлива, находящегося на нижних отметках объекта "Укрытие" // Проблеми Чорнобиля (Problems of Chornobyl). 2002, в. 6, с.13-16.
- Жидков А.В. Топливосодержащие материалы объекта "Укрытие" сегодня: Актуальные физические свойства и возможности прогнозирования их состояния // Проблемы Чернобыля. 2001, т.7, с.23-40.
- Теоретичні обгрунтування та експертна оцінка ефективності використання магнітних та електричних властивостей лавоподібних паливовмісних матеріалів в технологіях сепарації радіоактивних відходів об'єкту "Укриття". Проміжний звіт за ІІІ етап. Чорнобиль, 2001.
- Гончар В.В., Жидков А.В., Ключников А.А., Маслов Д.М. Магнитные свойства лавообразных топливосодержащих материалов объекта "Укрытие". Чернобыль, 2000, 8 с. (Препринт/ НАН Украины. МНТЦ "Укрытие", 1998).
- Жидков А.В. Ферримагнетизм топливосодержащих материалов объекта "Укрытие" // Проблемы Чернобыля. 2000, в. 6, с.6-12.
- 11. Чачхиани Л.Г., Чачхиани З.Б.. Интерметаллические соединения урана, Тбилиси: Мецниереба, 1990, 294 с.
- 12. Гуртовой К.Г., Левитин Р.З., УФН 153, 194 (1987).
- Кузьмин Е.В. Физика магнитоупорядоченных веществ, Новосибирск, Наука, 1976.
- 14. Преображенский А.А., Бишард Е.Г. Магнитные материалы и элементы. М.: Высш. шк., 1986, 352 с.
- Швайка А.М. Магнітні властивості актинідів. Огляд. Препринт ІФКС НАН України, ІСМР-01-18U, Львів, 2001, 32 с.
- 16. Baryakhtar V., Gonchar V., Zhydkov A., Zhydkov V. Radiation

damages and self-sputtering of high-radioactive dielectrics: spontaneous emissuin of submicronic dust particles // Condens. Matter Phys., 2002, v.5, N 3(31), p.1-23.

- 17. Екимов А.И., Опущенко А.А. Квантовый размерный эффект в оптических спектрах полупроводниковых микрокристаллов. // Физика и техн. полупроводников. 1982, т.16, № 7, с.1215-1219.
- Мильвидский М.Г., Чалдышев В.В. Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках – новый подход к формированию свойств материалов. Обзор. // Физика и техн. полупроводников. 1998, т.32, № 5, с.513-522.
- 19. Цехомский В.А. Фотохромные оксидные стекла. // Физ. и хим. стекла. 1978, т.4, № 1, с.3-21.
- Єфрос Ал.Л., Єфрос А.Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре. // Физика и техн. полупроводников. 1982, т.16, № 7, с.1209-1214.
- 21. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов. // ЖЭТФ. 1998, т.35, № 2, с.479-492.
- 22. Волошиновский А., Мягкота С., Глосковский А., Зазубович С. Люминесценция микрокристаллов CsPbCl<sub>3</sub> в кристаллах CsCl:Pb и PbCl<sub>2</sub>:Cs при синхротропном возбуждении. // Физика тверд. тела. 2001, т.43, в.10, с.1808-1814.
- Волошиновський А.С., М'ягкота С.В., Глосковський А.В. Люмінесцентно-кінетичні властивості Рb-вмісних мікрокристалів, диспергованих у матрицях AI (A=Cs, Pb, K). // Журн. фіз. досліджень. 2000, т.4, № 3, с.335-341.
- Voloshinovskii A., Myagkota S., Gloskovskii A. and Gaba V. Spectral luminescence parameters of CsPbCl<sub>3</sub> nanocrystals dispersed in perovskite-like matrix. // J. Phys.: Condens. Matter. 2001, v.13, p.8207-8215.
- Voloshinovskii A., Myagkota S., Gloskovskii A., Zazubovich S. Luminescence of CsPbCl<sub>3</sub> microcrystals dispersed in PbCl<sub>2</sub>:Cs crystals studied under high-energy excitation. // J. of Luminescence. 2002, v.97, p.198-204.
- 26. Мягкота С.В., Глосковский А.В., Габа В.М., Волошиновский А.С., Стефанский И.В. Рентгенолюминесценция Pb–содержащих микрокристал-лов, диспергированных в матрице CsCl // Журн. прикл. спектр. – 2000. Т.67, № 4. – С.480-482.
- Мягкота С.В., Глосковський А.В., Стефанський І.В., Гарапин І.В., Габа В.М. Спектрально-люмінесцентні характеристики Рьвмісних агрегатів, диспергованих у матриці CsBr. // Журн. фіз.

досліджень. 2002. Т. 6, № 2. – С.213-217.

- Myagkota S., Gloskovskii A., Stefanskii I., Mel'nik O. Luminescence characteristics of CsPbCl<sub>3</sub> single- and nanocrystals in 4 to 26 eV energy range. // Functional Materials. 2002. V.9, № 2. – P.196-201.
- 29. Myagkota S., Gloskovskii A., Gladyshevskii R., Voloshinovskii A. Luminescent kinetic characteristics of CsPbCl<sub>3</sub> aggregates dispersed in Rb<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Cl (x=0,05÷0,2) matrices // Condens. Matter Physics, 2003, vol. 6, № 2(34), p. 325-332.
- Somma F., Aloc P. and Lo Mastro et al Structural and optical properties of ternary Cs-Pb-Cl nanoaggregates in thin films // J. Vac. Sci Technol. B., 2001, vol. 19, p. 2237-2239.
- Nikl M., Nitsch K., Chval J. et al. Optical and structural properties of ternary nanoaggregates in CsI-PbI<sub>2</sub> co-evaporated thin films // J. Phys.: Condens. Matter, 2001, vol. 12, p. 1939-1946.
- 32. Somma F., Aloc P., Lo Mastro et al. Free and Localized Exciton of Ternary Nanocrystals in CsX-PbX<sub>2</sub> thin Films (X=Cl, Br, I) // Radiat. Effects and Defects in Solids, 2001, vol. 156, p. 103-107.
- 33. Cola M., Massarotti V., Ricardi R., Sinstri C. Binary Systems Found be Lead Bromide Nith (Li, Na, K, Rb, Cs and Tl)Br: a DTA and Diffortometric Study. // Z. Naturforschung. 1971. V.B26a, № 8. – P.1328-1332.
- 34. Агекян В.Ф., Серов А.Ю., Степанов Ю.А. Оптические свойства полимерной матриці, содержащей микрокристаллі иодистой ртути. // Физика тв. тела. 2000. Т.42, № 10. С.1786-1788.
- 35. Акопян И.Х., Волкова О.И., Новиков Б.В., Вензель Б.И. Размерные эффекты в оптических спектрах микрокристаллов PbI<sub>2</sub> и HgI<sub>2</sub>. // Физ. твер. тела. 1997. Т.З9, № 3. С. 468-473.
- 36. Voloshinovskii A., Myagkota S., Gloskovskii A. and Garapyn J. The spectral luminescence characteristics of RbPbCl<sub>3</sub>:Cs crystals in the 4-20 eV region. // Phys. Stat. Sol. (6) 2003, v.236, № 3, p.687-693.
- 37. Myagkota S.V., Khapko Z.A., Novosad I.S. et al. The luminescent and kinetic characteristics of CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystals dispersed in CsCdBr<sub>3</sub> matrix // Functional Materials. 2003. V.10, № 1. – P.136-139.
- Mc. Pherson G.L., Mc. Pherson A.M., At'Wood J.L. Structure of CsMgBr<sub>3</sub>, CsCdBr<sub>3</sub> and CsMgI<sub>3</sub> diamagnetic linear chein lattices. // J. Phys. Chem. Solids. 1980. V.41, № 5. – P. 495-499.
- Александров К.С., Алистратов А.Т., Безносиков Б.В., Федосеева Н.В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений. – Новосибирск. 1981. 266 с.
- 40. Hernando A., Vazquez M., Kulik T., Prados C. Analysis of the

dependence of spin-spin correlations on the thermal treatment of nanocrystalline materials // Phys. Rev. B, 1995, v. 51, №6, p. 3581 – 3586.

- 41. Hernando A., Marin P., Vazquez M., Barandiaran J., Herzer G. Thermal dependence of coercivity in soft magnetic nanocrystals // Phys. Rev. B, 1998, v. 58, №1, p. 366 370.
- Pascual L., Gomez-Polo C., Marin P., Vazquez M., Davies H. Magnetic hardening in nanocrystalline FeCoSiBCuNb alloy // J. Magn. Magn. Mater. 1999, v. 203, p. 79 81.
- Herzer G. Nanocrystalline soft magnetic materials // J. Magn. Magn. Mater. 1996, v. 157-158, p. 133 – 136.
- 44. Suzuki K., Herzer G., Cadogan G. The effect of coherent uniaxial anisotropies on the grain-size dependence of coercivity in nanocrystalline soft magnetic alloys // J. Magn. Magn. Mater. 1998, v. 177-181, p. 949 – 950.
- Suzuki K., Cadogan G. Role of the residual amorphous phase in the intergranular magnetic coupling in nanocrystalline magnetic alloys // J. Magn. Magn. Mater. 1999, v. 203, p. 229 – 230.
- Marin P., Vazquez M., Arcas J., Hernando A. Thermal dependence of magnetic properties in nanocrystalline FeSiBCuNb wires and microwires // J. Magn. Magn. Mater. 1999, v. 203, p. 6 – 11.
- 47. Zhichao Lu, Deren Li, Junyi Li. Effect of B on the preparation and structure of nanocrystalline Fe-B alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2002, v. 239, p. 502 505.
- Barra-Barrera A.D., Murakami R.K., Partiti C.S.M., Villas-Boas V. Mössbauer study of nanocrystalline PrFeB PrFeCrB alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2001, v. 226-230, p. 1426 – 1427.
- Morais P.C., Garg V.K., Oliveira A.C., Silva L.P., Azevedo R.B., Silva A.M.L., Lima E.C.D. Synthesis and characterization of sizecontrolled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids // J. Magn. Magn. Mater. 2001, v. 225, p. 37 – 40.
- Zheng M., Skomski R., Liu Y., Selmayer D. Magnetic histeresis of Ni nanowires // J. Phys.: Condens. Matter 2000, v. 12, p. 497 – 503.
- Chechenin N.G., Chezan A.R., Craus C.B., Vystavel T., Boerma D.O., J.Th.M. de Hosson, Niesen L. Microstructure of nanocrystalline FeZr(N)-films and their soft magnetic properties // J. Magn. Magn. Mater. 2002, v. 242-245, p. 180 182.
- 52. Tae Sick Yoon, Ying Li, Wan Sik Cho, Young Woo Lee, Chong Oh Kim Effects of composition on the soft magnetic properties and microstructures of as-deposited Fe-Sm-O thin films // J. Magn. Magn. Mater. 2002, v. 239, p. 509 – 512.

- Hasiak M., Miglierini M., Yamashiro Y., Ciurzynska W.H., Fukunaga H. Microstructure and magnetic properties of nanocrystalline Fe-Zr-B alloy // J. Magn. Magn. Mater. 2002, v. 239, p. 506 – 508.
- 54. Franco V., Conde C., Conde A. Changes in magnetic anisotropy distribution during structural evolution of Fe<sub>76</sub>Si<sub>10,5</sub>B<sub>9,5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub> // J. Magn. Magn. Mater. 1998, v. 185, p. 353 359.
- Bordin G., Buttino G., Cecchetti A., Poppi M. Temperature dependence of magnetic properties and phase transitions in a soft magnetic Co-based nanostructured alloy // J. Phys. D: Appl. Phus. 1999, v. 32, p. 1795 1800.
- 56. Gomez-Polo C., Marin P., Pascual L., Hernando A., Vazquez M. Structural and magnetic properties of nanocrystalline  $Fe_{73,5-x}Co_xSi_{13,5}B_9Cu_1Nb_3$  alloys // Phys. Rev. B, 2001, v. 65, p. 024433.
- Bordin G., Buttino G., Cecchetti A., Poppi M. Magnetoelastic effects in soft nanocrystalline Fe-based alloys // J. Magn. Magn. Mater. 1995, v. 150, p. 363 – 370.
- Del Bianco L., Bonetti E., Fiorani D., Rinaldi D., Caciuffo R., Hernando A. Low temperature dynamical magnetic behavior in nanocrystalline Fe // J. Magn. Magn. Mater. 2001, v. 226-230, p. 1478 – 1480.
- De Toro J.A., Arranz M.A., Barbero A.J., López de la Torre M.A., Riveiro J.M Glassy magnetic behavior in nanocrystalline mechanically alloyed Fe-W-Ag // J. Magn. Magn. Mater. 2001, v. 231, p. 291 – 293.
- Jönsson P., Hansen M.F., Svedlindh P., Nordblad P. Spin-glass-like transition in a highly concentrated Fe-C nanoparticle system // J. Magn. Magn. Mater. 2001, v. 226-230, p. 1315 – 1316.
- Spinu L., Fiorani D., Srikanth H., Lucari F., D'Orazio F., Tronc E., Noguès M. Dynamic studies of γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle systems // J. Magn. Magn. Mater. 2001, v. 226-230, p. 1927 – 1929.
- 62. Vasquez-Mansilla M., Zysler R.D., Arciprete C., Dimitrijewits M., Rodriguez-Sierra D., Saragovi C. Annealing effects on structural and magnetic properties of  $\alpha$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater. 2001, v. 226-230, p. 1907 – 1909.
- Hernando A., Briones F., Cebollada A., Crespo P. Spin-dependent scattering in nanocrystalline Fe: GMR // Physica B 2002,
- Suzuki K., Cochrane J.W., Aoki K., Cadogan J.M. Magnetoresistance of nanocrystallized amorphous Fe-Zr-(Ru) alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2002, v. 242-245, p. 273 – 275.
- 65. C. de Julian, Sangregorio C., Mattei G., Battaglin G., Cattaruzza E.,

Gonella F., Lo Russo S., D'Orazio F., Lucari F., De G., Gatteschi D., Mazzoldi P. Nanostructure and magnetic properties of CoNi-alloy-based nano-particles dispersed in silica matrix // J. Magn. Magn. Mater. 2001, v. 226-230, p. 1912 – 1914.

- 66. Blackwell J.J., Morales M.P., O'Grady K., Gonzalez J.M., Cebollada F., Alonso-Sañudo M. Interactions and hysteresis behavior of Fe/SiO<sub>2</sub> nanocomposites // J. Magn. Magn. Mater. 2002, v. 242-245, p. 1103 1105.
- 67. Du J., Wang S., Ruby C., Khapikov A., Liu W.J., Barnard J.A., Harrell J.W. Magnetic and structural properties of annealed CoPt/C multilayers // J. Magn. Magn. Mater. 2001, v. 231, p. 231 240.
- 68. Poddar P., Telem-Shafir T., Fried T., Markovich G. Dipolar interactions in two- and three-dimensional magnetic nanoparticle arrays // Phys. Rev. B, 2002, v. 66, 060403-1 - 060403-4.
- 69. Hori H., Teranishi T., Taki M., Yamada S., Miyake M., Yamamoto Y. Magnetic properties of nano-particles of Au, Pd and Pd/Ni alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2001, v. 226-230, p. 1910 1911.
- 70. Sousa M.H., Hasmonay E., Depeyrot J., Tourinho F.A., Bacri J.-C., Dubois E., Perzynski R., Raikher Yu.L. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in ferrofluids: evidence of spin disorder in the surface layer // J. Magn. Magn. Mater. 2002, v. 242-245, p. 572 574.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою http://www.icmp.lviv.ua/

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (http://www.icmp.lviv.ua/)

Анатолій Степанович Волошиновський Степан Васильович Мягкота Роман Романович Левицький Андрій Степанович Вдович

Агрегатування домішкових іонів як один із можливих механізмів утворення мікрокристалічних включень в лавоподібних паливовмісних матеріалах

Роботу отримано 3 червня 2003 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України © Усі права застережені