

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СВЕТОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

М.М.Сычев, В.В. Бахметьев, К.А. Огурцов

1.1 Электролюминесцентные источники света на основе порошковых люминофоров

Электролюминесцентные источники света находят широкое применение в науке и технике, дизайне и быту. ЭЛИС - это современное высоконадежное твердотельное устройство – плоский источник холодного света, в котором энергия электрического поля непосредственно преобразуется в излучение, что определяет его низкую потребляемую мощность, менее ста Вт/м². К другим достоинствам электролюминесцентных источников света относятся безвакуумная конструкция, малые габариты и масса изделия, низкая вероятность катастрофических отказов. Производством электролюминесцентных источников света и материалов для них занимаются такие всемирно известные фирмы, как TDK, Nemoto (Япония), Planar, DuPont, Westinghouse (С.Ш.А.), ряд корейских, китайских и тайваньских компаний.

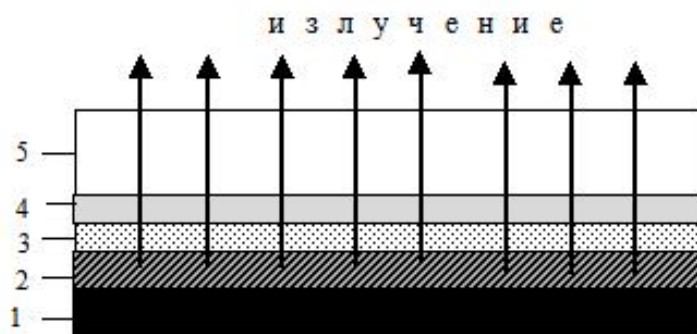


Рисунок 1.1.1 – Конструкция ЭЛИС: 1 — непрозрачный электрод; 2 — защитный диэлектрический слой; 3 — электролюминесцентный слой; 4 — прозрачный электрод; 5 — подложка

Конструкция ЭЛИС на основе порошковых люминофоров представляет собой конденсатор (Рисунок 1.1.1), состоящий из электролюминесцентного (3) и диэлектрического защитного (2) композиционных функциональных слоев, расположенных между прозрачным (4) и непрозрачным (1) электродами [1,2]. Если подложка (5) изготовлена из эластичного полимера, то возможно создание гибкого электролюминесцентного источника света (ГЭЛИС) [3]. В настоящее время ГЭЛИС, отличающиеся повышенной механической стойкостью и позволяющие существенно расширить сферу применения данного типа изделий, является наиболее перспективным направлением в области технологии электролюминесцентных источников света. Одной из основных технологических сложностей создания ГЭЛИС является формирование прозрачного электрода, так как при напылении тонкой пленки полимерная подложка не должна нагреваться до высоких температур [4].

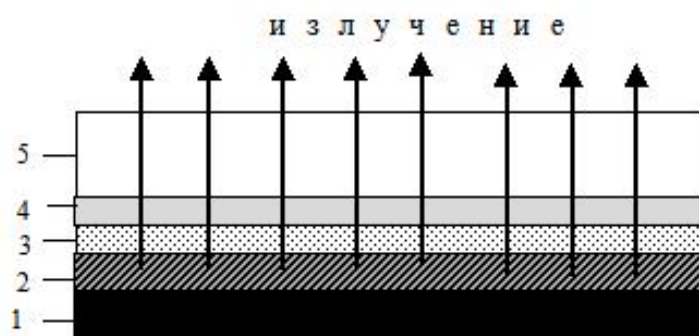


Рисунок 1) высоких значений яркости можно добиться в режиме 50 Гц, 220 В – т.е. при работе непосредственно от сети. Время полуспада яркости при этом составляет величины до 10 000 ч. Таким образом, наиболее перспективным представляется создание ГЭЛИС с использованием тонкопленочного прозрачного электрода. Назначение электродов в конструкции ЭЛИС заключается в создании при подаче на них напряжения переменного электрического поля в излучающем слое. В качестве прозрачного электрода обычно используют полупроводниковые тонкие пленки — SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , PbO , а непрозрачного - тонкие металлические пленки (Al, Cu). Для увеличения электропроводности и стабильности характеристик полупроводники легируют: диоксид олова - фтором и сурьмой, оксид индия - сурьмой и оловом, оксид цинка – галлием, алюминием, фтором [6, 7, 8, 9, 10, 11]. Возможно также применение в качестве прозрачного электрода проводящих полимеров а также композитов,

наполненных светопропускающим электропроводящим наполнителем (легированные SnO_2 , In_2O_3) [12, 13], однако такие композиты обладают достаточно низким светопропусканием. В качестве непрозрачного электрода также возможно использование полимерных композиционных материалов. Наполнителями в этом случае служат порошки металлов, графит, технический углерод, углеродные нанотрубки, шунгит и пр. [14, 15, 16, 17].

В излучающем слое происходит преобразование энергии электрического поля в электромагнитное излучение за счет переходов между различными электронными уровнями в кристалле электролюминофора. В настоящее время наиболее широко на практике употребляются электролюминофоры на основе сульфида цинка, легированного медью, серебром, алюминием, марганцем, хлором. Введение примесей (активаторов и соактиваторов) приводит к локальным нарушениям в решетке кристаллов и создает условия для образования энергетических уровней в запрещенной зоне. Умножение носителей в барьере происходит за счет ударной ионизации, электроны движутся в сторону анода, а дырки - катода. Дырки могут быть захвачены у поверхности или перейти в кристалл, соприкасающийся с данным, а после выключения напряжения - вернуться в область возбуждения и быть захваченными центрами свечения. Возвращающиеся электроны рекомбинируют с этими дырками, давая вспышку в области катода [1, 2, 18, 19, 20, 21].

В качестве связующего для излучающего слоя используются различные полимеры - эпоксидная смола ЭП-96, лак ВС-530, нитроцеллюлоза, цианэтиловый эфир поливинилового спирта и др. При этом важно, чтобы связующее было прозрачным и обладало высокой относительной диэлектрической проницаемостью (далее - диэлектрическая проницаемость), что способствует увеличению доли напряжения, падающей на зерне электролюминофора [19]. Известно также, что использование сильно полярных связующих сообщает люминофорам дополнительную яркость [22]. Данный факт может быть связан с образованием поверхностных электронных состояний на кристалле люминофора вследствие специфической адсорбции связующего. С другой стороны, чем выше диэлектрическая проницаемость связующего ϵ_d , тем выше диэлектрическая проницаемость люминесцентного слоя ϵ_l и тем меньшая доля общего

напряжения U , приложенного к ЭЛИС падает на излучающем слое [23]. Поэтому, при данных толщине и диэлектрической проницаемости защитного слоя существует некоторое оптимальное значение ϵ_1 связующего [24].

Основной функцией диэлектрического защитного слоя в составе ЭЛИС является придание изделию необходимой электрической прочности и предохранение его от пробоя. Кроме того, этот слой должен иметь высокую диэлектрическую проницаемость для того чтобы напряжение прикладываемого электрического поля падало в основном на излучающем слое и его энергия расходовалась на излучение света. В работах [25, 26] показано, что обеспечить высокую яркость свечения ЭЛИС можно если полимер обладает электретными или полупроводниковыми свойствами. Важным требованием к защитному слою является низкая величина тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$, что способствует снижению мощности, потребляемой изделием. Желательно также, чтобы диэлектрический слой обладал хорошей светоотражающей способностью, увеличивающей яркость свечения ЭЛИС за счет отражения света в сторону прозрачного электрода. В качестве связующего для диэлектрического защитного слоя используют те же полимеры, что и для излучающего, а в качестве наполнителей — TiO_2 , BaTiO_3 и керамики на его основе [1, 2, 3].

Для изготовления функциональных слоев ЭЛИС по толсто пленочной технологии используют методы пульверизации, литья и сеткотрафаретной печати [1, 19]. Во всех этих методах используются суспензии, приготовленные смешением раствора полимера и дисперсного наполнителя. Метод пульверизации заключается в распылении суспензии на подложку при помощи пульверизатора. Данный метод характеризуется большим количеством отходов и недостаточной равномерностью получаемых слоев. Литьевого метод является в этом смысле более предпочтительным и состоит в нанесении пленок на подложку при помощи фильеры [27]. Сеткотрафаретный метод применяется при необходимости создания фигурных изображений, в том числе и многоцветных [28].

Основными техническими характеристиками ЭЛИС являются следующие: цвет свечения (спектральный состав излучения, координаты цветности), зависимость яркости от частоты и напряжения электрического

поля, потребляемая мощность, светоотдача, а также срок службы изделия. Цвет свечения люминофора зависит от применяемого активатора, его концентрации, а так же от режима возбуждения [29, 38]. С повышением частоты спектр свечения обычно смещается в коротковолновую область [31].

В процессе эксплуатации цветовые характеристики ЭЛИС изменяются вследствие процессов старения люминофора [32]. При необходимости получения цвета свечения, для которого отсутствует соответствующий люминофор, используются смеси люминофоров, рассчитанные с использованием теории аддитивного смешения цветов [33,34].

Яркость свечения ЭЛИС и ее зависимость от напряжения и частоты определяются свойствами люминофора и конструкцией изделия, В зависимости от состава и конструкции изделия, величина возбуждающего напряжения может лежать в интервале от десятков до сотен вольт, а величина частоты - от десятков Гц до десятков кГц. Зависимость яркости (L) от частоты (f) является линейной до частот в несколько кГц (до тех пор, пока не достигаются частоты, соответствующие времени жизни возбужденных состояний центров свечения), т.е. при этих частотах за каждый импульс напряжения создается примерно одинаковое число возбужденных центров.

Для аппроксимации зависимостей яркости ЭЛИС L от напряжения U и частоты f электрического поля известны следующие эмпирические формулы:

$$L=L_1\exp(-U/b) \quad (1.1.1)$$

$$L = L_2f^k \quad (1.1.2)$$

где L_1 , L_2 , b , k — коэффициенты, зависящие от свойств люминофора и параметров ЭЛИС [1,35]. Потребляемую ЭЛИС мощность P при данных частоте и напряжении электрического поля можно рассчитать по следующей формуле [36]:

$$P = 2\pi fCU^2 \operatorname{tg}\delta, \quad (1.1.3)$$

где C - емкость электролюминесцентного конденсатора; $\operatorname{tg}\delta$ - тангенс угла его диэлектрических потерь.

Таким образом, подбирая состав и толщину функциональных слоев ЭЛИС, можно значительно увеличить его яркость. Основным ограничением срока службы изделия является старение (деградация) электролюминофора в процессе работы, приводящая к снижению яркости. В значительной мере старение обусловлено воздействием паров воды на поверхность люминофора, приводящее к образованию фаз Zn , ZnO и $Zn(OH)_2$. Кроме того, под действием электрического поля происходит дрейф положительно заряженных доноров в области сильного поля, что приводит к снижению напряженности поля в барьере, и следовательно, к ухудшению условий возбуждения. Старение ускоряется с увеличением частоты и напряжения электрического поля, а также температуры и влажности окружающей среды [37,38]. Поэтому, важно качественно герметизировать готовое изделие.

Обобщая вышесказанное, электролюминесцентный источник света на основе порошковых электролюминофоров - это композиционная макроструктура диэлектрических и электропроводящих функциональных слоев на основе наполненных полимеров. Поэтому, для оптимизации технологии электролюминесцентных источников света необходимо понимание взаимосвязи электрофизических свойств электропроводящих и диэлектрических полимерных композиционных материалов с их составом и структурой.

1.2 Физико-химические взаимодействия между компонентами и структура полимерных композитов

Полимерные композиты (ПК) с электропроводящими, полупроводниковыми или диэлектрическими свойствами широко применяются при конструировании изделий электронной техники, в том числе и ЭЛИС. Данный тип материалов представляет собой полимерную матрицу с распределенными в ней частицами наполнителя, придающего материалу требуемые электрофизические свойства. Для создания ПК с требуемыми свойствами необходимо иметь представление о факторах, влияющих на эти свойства.

Электрофизические свойства полимерных композиционных материалов зависят от свойств и соотношения компонентов, а также от характера распределения наполнителя в полимерной матрице. Свойства компонентов определяются в первую очередь их химическим составом и строением. Характер распределения наполнителя в полимерной матрице зависит от физико-химических взаимодействий, происходящих в процессе образования композиционного материала - физической и химической адсорбции полимера на поверхности наполнителя, образования и разрушения агрегатов частиц наполнителя, структурообразования макромолекул полимера. Все эти процессы определяются как химическими свойствами полимера, так и свойствами поверхности наполнителя, которые могут значительно различаться для различных образцов вещества одного и того же химического состава в зависимости от условий его получения и обработки. На Рисунке 1.2.1 приведены различные типы структур, образуемых частицами наполнителя в полимере. Тип образующейся конкретной структуры зависит от соотношения энергий взаимодействия полимер/полимер, полимер/наполнитель и наполнитель/наполнитель, а также формы и размеров частиц наполнителя и надмолекулярной структуры полимера [39,40].

Матричная структура а) образуется в случае, когда преобладает взаимодействие полимер - наполнитель и при небольшом содержании наполнителя. Неоднородность поверхности является одним из основных факторов, определяющих эффективность диспергирования, поскольку сказывается на физико-химических процессах смачивания и дезагрегации частиц, а также формировании стабилизирующих адсорбционно-сольватных слоев, препятствующих повторной агрегации [42]. Если на поверхности частиц наполнителя существуют различные активные центры, способные к взаимодействию друг с другом, образуются агломераты частиц и структура является статистической (типа б)). При большом количестве подобных активных центров, частицы в полимерной матрице образуют цепочки. Такая цепочечная структура в) характерна для различных видов саж (технического углерода).

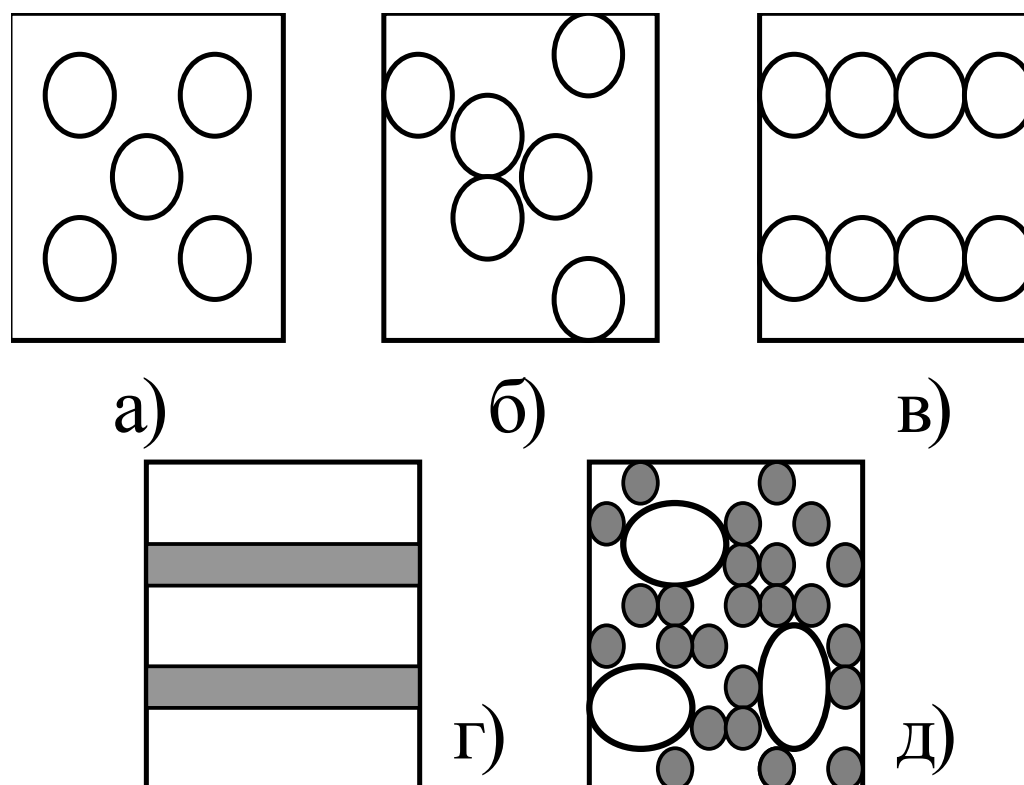


Рисунок 1.2.1 – Некоторые типы структур, образуемых частицами наполнителя в полимерной матрице

Слоистая структура г) образуется, если частицы наполнителя имеют чешуйчатую форму, т.е. два их размера существенно превышают третий. Структура типа д) образуется, если размер частиц наполнителя значительно меньше размера макромолекул (глобул) полимера [1,42,43,44]. Управлять характером распределения наполнителя в полимере можно изменяя размер и форму частиц наполнителя, подвергая его поверхность химическому модифицированию, а также выбирая способ получения полимерной композиции [44...48]. Для формирования макроструктуры ЭЛИС наиболее удобным является способ формирования полимерных композиций из суспензий на основе растворов полимеров.

Основными реологическими характеристиками суспензий являются вязкость и предельное напряжение сдвига, которое определяют экстраполяцией линейного участка зависимости скорости сдвига от напряжения к нулю [49]. Эти параметры в значительной мере определяются термодинамическим качеством растворителя. В концентрированных растворах полимеров может образовываться пространственная флуктуационная сетка взаимодействующих молекул полимера,

способствующая увеличению седиментационной устойчивости суспензий [50]. Улучшение термодинамического качества растворителя приводит к ослаблению взаимодействия полимер-полимер и снижению вязкости и структурированности раствора. Большое влияние на качество ПКМ оказывает летучесть растворителя. Излишне высокая летучесть может привести к дефектам покрытия, а низкая способствует удержанию растворителя композиционной пленкой, что снижает ее эксплуатационные характеристики [45,49].

Важной стадией изготовления ПКМ является диспергирование наполнителя в растворе связующего. При этом происходит замена поверхности раздела наполнитель-воздух на поверхность раздела наполнитель-раствор и адсорбция полимера на поверхности частиц наполнителя с образованием адсорбционных слоев. Их толщина и прочность связи с поверхностью определяются различием энергий взаимодействий наполнитель-полимер, наполнитель-растворитель и растворитель-полимер [51,52].

При преобладании взаимодействий наполнитель-наполнитель система будет более структурированной, что способствует формированию полимерных композиций с более высокими значениями электропроводности или диэлектрической проницаемости. Однако если поверхности наполнителя совсем плохо смачиваются раствором, то образуются трудно диспергируемые агрегаты частиц, содержащие воздушные включения, что понижает эксплуатационные свойства ПКМ. Смачивание и адсорбция определяются природой полимера и растворителя, а также свойствами поверхности наполнителя – наличием и распределением активных центров [45, 53]. Энергетические характеристики поверхности наполнителей могут быть определены различными способами. Известна методика исследования энергетического распределения активных центров на поверхности наполнителя с использованием адсорбции ионов железа из растворов [54]. Другим подходом является исследование распределения активных центров поверхности по кислотно-основным свойствам методом адсорбции индикаторов из растворов [55,56]. Вместе с тем в настоящее время отсутствуют четкие представления о взаимосвязи энергетического спектра поверхности с интенсивностью взаимодействий наполнитель-полимер и наполнитель-наполнитель в различных системах.

При разработке составов ПК следует учитывать наличие критической объемной концентрации пигмента (КОКП) соответствующей максимально плотной упаковке его в полимерной матрице. В реальных условиях максимальная упаковка никогда не достигается из-за взаимодействия частиц (в частности, из-за электростатического отталкивания). Когда наполнитель смачивается связующим, объем пространства между частицами сокращается вследствие увеличения подвижности частиц. Для сферических частиц:

$$\text{КОКП} = 0,72[d/(d+\delta)]^3, \quad (1.2.1)$$

где d - диаметр сферической частицы, δ - толщина адсорбционной оболочки.

Определить значение КОКН (φ_m) наполнителя непосредственно в композиционном материале можно реологическим методом по вязкости наполненных композиций, содержащих разное количество наполнителя [57], по формуле:

$$1/[\lg(\eta_{\text{км}}/\eta_0)] = 1/(K \varphi_n) - 1/(K \varphi_m), \quad (1.2.2)$$

где $\eta_{\text{км}}$, η_0 - вязкость композиционного материала и полимера; K - тангенс угла наклона прямой в координатах $1/\varphi_n - 1/\lg(\eta_{\text{км}}/\eta_0)$, или путем измерения плотности композиционного материала (по изменению плотности полимерной части композиционного материала) при разном содержании наполнителя по сравнению с плотностью полимера в блоке [58, 59, 60, 61, 62].

С позиций основной теории строения твердых веществ В.Б.Алесковского можно говорить об образовании наполнителем в композиции остова различной мерности, что подтверждается, в частности, появлением особых точек на зависимостях плотности, теплоемкости, теплопроводности и других свойств композиций от содержания наполнителя [63].

Таким образом, для создания полимерной макроструктуры ЭЛИС с улучшенными техническими и эксплуатационными характеристиками необходимо направленно регулировать характер распределения наполнителя в полимерной матрице. Для исследования структурообразования электропроводящих наполнителей наиболее универсальным из существующих представляется анализ с помощью представлений теории перколяции. Для диэлектрических композиций подобного универсального метода выявить не удалось. Отсутствуют также четкие представления о

взаимосвязи энергетического спектра поверхности с интенсивностью структурообразования и взаимодействий наполнитель-полимер и наполнитель-наполнитель в суспензиях на основе полимеров и в композитах.

1.3 Электропроводящие полимерные композициты

Электропроводящие полимерные композиты (ЭПК) являются объектом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований, что связано с возможностью их широкого практического применения для изготовления электропроводящих клеев, толсто пленочных резисторов, гибких электродов, низкотемпературных нагревательных элементов, экранов электромагнитного излучения, тензодатчиков, антистатических покрытий, электрофильтров, материалов магнитной записи [42,43,44,45,46,47,48,49,64,65,66]. Преимущества ЭПК по сравнению с металлическими проводниками заключаются в возможности регулирования проводимости в широких пределах, способности к переработке в изделия сложной формы, эластичности, коррозионной стойкости, небольшой плотности, доступности, низкой стоимости [67]. Основными электрическими параметрами ЭПК являются электропроводность σ [См/м] и ее зависимость от температуры, которая характеризуется температурным коэффициентом сопротивления ТКС [K^{-1}]:

$$TKC = -\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dT} = \frac{1}{\rho_v} \frac{d\rho_v}{dT}, \quad (1.3.1)$$

где ρ_v - удельное объемное сопротивление; T - температура [76]. Величины σ и ТКС определяются как свойствами компонентов, так и структурообразованием в системе. Большинство полимеров является диэлектриками (ширина запрещенной зоны у насыщенных полимерных молекул составляет 5...10 эВ [69]), поэтому для получения проводящих материалов их наполняют дисперсными электропроводниками [70].

В качестве наполнителей для электропроводящих полимерных композиций используют металлы, в том числе ультра и нанодисперсные, технический углерод, графит, кокс и другие материалы [43,44,70,71,72,73].

Металлы характеризуются нулевой величиной запрещенной зоны, что определяет их высокую электропроводность - $10^6 \dots 10^8$ См/м. Величина ρ металлов обратно пропорциональна температуре. Это связано с тем, при повышении температуры уменьшается длина свободного пробега электронов за счет рассеяния на тепловых колебаниях атомов. Для большинства металлов при нормальных условиях величина ТКС составляет $(4 \dots 6) \cdot 10^{-3}$ 1/К [76,74]. Наиболее часто в качестве наполнителей ЭПК используются порошки меди, серебра, никеля, железа. При создании электропроводящих полимерных композиций необходимо учитывать, что на поверхности металлического порошка обычно присутствует оксидная пленка, увеличивающая контактное сопротивление между частицами, поэтому порошки подвергают химической обработке с целью удаления этой пленки или покрывают их поверхность слоем серебра [75].

Графит представляет собой одну из модификаций углерода и имеет кристаллическую структуру с гексагональным расположением атомов, образующих параллельные слои. Электропроводность монокристалла графита в направлении слоев составляет около 10^6 См/м, а в перпендикулярном направлении примерно в 250 раз меньше. Электропроводность искусственного графита примерно 10^5 См/м. ТКС графита отрицателен и составляет $-(0,0002 \dots 0,0004)$ К⁻¹ по данным [67,69] и $-(0,001 \dots 0,003)$ К⁻¹ согласно [74]. По-видимому значение электропроводности и ТКС значительно зависят от технологии получения и состава углеродного материала. Идеальный графит является бесщелевым полупроводником, однако для промышленных графитов ширина запрещенной зоны может составлять величину порядка $0,015 \dots 0,035$ эВ [76]. Для повышения электропроводности в графит вводят сильные акцепторы электронов (SbF_3 , AsF_3), образующие интеркалированные соединения [75].

Технический углерод - мелкодисперсный материал, образующийся при термическом и термоокислительном разложении углеводородов в газовой фазе и имеющий высокую удельную поверхность. Электропроводность технического углерода составляет величины порядка $10^2 \dots 10^3$ См/м, а температурный коэффициент сопротивления $-(0,0005 \dots 0,0007)$ К⁻¹ [77]. Согласно данным [44], температурный коэффициент сопротивления сажи составляет $-(0,002 \dots 0,006)$ К⁻¹.

Поверхность углеродных материалов содержит различные функциональные группы, в состав которых входят в основном кислород, водород, сера и азот. Кислород находится в основном в составе карбоксильных, фенольных, хинонных и лактонных группировок. В частности, для сажи ПЗ24 содержание соответствующих групп составляет 0,09 0,03 0,59 и 0,45 %. Кроме того, в состав ПЗ24 входит 0,3 % водорода и 0,6...1,1 % серы. Поверхность ПЗ24 основная. Поверхность графитовых материалов, и в частности коллоидного графита С-1 является кислой [74,78...80].

Электропроводность полимерных композиционных материалов определяется электропроводностью и содержанием наполнителей, характером их распределения в полимерной матрице и контактным сопротивлением между частицами. При непосредственном контакте частиц наполнителя под действием внешнего давления между ними образуются контактные пятна. Сопротивление такого контакта (сопротивление растекания) рассчитывается по следующей формуле:

$$R_p = \frac{\rho_v}{4a}, \quad (1.3.2)$$

где a - радиус контактного пятна, который зависит от усилия сжимающего контактирующие частицы и твердости частиц. Контактное усилие возникает в процессе формирования композиции вследствие ее усадки при удалении растворителя, а также при протекании процесса отверждения, т.е. сшивки макромолекул полимера между собой [44]. Величина a зависит также от твердости материала и формы контактирующих частиц. Для контакта двух сфер получено следующее выражение [81]:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3}{4} F \left(\frac{1-\mu_1^2}{E_1} + \frac{1-\mu_2^2}{E_2} \right) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)^{-1}}, \quad (1.3.3)$$

где F - контактное усилие; E_1, E_2 - модуль упругости материалов частиц; μ_1, μ_2 - коэффициенты Пуассона; r_1, r_2 - радиусы контактирующих частиц. Таким образом для снижения контактного сопротивления необходимо иметь материал с низким удельным сопротивлением, низкой твердостью и создавать большие контактные усилия. Кроме того, контактное сопротивление возрастает с увеличением шероховатости поверхности наполнителя [44].

Если между частицами наполнителя есть диэлектрические прослойки (пленка адсорбированного полимера или оксидная пленка на поверхности проводника), то они вносят дополнительное сопротивление R_{π} :

$$R_{\pi} = \frac{\rho_{\text{вп}} h}{S}, \quad (1.3.4)$$

где $\rho_{\text{вп}}$ - удельное объемное сопротивление диэлектрической прослойки, h - ее толщина и S - площадь соприкосновения. Кроме собственного сопротивления наличие диэлектрической прослойки приводит к образованию потенциальных барьеров за счет наличия контактной разности потенциалов, различия работ выхода диэлектрика и проводника, а также наличия в изоляторе поверхностных состояний. Общее контактное сопротивление R_k складывается из составляющих:

$$R_k = R_p + R_{\pi} \quad (1.3.5)$$

Температурная зависимость электропроводности ЭПК определяется как температурным коэффициентом сопротивления наполнителя TKC_n , так и изменением контактных сопротивлений. При увеличении температуры происходит неодинаковое по величине расширение компонентов электропроводящей полимерной композиции, приводящее к изменению контактного усилия F . В зависимости от величин коэффициентов термического расширения и модулей упругости связующего и наполнителя, температурный коэффициент сопротивления TKC_k , связанный с изменением контактного усилия может иметь как положительный, так и отрицательный знак [44,82]. При этом относительное изменение величины сопротивления растекания может быть приблизительно определено:

$$\frac{dR_p}{R_p} = - \frac{dF}{3F} \quad (1.3.6)$$

Как следует из (1.3.6), “чувствительность” сопротивления растекания к изменению давления тем больше, чем меньше контактное усилие, т.е. чем больше сопротивление контакта. Сопротивление диэлектрических прослоек также зависит от температуры. Если электропроводность в прослойках определяется термоэлектронной эмиссией, то ее величина сильно возрастает с ростом температуры. Если прослойки достаточно тонкие (до 2 нм), то преобладает туннельная проводимость, величина которой падает с ростом

температуры [82]. Общий ТКС композиции является суммой действия составляющих:

$$\text{ТКС} = \text{ТКС}_\kappa + \text{ТКС}_\text{н} \quad (1.3.7)$$

В работе [83] в предположении плотноупакованной системы сферических частиц одинакового диаметра получена следующая формула для ТКС_κ , обусловленного изменением контактных усилий при изменении температуры:

$$\text{ТКС} = -\frac{2}{T} + \frac{1}{T(1 + kT)}, \quad (1.3.8)$$

где k - коэффициент, зависящий от механических свойств компонентов. Для композиций на основе оксида индия и стеклообразной связки получено хорошее совпадение с экспериментальными данными [84]. В работе [85] при выводе выражения для ТКС учтен $\text{ТКС}_\text{н}$:

$$\text{ТКС} = \frac{\text{ТКС}_\text{н}}{1 + \text{ТКС}_\text{н} \Delta T} - \frac{1 - k \Delta T}{\Delta T (2 + k \Delta T) + m}, \quad (1.3.9)$$

$$m = \frac{a_0^2}{b_0^2} k \quad (1.3.10)$$

где a_0 - величина контактного пятна при начальной температуре; b_0 - радиус частиц наполнителя при начальной температуре. Полученные с использованием данных формул значений ТКС хорошо коррелируют с экспериментальными данными по полимерам, наполненным шунгитом [86].

Для модели флуктуационного туннелирования, учитывающей электропроводность как через непосредственный контакт, так и за счет туннельного эффекта получено следующее выражение:

$$\rho_v = \rho_{v0} \exp\left(\frac{T_1}{T + T_0}\right), \quad (1.3.11)$$

где T_1 - температура, соответствующая энергии необходимой для перескока электрона между кластерами проводника; T_0 - температура, ниже которой электропроводность не зависит от температуры [87]. Данной формулой хорошо описываются результаты, полученные для саженаполненных поливинилхлоридов и фенолформальдегидной смолы наполненной ультрадисперсным железом [46,88].

В работе [89] для композиционных пленок на основе серебрянно-палладиевого наполнителя в стеклообразной связке получена следующая зависимость сопротивления от температуры:

$$R = \frac{T}{\beta} \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad (1.3.12)$$

$$T_0 = 256 - T_{\min}, \quad (1.3.13)$$

где T_{\min} - температура, при которой ТКС=0, т.е. происходит смена знака ТКС; β - зависит от электрон-фононного взаимодействия. Установлено, что T_{\min} увеличивается при увеличении содержания связующего и мало зависит от дисперсности наполнителя.

Известна также формула зависимости сопротивления от температуры для термоактивационного туннелирования:

$$\rho_v = \rho_{v0} \exp\left(\frac{A}{\sqrt{T}}\right), \quad (1.3.14)$$

где A - константа [49].

О механизме электропроводности можно судить по вольтамперным характеристикам ЭПК. Линейные ВАХ характерны для проводимости через непосредственный контакт частиц или для туннельной проводимости при невысоких значения напряженности поля в прослойке. Нелинейность ВАХ свидетельствует о значительном вкладе в общую проводимость электропроводности через диэлектрические прослойки. Зависимости тока от напряжения в этом случае аппроксимируют зависимостями вида:

$$I = c U^n \quad (1.3.15)$$

где $c, n > 1$ – константы.

В случае нелинейности ВАХ, величина n тем больше отличается от единицы, чем меньше содержание наполнителя в композиции за счет увеличения вклада электропроводности через прослойки [44]. При наличии туннельного эффекта зависимость тока от напряжения описывается формулой:

$$I = A U^m \exp\left(\frac{B}{U}\right), \quad (1.3.16)$$

где A, B и m - константы. При исследовании ВАХ композитов следует учитывать, что нелинейность может возникать вследствие локального разогрева за счет “джоулева” тепла [44,82]. О доле проводимости через

прослойки полимера можно также судить по зависимости электропроводности от частоты электрического поля. Если электропроводность композита не зависит от частоты, то это свидетельствует о наличии непосредственных контактов между частицами наполнителя [90].

При расчете электропроводности композиционной системы и ее зависимости от содержания наполнителя необходимо учитывать характер распределения проводящей фазы. Поскольку основной вклад в сопротивление ЭПК, как правило, вносит контактное сопротивление, в первом приближении сопротивлением частиц можно пренебречь. Тогда в простейшем случае плотноупакованной системы сферических частиц, ее σ_v определяется только контактным сопротивлением и диаметром частиц наполнителя d :

$$\sigma_v = R_k d \quad (1.3.17)$$

При непосредственном контакте проводящих частиц в этом случае электропроводность не зависит от размера частиц, а при контакте через изолирующие прослойки уменьшается с ростом дисперсности. В случае цепной системы или системы с принудительным структурированием типа д) (Рисунок 1.2.1) за электропроводность проводящей фазы можно принять электропроводность плотноупакованной системы. Для описания зависимости σ ЭПК от наполнения можно использовать формулу Оделевского для матричных систем [91]:

$$\sigma = \sigma_c \left[1 + \frac{3 \varphi (\sigma_n - \sigma_c)}{\sigma_n + 2\sigma_c - \varphi (\sigma_n - \sigma_c)} \right], \quad (1.3.18)$$

где σ_n - электропроводность проводящей фазы; σ_c - электропроводность связующего; φ - объемное содержание проводящей фазы, равное в данном случае отношению объемного содержания наполнителя к объему наполнителя в плотноупакованной системе σ_n . С учетом того, что $\sigma_n \gg \sigma_c$, в первом приближении получим:

$$\sigma = \frac{2}{3} \frac{\varphi}{\varphi_n R_k d} \quad (1.3.19)$$

Т.е. в первом приближении, электропроводность цепной системы линейно зависит от наполнения [82]. Для реальных ЭПК электропроводность как правило изменяется скачкообразно при достижении некоторого порогового содержания наполнителя. Для описания такого поведения

электропроводности системы используют представления теории перколяции [92...98]. Перколяцию можно представить, как упорядоченное движение в неупорядоченной среде. Среда моделируется решеткой из регулярно расположенных узлов с координационным числом z , между которыми имеются связи. Беспорядок в такой системе создают путем удаления случайным образом с вероятностью $(1-c)$ узлов (задача узлов) или связей (задача связей), где c - содержание наполнителя. Макроскопическая система называется протекаемой, если сквозь нее возможно течение по наудаленным связям через неудаленные узлы. Практически это означает, что электропроводность наблюдается если в полимерной матрице существует система контактирующих друг с другом проводящих частиц. Такие представления хорошо соответствуют наблюдаемым на практике зависимостям электропроводности полимерных композиций от содержания наполнителя.

Вначале, при введении небольших количеств наполнителя, электропроводность композиции изменяется незначительно. Это связано с тем, что существенную роль в электропроводности ПКМ играет полимер.

При увеличении содержания наполнителя, в полимерной матрице образуются и увеличиваются в размерах изолированные друг от друга кластеры электропроводящих частиц. При достижении некоторой концентрации наполнителя c_n , называемой порогом перколяции, в системе образуется кластер, пронизывающий всю систему и связывающий точки вхождения и выхода тока. Система становится протекаемой, т.е. сквозь нее возможно движение тока через контактирующие между собой частицы наполнителя. Фактически такое изменение свойств системы является фазовым переходом. В этот момент наблюдается резкий скачек электропроводности композиции, которая определяется теперь электропроводностью наполнителя, его содержанием и контактным сопротивлением. Наполнитель в композицию можно вводить только до критической концентрации КОКП. По теории перколяции, электропроводность композиции \square за порогом перколяции описывается формулой:

$$\square = \square_0 (c - c_n)^t, \quad (1.3.20)$$

где t – критический индекс, \square_0 – константа. Значение критического индекса определяется размерностью кластера: $t = 1,3 \pm 0,1$ для двухмерного и $t = 1,8 \pm 0,2$ для трёхмерного кластера [99].

Величины c_p и t зависят от размерности среды, размеров и формы частиц наполнителя и чувствительны к характеру распределения наполнителя в полимерной матрице [97,100]. В частности, в работе [97] делается вывод об уменьшении порога перколяции при увеличении степени агломерированности наполнителя. Однако очевидно, что практически для достижения высокой электропроводности необходимо до некоторой степени разрушать агломераты частиц для более равномерного распределения наполнителя в связующем. Это подтверждается данными об увеличении электропроводности композиций при предварительном перемешивании компонентов [44]. Известны расчеты с использованием данных представлений теории перколяции для конкретных систем [101,102]. Предпринята попытка дополнить теорию перколяции фрактальными представлениями о структуре кластеров [103]. Исследуя зависимость электропроводности от содержания наполнителя в ЭПК, можно судить о структурообразовании в системе, а значит о физико-химических процессах, происходящих на границе раздела фаз в процессе образования композиции.

Таким образом, электропроводность ЭПК существенным образом зависит от характера распределения наполнителя в полимерной матрице. Управлять характером распределения можно используя различные связующие, изменяя размер и форму частиц наполнителя, подвергая его поверхность химическому модифицированию, а также выбирая способ получения полимерной композиции [44,45,82,104,105].

1.4 Диэлектрические полимерные композиты

Диэлектрический полимерный композит (ДПК) - это электроизоляционный материал, представляющий собой полимер, наполненный дисперсным диэлектриком. Применяются ДПК в качестве различных видов электроизоляции, при изготовлении эластичных пьезоэлектрических датчиков, толстопленочных конденсаторов, и в частности, электролюминесцентных источников света [106-113]. Основными электрофизическими параметрами ДПК являются относительная диэлектрическая проницаемость ϵ , тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ и электрическая прочность. Управлять электрофизическими свойствами полимерных композиций можно как за счет изменения индивидуальных характеристик и соотношения компонентов, так и управляя упаковкой или характером распределения наполнителя в полимерной матрице. Наиболее подходящими наполнителями для защитного слоя ЭЛИС с точки зрения достижения высоких значений диэлектрической проницаемости являются сегнетоэлектрики.

Диэлектрическая проницаемость кристалла определяется его способностью поляризации – возникновению дипольных моментов в результате действия электрического поля. Сегнетоэлектрики в этом смысле представляют собой особый тип диэлектриков, в которых существует спонтанная поляризация и которые обладают очень высокими значениями диэлектрической проницаемости, величина которой зависит от напряженности электрического поля [114,115,116]. Спонтанная поляризация характеризует термодинамически стабильное состояние полярных диэлектриков. В веществах со спонтанной поляризацией имеются отдельные области (домены), в которых заряженные частицы располагаются несимметрично еще в отсутствие внешнего поля. При этом направление ориентации электрических моментов в разных диполях различно. Наложение внешнего поля способствует преимущественной ориентации электрических моментов доменов в направлении поля, что приводит к зависимости величины поляризации (а следовательно и диэлектрической проницаемости) от напряженности поля. Поляризация сегнетоэлектриков связана с достаточно большими затратами энергии и в переменном электрическом

поле обнаруживается гистерезисная петля “переполаризации”. Для сегнетоэлектриков также характерна резкая зависимость поляризации (диэлектрической проницаемости) от температуры - их сегнетоэлектрические свойства проявляются вплоть до некоторой предельной температуры, при которой происходит изменение структуры материала, называемой температурой Кюри (T_c). Наиболее широко используемым в технологии изготовления конденсаторов сегнетоэлектриком является титанат бария, а также различные керамики на его основе. Получают $BaTiO_3$ при обжиге смеси порошкообразной двуокиси титана и углекислого бария при температуре около $1400^\circ C$. Температура Кюри для титаната бария составляет $125^\circ C$. При температуре выше $125^\circ C$ $BaTiO_3$ обладает структурой перовскита. Его элементарная ячейка представляет собой октаэдр, в центре которого расположен ион титана, в вершинах - ионы бария, а в центре каждой грани - ионы кислорода. Ион титана имеет возможность перемещаться между ионами кислорода. При высокой температуре интенсивность теплового движения достаточна для переброса иона титана от одного иона кислорода к другому, и нахождение иона титана вблизи каждого из них равновероятно. Поэтому среднее значение электрического момента каждой ячейки равно нулю. При температуре ниже $125^\circ C$ энергии теплового движения недостаточно для переброса иона титана от одного иона кислорода к другому. Нахождение иона титана вблизи одного из ионов кислорода нарушает симметрию элементарной ячейки, она приобретает тетрагональную структуру и электрический момент. Взаимодействие ионов соседних элементарных ячеек приводит согласованному смещению ионов титана и образованию доменов - областей со спонтанной поляризацией. Под действием внешнего поля домены ориентируются по полю. Кроме титаната бария сегнетоэлектриками являются титанат свинца, метаниобат свинца, цирконат кальция, титанат кадмия и др. Меняя состав керамики можно получать сегнетоэлектрики с различными значениями диэлектрической проницаемости и температуры Кюри [114,107]. Оптимальным для сегнетоэлектрических наполнителя с точки зрения получения композиций с высоким значением ϵ является размер частиц, близкий к размеру домена. Для керамик на основе титаната бария этот размер примерно равен 1 микрону, при этом диэлектрическая проницаемость титаната бария обнаруживает величину 3000...4000. Было установлено, что увеличение

диэлектрической проницаемости происходит из-за того, что зерна испытывают высокие напряжения из-за отсутствия 90-градусного доменного двойникования, которое могло бы способствовать снижению напряжений, вызванных переходом от кубической к тетрагональной структуре, и физических напряжений, налагаемых соседними зернами, при охлаждении материала ниже точки Кюри. Такое двойникование невозможно при размере зерен порядка 1 мкм, имеющих доменные стенки толщиной 0,4 мкм. Результирующие напряжения таковы, что их сила направлена на возвращение к кубической структуре. Все это, учитывая, что проводимость титаната бария экстремально высока при переходах от кубической к тетрагональной модификации, может служить объяснением высокой диэлектрической проницаемости мелкоизмельченного BaTiO₃ [117,118]. В то же время для тонких пленок в ряде случаев высокие значения диэлектрической проницаемости наблюдаются и при значительно меньших размерах кристаллитов [119].

Если поверхность зерен керамики покрыта модифицирующим слоем с низким значением диэлектрической проницаемости ϵ_d , то диэлектрическую проницаемость материала ϵ можно рассчитать по формуле:

$$\epsilon \approx \frac{3\epsilon_d(\epsilon_g + 2\epsilon_d)}{\epsilon_g + 2\epsilon_d - (\epsilon_g - \epsilon_d)\left(\frac{d}{d + 2l}\right)} - 2\epsilon_d, \quad (1.4.1)$$

где ϵ_g – диэлектрическая проницаемость зерен керамики, d – размер этих зерен, l – толщина модифицирующего покрытия [120].

Вторым компонентом ДПК является полимерное связующее. Диэлектрические свойства полимеров определяются в первую очередь их химическим строением, а именно наличием и содержанием в нем полярных групп, обладающих большим дипольным моментом. Так, натуральный каучук и бутилкаучук, не содержащие полярных групп имеют низкие значения диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь, и высокое удельное сопротивление. Обратное справедливо для хлоропренового каучука и хлорсульфированного полиэтилена, имеющих в своем составе полярные хлорсодержащие группы. Сравнение различных марок бутадиен-нитрильного каучука свидетельствует, что увеличение содержания полярной нитрильной группы приводит к увеличению значений ϵ и $\tan\delta$ и уменьшению ρ_v [121]. На электрофизические свойства полимеров

оказывает влияние концентрации и типа используемого отвердителя и других добавок. Например известно [45], что введение отвердителя увеличивает диэлектрическую проницаемость эпоксидного связующего за счет увеличения концентрации полярных групп. При ведении пластификатора диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь системы может как уменьшаться, так и увеличиваться в зависимости от того, вводится полярный или неполярный пластификатор [122].

Для описания диэлектрических свойств композита известен ряд формул. В первом приближении, диэлектрическую проницаемость конденсатора с композиционным диэлектриком можно рассчитать исходя из моделей параллельного или последовательного соединения конденсаторов с однородными диэлектриками (так называемые границы Винера):

$$\tilde{\epsilon}_1 = \epsilon_1 / \epsilon_1 \epsilon_2 / \epsilon_2 \quad (1.4.2)$$

$$\epsilon = \epsilon_1 \epsilon_2 \quad (1.4.3)$$

где ϵ_1 , ϵ_2 и ϵ - диэлектрические проницаемости компонентов и их смеси соответственно; ϵ_1 ϵ_2 - объемные содержания компонентов. Данные формулы достаточно хорошо подходят для пропитанной конденсаторной бумаги. Однако в большинстве практически важных случаев композиционные диэлектрики представляют собой статистические или матричные смеси компонентов [23]. При этом формулы (1.4.2) и (1.4.3) непригодны. Значение диэлектрической проницаемости композиционного диэлектрика должно находиться в пределах между значениями для приближений последовательного и параллельного соединения конденсаторов (неравенства Винера):

$$1 / (\epsilon_1 / \epsilon_1 \epsilon_2 / \epsilon_2) \leq \epsilon \leq \epsilon_1 \epsilon_2 \quad (1.4.4)$$

На Рисунок 1 схематично изображена зависимость диэлектрической проницаемости смеси двух компонентов. Для расчета диэлектрической проницаемости статистических и матричных смесей предложено большое количество формул, вывод которых основан на разных теоретических предположках и экспериментальных данных [23,43,83,91,109,123,124].

Ниже приводятся некоторые формулы для расчета ϵ статистических зернистых систем: Лихтенеккера-Ротера, Лихтенеккера степенная, Винера, Бётхера, Оделевского, Арамяна:

$$\lg \epsilon = \epsilon_1 \lg \epsilon_1 + \epsilon_2 \lg \epsilon_2 \quad (1.4.5)$$

$$\varepsilon^k = \varphi_1 \varepsilon_1^k + \varphi_2 \varepsilon_2^k \quad (1.4.6)$$

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + z} = \varphi_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + z} + \varphi_2 \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + z} \quad (1.4.7)$$

$$\frac{3\varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} + \frac{3\varepsilon}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon} = 1 \quad (1.4.8)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{4}[(3\varphi_1 - 1)\varepsilon_1 + (3\varphi_2 - 1)\varepsilon_2] + \sqrt{\left\{\frac{1}{4}[(3\varphi_1 - 1)\varepsilon_1 + (3\varphi_2 - 1)\varepsilon_2]\right\}^2 + \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{2}} \quad (1.4.9)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1 + \varphi_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1 - \varphi_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (1.4.10)$$

где k - константа, принимающая значения от -1 до 1 и зависящая от формы и расположения частиц; z - константа, принимающая значения от 0 до ∞ и также зависящая от формы и расположения частиц. Для расчета диэлектрической проницаемости смеси из слоистых образований известна формула Лёба:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1 - \sqrt[3]{\varphi_2}}{\varepsilon_1} + \frac{\sqrt[3]{\varphi_2}}{\varepsilon_2} \quad (1.4.11)$$

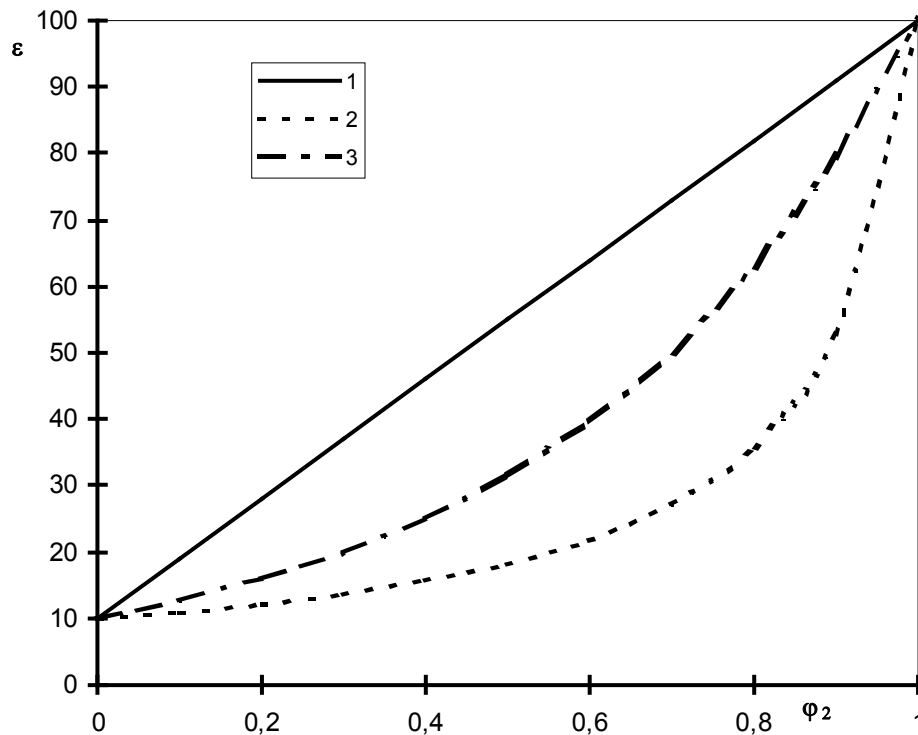


Рисунок 1.4.1 – Зависимость ε смеси двух компонентов от объемного содержания φ_2 компонента с большей диэлектрической проницаемостью: 1- параллельное соединение; 2 - последовательное; 3 - статистическая смесь

Кроме рассмотренных, имеется ряд формул для расчета макронеоднородных зернистых матричных систем: Вагнера, Оделевского, Релея, Брюгегемана для ассиметричного и симметричного приближения:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left[1 + 3\varphi_2 \left(\frac{\varepsilon + 2\varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right)^{-1} \right] \quad (1.4.12)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left[1 + 3\varphi_2 \left(\frac{\varepsilon + 2\varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} - \varphi_2 - k \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \frac{4}{3}\varepsilon_1} + \frac{10}{3} \right)^{-1} \right] \quad (1.4.13)$$

$$\varphi_1 = \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right)^3 \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}} \quad (1.4.14)$$

$$v_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon} + v_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} = 0 \quad (1.4.15)$$

где k - коэффициент, учитывающий упаковку частиц наполнителя. Формулы Максвелла-Гарнета учитывают избыток одного из компонентов:

$\varepsilon^c = \varepsilon_1$	$\varepsilon^* = \varepsilon_1 + 3v_2\varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1 - v_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$	Малая доля включений
$\varepsilon^c = \varepsilon_2$	$\varepsilon^* = \varepsilon_2 + 3v_1\varepsilon_2 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 - v_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$	Малая доля матрицы

(1.4.16)

Для расчета диэлектрической проницаемости смеси из слоистых образований существует формула Зайтеля:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + \frac{2}{3}\varepsilon_2 \varphi_2(\varepsilon_2 + \varepsilon_1)}{1 + \frac{1}{3}\varphi_2(\varepsilon_2/\varepsilon_1 - 1)} \quad (1.4.17)$$

Для двухкомпонентного изотропного композита с шаровыми включениями предложено выражение для вычисления эффективных характеристик [125]:

$$\varepsilon^* = \frac{v_1\varepsilon_1(1 - g(\varepsilon_1 - \varepsilon^c))^{-1} + v_2\varepsilon_2(1 - g(\varepsilon_2 - \varepsilon^c))^{-1}}{v_1(1 - g(\varepsilon_1 - \varepsilon^c))^{-1} + v_2(1 - g(\varepsilon_2 - \varepsilon^c))^{-1}}. \quad (1.4.18)$$

В работе [126] предложено учитывать форму частиц наполнителя параметром n:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{v_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2 + n(1 - v_1)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \right] \quad (1.4.19)$$

Также предпринималась попытка учесть изменение свойств полимера в межфазном слое, Формула 1.4.20. Авторы успешно применяют эти и другие

формулы к своим системам, в частности в работе [127] обе вышеуказанные формулы дают хорошее согласие с экспериментом, т.к. содержат подгоночные параметры, имеющие тот или иной смысл. В частности в 2-м случае подгоночными переменными являются как толщина межфазного слоя так и его диэлектрическая проницаемость, причем хорошее согласие с экспериментов получается и если она больше, чем у исходного полимера, и если меньше. Также модель совсем не учитывает изменение структуры композита и площади поверхности, хотя объем МФ слоя должен от нее зависеть.

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_c &= \frac{h+2l}{h-l} \\
 h &= \left[1 + 2 \frac{(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(2\varepsilon_3 + \varepsilon_2)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)} \left(\frac{a^3}{b^3} \right) - 2 \frac{(\varepsilon_3 - 1)(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_3 + 2)(2\varepsilon_3 + \varepsilon_2)} \left(\frac{b^3}{c^3} \right) - 2 \frac{(\varepsilon_3 - 1)(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_3 + 2)(2\varepsilon_3 + \varepsilon_2)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)} \left(\frac{a^3}{c^3} \right) \right] \\
 l &= \left[\frac{(\varepsilon_3 - 1)}{(\varepsilon_3 + 2)} j - \frac{(2\varepsilon_3 + 1)m}{(\varepsilon_3 + 2)(2\varepsilon_3 + \varepsilon_2)} \left(\frac{b^3}{c^3} \right) \right] \\
 j &= \left[1 + 2 \frac{(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(2\varepsilon_3 + \varepsilon_2)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)} \left(\frac{a^3}{b^3} \right) \right] \\
 m &= \left[(\varepsilon_3 - \varepsilon_2) + \frac{(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)} \left(\frac{a^3}{b^3} \right) \right] \\
 \frac{a^3}{b^3} &= \frac{(1 + k\nu_1)}{(1 + k)}, \quad \frac{a^3}{c^3} = \nu_1, \\
 \frac{b^3}{c^3} &= \nu_1 \left[1 + k \frac{(1 - \nu_1)}{(1 + k\nu_1)} \right]
 \end{aligned} \tag{1.4.20}$$

Несмотря на разнообразие формул, далеко не всегда можно подобрать подходящую. Поэтому, представляется целесообразным использовать формулы имеющие структурочувствительные параметры – Винера или степенную Лихтенеккера. В работе [128] показано, что для композитов на основе титаната бария экспериментальные данные хорошо аппроксимируются формулой Лихтенеккера.

Исследуя зависимость \square ДПК от соотношения компонентов с использованием данных формул, возможно сравнивать различные

диэлектрические системы между собой. Общим выводом также является то, что статистические смеси имеют большие значения диэлектрической проницаемости, поэтому при разработке состава ДПК следует стремиться к увеличению взаимодействия наполнитель-наполнитель, что должно делать систему более “статистической”. Максимального значения ϵ можно добиться используя слоистые включения или цепочки наполнителя, ориентированные параллельно электрическому полю.

Кроме диэлектрических, возможно использование электропроводящих наполнителей (например металлов или графита [129]. До порога перколяции возможно использовать перколяционную формулу - при росте размеров изолированных кластеров возрастает из взаимная емкость за счет увеличения эффективной площади электродов. Возможно также использования выражения вида:

$$\epsilon = \epsilon_1 [(\varphi_c - \varphi_2) / \varphi_c]^{-q} \quad (1.4.21)$$

где φ_c – порог перколяции φ_1 и φ_0 – диэлектрические проницаемость зерен, q – критический индекс [130]. С увеличением содержания наполнителя в таких системах наряду с ϵ резко возрастает тангенс диэлектрических потерь. В тоже время, в таких системах существенно снижается электрическая прочность.

В работе [131] структура полимерной композиции, получаемой прессованием смеси компонентов, описывается в виде каркаса наполнителя в полимерной матрице, образующегося при распределении частиц мелкодисперсного наполнителя по поверхности более крупных частиц полимера. В качестве модели используется каркас в виде кубической решетки со стенками из наполнителя. Делается вывод о повышении электропроводности и диэлектрической проницаемости системы при увеличении степени неоднородности системы, достигаемой за счет увеличения соотношения размеров частиц полимера и наполнителя при приготовлении композиции. Данный подход представляется аналогичным предложенному в [97], когда в перколяционном уравнении учитывается наличие агрегатов частиц.

В то время как диэлектрическая проницаемость полимерных композиций возрастает при увеличении содержания наполнителя с более высоким значением ϵ , их электрическая прочность при этом обычно падает

[19,26]. Это обусловлено как увеличением дефектности композиции, так и неоднородностью распределения напряженности электрического поля внутри наполненного полимера. Кроме того, в результате химических и физических взаимодействий изменяются структурные характеристики полимера на границе раздела фаз, которые могут оказать влияние на его электрическую прочность [132]. Существуют данные, что в некоторых случаях электрическая прочность полимерных композиций увеличивается при увеличении содержания наполнителя [133,134]. В частности, в работе [132] установлено, что при введении в эпоксидное связующее малых концентраций оксида кремния наблюдаются максимумы электрической прочности, соответствующие физическому и химическому взаимодействию на границе раздела наполнитель-полимер. Показано также, что для увеличения электрической прочности композиций необходимо вводить наполнители с высокой поверхностной энергией для увеличения эффекта адсорбционного взаимодействия. С другой стороны известно, что для повышения электрической прочности предпочтительно использовать гидрофобные наполнители [135]. Можно сделать вывод, что вопрос влияния наполнителя на электрическую прочность композита в каждом случае требует экспериментального исследования.

Таким образом, при увеличении наполнения с одной стороны увеличивается диэлектрическая проницаемость композиции защитного слоя ЭЛИС, что увеличивает долю напряжения падающего на излучающем слое, а с другой стороны, как правило, падает электрическая прочность, что приводит к увеличению его толщины для защиты ЭЛИС от пробоя и уменьшению падения напряжения на излучающем слое. Очевидно практически существует некоторая оптимальная концентрация наполнителя.

Для оценки диэлектрических потерь композиционных систем известно гораздо меньше формул. Наиболее часто применяют эмпирические формулы [136]:

$$\operatorname{tg} \square = \square_1 \operatorname{tg} \square_1 + \square_{\square} \operatorname{tg} \square_{\square} \quad (1.4.22)$$

$$\lg \operatorname{tg} \square = \square_1 \lg \operatorname{tg} \square_1 + \square_{\square} \lg \operatorname{tg} \square_{\square} \quad (1.4.23)$$

В работе [137] изменение тангенса потерь композита полигидроксиэфир-графит использовали для оценки интенсивности межфазного взаимодействия полимер-наполнитель по снижению $\operatorname{tg} \square$ за счет

снижения молекулярной подвижности согласно нижеприведенной формуле, однако такой метод вряд ли можно считать однозначным в ряде случаев, т.к. потери могут не только снижаться, но и существенно возрастать.

$$A = \frac{1}{1 - \varphi_n} \frac{\operatorname{tg} \delta_k}{\operatorname{tg} \delta_m} - 1, \quad (1.4.24)$$

где $\operatorname{tg} \delta_k$ и $\operatorname{tg} \delta_m$ — тангенсы потерь композита и матрицы соответственно

Для оценки предельных значений $\operatorname{tg} \delta$ композита, соответствующих конденсатору с параллельным и последовательным соединением элементов согласно работе [138] предложено использовать следующие формулы:

$$\operatorname{tg} \delta_{\min} = \frac{(1 - \varphi_2) \operatorname{tg} \delta_1 \varepsilon_1 + \varphi_2 \operatorname{tg} \delta_2 \varepsilon_2}{(1 - \varphi_2) \varepsilon_1 + \varphi_2 \varepsilon_2} \quad (1.4.25)$$

$$\operatorname{tg} \delta_{\max} = \frac{(1 - \varphi_2) \operatorname{tg} \delta_1 \varepsilon_2 + \varphi_2 \operatorname{tg} \delta_2 \varepsilon_1}{(1 - \varphi_2) \varepsilon_2 + \varphi_2 \varepsilon_1} \quad (1.4.26)$$

где, φ_2 — объемная доля полимера; $\operatorname{tg} \delta_1$, $\operatorname{tg} \delta_2$ — значения тангенса угла диэлектрических потерь наполнителя и полимера соответственно.

Появление влаги в любом агрегатном состоянии вызывает рост $\operatorname{tg} \delta$ вследствие того, что у большинства диэлектриков при увлажнении снижается удельное сопротивление [139]. Зависимости потерь от влажности в широком диапазоне влагосодержаний можно аппроксимировать ломаной прямой, состоящей из двух отрезков. Сингулярная точка соответствует переходу от мономолекулярного слоя к влаге полимолекулярной адсорбции. В влажностей до этой точки энергия связи воды с поверхностью твердого тела значительна и диэлектрическая проницаемость, определяемая в основном электронной и атомной поляризацией, мала. В области преобладания свободной влаги происходит плавное уменьшение энергии связи, увеличение подвижности молекул воды и связанное с этим увеличение диэлектрической проницаемости системы.

1.5 Поверхность твердого тела и методы ее модифицирования

Свойства поверхности дисперсной фазы определяют процессы на границе фаз в гетерогенной системе: смачиваемость, адсорбционную способность, диспергируемость твердых веществ и агрегативную устойчивость суспензий [140,141]. Интенсивность межфазных взаимодействий можно оценить как прямыми методами определения истинной энергии адгезии, так и путем оценки механической прочности композитов [142]. Первый подход достаточно сложен, а второй недостаточно точен и не всегда применим.

Энергетической характеристикой поверхности, отражающей гидрофильно-гидрофобные свойства, является полярность – асимметрия пространственного распределения заряда в составляющих данную фазу атомах или молекулах, определяющая их способность к электростатическому взаимодействию и образованию водородных связей [140]. В более широком смысле полярность — это интенсивность сил молекулярного притяжения (сцепления) в данной фазе [51]. Полярность поверхности определяет ее сродство к органорастворимым пленкообразователям (например, к растворам алкидов, полиэфиров, акриловых полимеров), а также к водным растворам и дисперсиям пленкообразователей. Она также определяет легкость дезагрегирования и, следовательно, влияет на диспергирование твердых веществ. Чем больше разность полярностей между дисперсной фазой и дисперсионной средой, тем сильнее должна быть тенденция частиц дисперсной фазы к агрегированию. Полярность твердых тел можно оценить косвенным образом, исходя из избирательного смачивания углеводородами и водой.

Параметром смачивания является краевой угол смачивания. Смачивание происходит в том случае, когда силы межмолекулярного взаимодействия между твердым телом и жидкостью (т.е. силы адгезии) больше, чем силы межмолекулярного взаимодействия в самой жидкости (т.е. силы когезии). Если силы когезии превышают силы адгезии, то на поверхности твердого тела капля жидкости будет стремиться сохранить сферическую форму, соответствующую минимуму свободной поверхностной энергии [143].

В тоже время полярность и гидрофобность достаточно условно

отображают поверхностные свойства и то только интегральные. В тоже время понятно, что реальная поверхность характеризуется набором активных центров – как структурных неоднородностей, так и функциональных групп, которые обладают различными свойствами, например, кислотно-основными. Количество активных центров кислотной и основной природы на поверхности диспергируемых материалов в значительной степени определяет закономерности межфазных взаимодействий и процессов структурообразования в дисперсных системах.

Согласно современным представлениям поверхность твердого вещества содержит совокупность центров Льюиса и Бренстеда как кислотного, так и основного типа. Принадлежность к льюисовскому (апротонному) типу определяется наличием акцепторного или донорного поверхностного состояния, локализованного на неполностью координированных атомах элементов вещества на его поверхности. Льюисовский кислотный центр представляет собой вакантный уровень металла (Э^+), способный акцептировать электронную пару. Основные центры Льюиса образованы двухэлектронными орбиталями атома кислорода на поверхности (ЭО=) и вступают в химическое взаимодействие по донорно-акцепторному механизму с передачей электронной пары на вакантный энергетический уровень адсорбированной молекулы. Кислоты и основания Бренстеда образуются в результате адсорбции молекулы воды или ее фрагментов на соответствующих центрах Льюиса [55,144,145]. Твердой кислотой по Бренстеду может быть названо тело, обладающее способностью отдавать протон, а бренстедовским основанием — тело, являющееся акцептором протоном. Для более полной характеристики кислотно-основных свойств твердой поверхности необходимо знать количество активных центров, приходящихся на единицу массы (поверхности) исследуемого материала, распределение этих центров по силе и типу. На Рисунке 1.5.1 **Ошибка! Источник ссылки не найден.** [55] приведена формальная схема частично дегидратированной гипотетической поверхности твердого оксида.

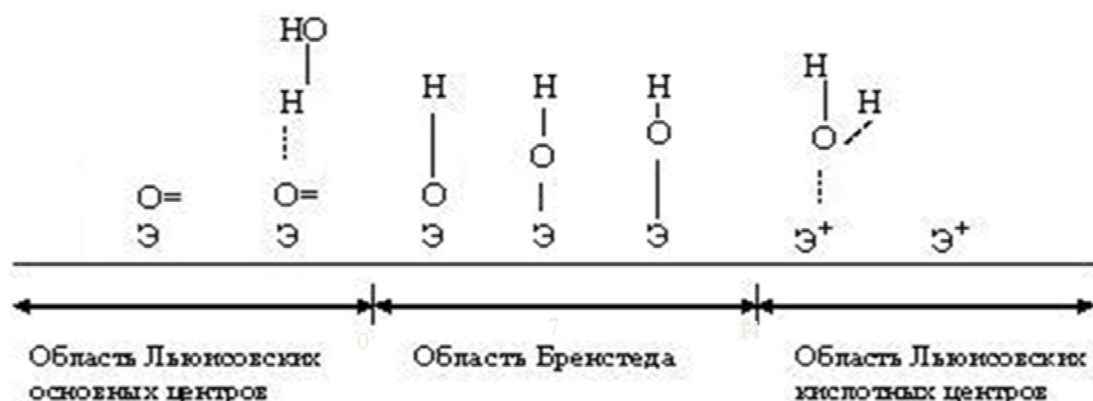


Рисунок 1.5.1 – Формальная кислотно-основная схема частично дегидратированной гипотетической поверхности твердого оксида

Сила кислотных центров поверхности твердого тела определяется способностью поверхности переводить адсорбированные молекулы основания из нейтральной в сопряженную кислотную форму. В реакциях, протекающих с переносом протона от поверхности к адсорбату, кислотная сила выражается функцией кислотности Гаммета H_0 [146].

$$H_0 = -\log a_{H^+} + f_B / f_{BH^+}, \quad (1.5.1)$$

где a — активность протона; f_B и f_{BH^+} — коэффициенты активности нейтрального основания или сопряженной кислоты.

В случае реакций с переносом электронной пары от адсорбата к поверхности H_0 выражается уравнением:

$$H_0 = -\log a_A \times f_B / f_{AB}, \quad (1.5.2)$$

где a_A — активность кислоты Льюиса или акцептора электронной пары.

Количество активных центров кислотной и основной природы на поверхности диспергируемых материалов в значительной степени определяет закономерности межфазных взаимодействий и процессов структурообразования в дисперсных системах [147].

Для получения информации о кислотных и основных центрах на поверхности твердых тел используют физические и химические методы

исследования, в том числе ИК-спектроскопию [148—151], спектроскопию диффузного отражения [55], термодесорбционные методы [152], радикал-рекомбинационную люминесценцию [153], Оже-спектроскопию и электронную спектроскопию для химического анализа (ЭСХА) [154], титрование [155] и др. К химическим можно отнести методы исследования состава поверхности, основанные на различных реакциях с поверхностными группами или соединениями, а также их деструкции с последующим анализом полученных продуктов. Наиболее широко такой подход используется для определения концентрации гидроксильных групп и воды на поверхности наполнителей, например, метод основанный на реакции Гриньяра [156]. Для полимеров также известны метод Драго, из которого по известным теплотам взаимодействия между кислотой и основанием можно рассчитать электростатические и ковалентные вклады в данное взаимодействие, а затем оценить характер исследуемого вещества, а также метод акцепторных и донорных чисел Гутмана. Оба метода дают однозначное значение кислотности или основности, однако полностью пренебрегают амфотерными свойствами веществ [157]. Однако все оценки проводятся в растворах полимеров. Для поверхности полимерных пленок известны методы декорирования с последующим электронно-микроскопическим анализом распределений центров по поверхности [158].

Либрович [159] показал, что гипотеза Гаммета о равенстве отношений коэффициентов активности неионизированной и протонированной форм основания для соединений различного строения может соблюдаться при образовании протонированных групп гетерогенных катализаторов при условиях образования сильной симметричной водородной связи. По интенсивности полос поглощения в электронных спектрах диффузного отражения удалось определить относительное изменение содержания кислотной и основной формы индикатора пирогаллолового красного после адсорбции [160]. В работе [152] показано, что активные центры поверхности пигментов необратимо сорбируют макромолекулы, содержащие активные функциональные группы различной природы, причем величина поверхностной прививки поли и олигомеров в условиях формирования покрытий зависит от температуры, что связано с термической активацией поверхности. Однако при более сложных механизмах ионизации и

протонирования, а тем более для апротонных (Льюисовских) центров при определении pK_a и содержания (q_{pK_a}) донорно-акцепторных центров возникают трудности интерпретации результатов, связанные с изменением механизма адсорбции для различных форм индикаторов и возможностью взаимодействия многофункциональных индикаторов с различными адсорбционными центрами. В связи с этими трудностями метод Танабе до сих пор не получил широкого распространения. Вместе с тем в работах [162–164] показано, что даже эмпирическое применение индикаторного метода позволяет оценить донорно-акцепторным свойства поверхности и использовать эти данные не только в области кислотно-основного катализа, но и для оценки поверхностных свойств материалов электронной техники.

Содержание центров того или иного типа на поверхности материала зависит от его состава, степени окисления и окружения ионов и др. факторов [165]. При суспендировании твердых веществ в воде в зависимости от преобладания кислотных или основных свойств их поверхности наблюдается преимущественная адсорбция (или десорбция) протонов или гидроксильных ионов. При кислотном характере поверхности результатом этих процессов будет понижение pH дисперсионной среды и появление отрицательного поверхностного заряда; а при основном — наблюдается обратная картина. Поэтому качественно о характере поверхности (при отсутствии водорастворимых примесей, влияющих на pH водной среды) можно судить по pH водной вытяжки или по разности между этой величиной и результатами измерения pH в суспензии (суспензионный эффект). Профессором технологического института В.Г. Корсаковым разработан метод потенциометрии, заключающийся в следующем. Энергетические характеристики поверхности ряда дисперсных твердых веществ определяют путем потенциометрических измерений с индифферентным электродом с применением обратимой ред-окс системы ферро-ферри. Исходя из общих условий равновесия при адсорбции ионов:

$$\sum (\mu_i + zF\phi_1) dn_i = 0, \quad (1.5.3)$$

можно оценить работу переноса гидроксо-комплексов ионов железа (III) из раствора на поверхность материала («условный адсорбционный потенциал») [166, 167] по уравнению:

$$\mu_{\theta}^0 = \Delta\varphi_m F + R T \ln \theta. \quad (1.5.4)$$

Экспериментально измеренные потенциальные кривые можно использовать непосредственно для прогнозирования свойств материалов или для нахождения распределения адсорбционных центров из интегрального уравнения адсорбции на неоднородной поверхности.

Для оценки распределения кислотных и основных центров твердой поверхности по силе применяют индикаторный метод К. Танабе [144], усовершенствованный А.П. Нечипоренко [168], основанный на селективной адсорбции кислотно-основных индикаторов с заданными значениями pK_a кислотно-основного перехода и спектрофотометрическом определении изменения оптической плотности их растворов. Основным достоинством индикаторного метода является простота, доступность и возможность изучения всего комплекса характеристик (концентрация, сила и распределение центров, функция кислотности — H_0) поверхности и их изменений под влиянием разного вида воздействий.

Необходимо отметить, что реальная поверхность зачастую оказывается богаче теоретической модели: набор активных центров на поверхности может быть более широким, чем это предусматривается; существенное значение имеет биография образцов; велика роль примесей и т.д. [169].

Количество активных центров кислотной и основной природы на поверхности диспергируемых материалов в значительной степени определяет закономерности межфазных взаимодействий и процессов структурообразования в дисперсных системах [170]. Необходимо отметить, что кислотно-основным взаимодействиям полимеров с поверхностью твердого тела посвящено достаточно мало работ, отсутствуют данные по изменению КО спектра поверхности в результате адсорбции полимеров.

Известно, что в соответствии с кислотно-основной теорией определяющую роль в адгезионном соединении играют кислотно-основные связи и лучшее межфазное взаимодействие обеспечивается в случае если одна из фаз обладает кислотными (по Льюису) свойствами, а другая — основными [171, 172]. В последнее время появились работы связывающие свойства поверхности, в частности кислотно-основные (ДА) со свойствами

материалов, например древесно-полимерных композитов [173], клеевых соединений металлов с полимерами [174], свойств лакокрасочных материалов [152]. В тоже время для материалов электронной техники есть необходимость в учете влияния МФ взаимодействий и установлении взаимосвязи со свойствами, позволяющей по крайней мере в рамках заданных систем прогнозировать их характеристики. Кроме того, используемые в вышеуказанных примерах способы определения КО (ДА) свойств в основном основаны на смачивании и не очень подходят для рассмотрения дисперсных материалов и растворной технологии получения композитов. Также результаты зависят от выбора тестовых жидкостей [175]. Наконец, эти методы дают интегральные характеристики поверхности, тогда как межфазные взаимодействия идут по определенным группам. В частности, Ю. С. Кольцов и др.[176] показали, что взаимодействие дисперсного оксида алюминия с сополимером акриловой кислоты с аллиловыми эфирами пентаэритрита (САКАП) происходит по основным функциональным группам.

Поскольку полимеры имеют в своем составе функциональные группы, имеющие кислотный (по Льюису) характер (-ОН, уретановые) или основной характер $\text{>N}^{\ddot{}}\text{--}\hat{\text{I}}^{\ddot{}}$ [177] то в процессе формирования композита будет происходить кислотно-основное взаимодействие. Поэтому совершенствование индикаторного метода и поиск корреляций между эмпирическими (кажущимися) константами pK_a , содержанием донорно-акцепторных центров, реакционной способностью и электрофизическими свойствами поверхности твердых тел являются перспективными для создания методов контроля и направленного регулирования свойств композитов.

Согласно цитированной работе, ПВХ традиционно используют в качестве кислотной монополярной поверхности, что обусловлено наличием в его структуре электрофильных атомов водорода у α -углеродного атома. ПММА используют в качестве основной монополярной поверхности, обосновывая это присутствием в его составе карбонильных групп. Основность полистирола объясняется наличием в его составе ароматических ядер, обладающих π -донорными свойствами, однако в силу стерических

затруднений вклад ароматических ядер в кислотность поверхности, по-видимому, незначителен. Основность полиэтилентерефталата связана, по всей видимости, с присутствием карбонильной и эфирной групп.

Поликарбонат должен обладать основными свойствами вследствие сильно выраженной нуклеофильности карбонильного кислорода и атомов кислорода основной цепи. Для СЭВА атомы кислорода винилацетатной группировки обладают избыточной электронной плотностью и это свидетельствует о возможности существования на поверхности данного полимера функциональных центров основной природы. Отмечается, что имеют нейтральную природу полистирол, бутилкаучук, полиэтилен, слабокислотную, в порядке возрастания, – полипропилен, поливинилхлорид и поликарбонат [178]. Для бутадиен-нитрильных каучуков отмечено наличие кислотных центров Бренстеда (С-Н), основных центров Льюиса (π связь С=С и группа CN) [179].

Толстая отмечает, что хемосорбция происходит у аниоактивных ПАВ с основными окисями металлов (ZnO, MgO, CaO, CaCO₃) и у катионоактивных (амины, аммониевые основания) с кислыми (SiO₂, каолин). Оба вида ПАВ реагируют с амфотерными оксидами (TiO₂). На величине хемосорбции ПАВ природа растворителя не сказывается [180]. Функциональные группы могут взаимодействовать с поверхностью различными атомами, так, NH₃ взаимодействует с поверхностью как с –ОН группой через азот, так и с поверхностным кислородом через –Н образованием водородной связи. Вода может сорбироваться как через О так и Н. Нитрил может образовывать с поверхностью водородную связь азот–гидроксильная группа [181].

Для изменения свойств поверхности ее направленно модифицируют с использованием как неорганических, так и органических соединений. Для модифицирования необходимо выбирать модификаторы с такими полярными группами и в таком количестве, чтобы большую часть поверхности закрыть хемосорбированным монослоем. Хемосорбционное (необратимое) взаимодействие возникает при наличии на поверхности наполнителей активных центров, способных к взаимодействию с функциональными группами модификаторов. Вещества, закрепляющиеся на поверхности только

в результате физической адсорбции, легко вытесняются с поверхности и не могут быть надежными модификаторами [147].

Известно, что на поверхности оксидов и углеродных материалов присутствуют кислородсодержащие функциональные группы, в частности, гидроксильные, свободные или связанные водородными связями. Функциональные группы поверхности образуют водородные связи с модификаторами, имеющими в своем составе кислородные атомы с неподеленными парами электронов. Протоны гидроксильных групп могут взаимодействовать также и с π -электронами ароматических колец и непредельных углеводородов, являющиеся модификаторами.

В работах описаны примеры использования химического модифицирования поверхности компонентов для улучшения свойств композитов на основе древесины [182], оксида кремния [127] и титаната бария [183,184]. В качестве органических модификаторов наиболее часто применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ). По способности к диссоциации в водных растворах ПАВ делят на ионогенные и неионогенные. В свою очередь ионогенные ПАВ подразделяют на анионоактивные, катионоактивные и амфотерные. Анионные ПАВ содержат в молекуле гидрофобную часть и одну или несколько полярных групп и диссоциируют в водном растворе с образованием отрицательно заряженных длинноцепочечных органических ионов, определяющих их поверхностную активность. Гидрофобная часть обычно представлена предельными, непредельными и алкилароматическими цепями. Гидрофильность молекулы обусловлена наличием функциональных групп $-\text{COO}(\text{H}, \text{Me})$, $-\text{OSO}_2\text{O}(\text{H}, \text{Me})$, $-\text{SO}_3(\text{H}, \text{Me})$ [185, 186]. Применение ПАВ значительно облегчает диспергирование. Механизм разрушения агрегатов заключается в возникновении и развитии микротрещин под действием механических нагрузок. При этом значительная роль принадлежит структурным дефектам, особенно поверхностным, которые чувствительны к адсорбции ПАВ [187]. Молекулы ПАВ, мигрируя полярными группами по твердой поверхности от одного активного центра к другому и проникая в микро- и макротрещины между отдельными блоками кристаллов или между отдельными частицами в агрегатах, оказывают расклинивающее действие (эффект Ребиндера), что приводит к понижению прочности твердого вещества и облегчению

разделения агрегатов до первичных частиц. Формирующиеся на поверхности адсорбционные слои ПАВ достаточно плотны и обуславливают стабилизацию частиц в суспензии. При диспергировании, ПАВ, адсорбируясь на активных центрах, устраняют или ослабляют коагуляцию и тем самым способствуют получению и сохранению высокодисперсной системы [147]. Подбор ПАВ должен осуществляться в каждом случае индивидуально в зависимости от свойств дисперсионной среды и поверхности наполнителя.

Для определения необходимого количества раствора диспергатора используют такой технический показатель, как влагоемкость. Чем менее агрегировано дисперсное вещество (плотность упаковки меньше), тем меньше его влагоемкость [147]. Основной характеристикой плотности упаковки дисперсных веществ является коэффициент упаковки, который определяет максимальную объемную долю дисперсной фазы в заданном объеме. С уменьшением размера частиц плотность упаковки снижается и особенно быстро при размере частиц меньшем 10 мкм, что связано с возрастанием степени их агрегированности [188]. Об эффективности действия диспергаторов обычно судят по низкой вязкости суспензий и малому объему осадка.

1.6 Синтез и свойства цинксульфидных люминофоров

Цинксульфидные электролюминофоры характеризуются наличием повышенным содержанием меди, выше предела растворимости [217]. Как известно [218], в системе $\text{ZnS} - \text{Cu}_{2-x}\text{S}$ твердый раствор образуется только в том случае, если содержание сульфида меди в системе не превышает 0,033 мол.%. При большем содержании сульфида меди наблюдается пересыщение твердого раствора, сопровождающееся его распадом с выделением фазы Cu_{2-x}S . Следует также учитывать, что в процессе высокотемпературного синтеза ЭЛФ происходит рекристаллизация, сопровождающаяся увеличением степени совершенства кристаллической структуры основы (ZnS), что также приводит к уменьшению растворимости Cu_{2-x}S в ZnS и его выделению на поверхности сульфида цинка в виде отдельной фазы. В связи с

вышесказанным в зерне люминофора в процессе синтеза формируются включения сульфида меди с проводимостью *p*-типа, образующие с широкозонной ZnS матрицей (проводимость *n*-типа) *p-n*-переходы, включенные в обратном направлении, 1.6.1 [219].

В [220] указывается на связь растворимости сульфида меди в сульфиде цинка с дефектностью последнего. При высокой напряженности поля в *p-n*-переходе ($10^5 \dots 10^7$ В/см) начинается быстрый рост обратного тока из-за увеличения концентрации носителей под действием туннельных или ударных процессов (электрический пробой перехода). При ударных процессах поле увеличивает кинетическую энергию электронов, которые в дальнейшем создают электронно-дырочные пары или непосредственно ионизуют решетку, или возбуждают центры свечения (предпробойная люминесценция). Спектр излучения состоит обычно из широкой полосы вплоть до $h\nu > \Delta E$ (энергия кванта может быть больше ширины запрещенной зоны - излучательная рекомбинация с участием примесных "центров свечения").

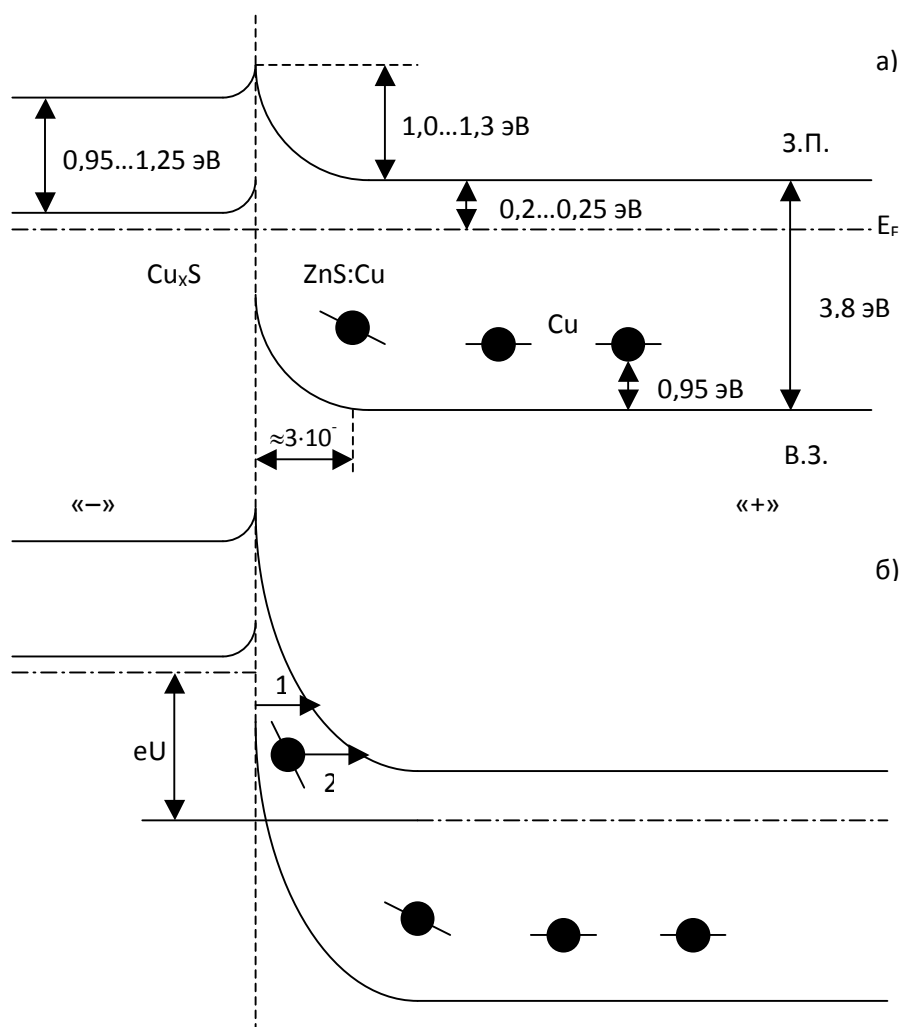


Рисунок 1.6.1 – Зонная структура гетероперехода $\text{Cu}_x\text{S} - \text{ZnS}:\text{Cu}$: а) при нулевом напряжении; б) при наложении напряжения U в обратном направлении

Поэтому выход люминесценции обратно смещенных переходов увеличивается, если кроме ионизации решетки происходит возбуждение центров свечения, что наблюдается в пленочных и порошковых образцах сульфида цинка, содержащих марганец.

Предельный энергетический выход электролюминесценции может быть достигнут при уменьшении потерь энергии в объеме кристаллов путем подбора оптимальных условий ионизации в барьерном слое. При толщине барьера 0,1 мкм и размерах кристаллов 1 мкм для цинк-сульфидных люминофоров с зеленым свечением (энергия ионизации $E_i = 3,7$ эВ, $h\nu = 2,4$ эВ) предельный выход $\eta_0 = 18$. Поскольку обычно величина $P \cong 0,3$, то практически достигается выход $\eta \sim 4\%$ (расчет дает $\eta = 5,4\%$). Значительное повышение выхода (до $\sim 18\%$) возможно при увеличении вероятности излучательных переходов. Высокая яркость может быть достигнута и при использовании полей с более высокой напряженностью, что удается обычно только для пленочных электролюминофоров (при толщине пленки около 0,5 мкм). Таким образом, имеется большой резерв повышения яркости ЭЛИС при разработке новых прецизионных методов синтеза гетеропереходов и улучшения однородности излучающего слоя, что позволит повысить напряжение на слое в целом и на барьере. Необходимо также учесть, что промышленные образцы сульфида цинка содержат как вюртцитную, так и сфалеритную модификации, сильно отличающиеся по электролюминесцентным свойствам.

Из известных материалов порошковые электролюминофоры (ЭЛФ) на основе легированного сульфида цинка обладают высокой яркостью свечения. ZnS имеет ширину запрещенной зоны ΔE 3,7 эВ и содержит малое число центров тушения люминесценции. Существуют много данных, часто противоречивых, по строению центров люминесценции в ZnS люминофорах. Так, в [217] для $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Cl}$ ЭЛФ центрами зеленого свечения полагаются донорно-акцепторные пары $\text{Cu}_{\text{Zn}}' \text{Cl}_\text{S}^\bullet$, а голубого – ассоциаты $\text{Cu}_{\text{Zn}}' \text{Cu}_\text{i}^\bullet$. В

ZnS:Cu,Al люминофорах образуются ассоциаты ионов меди и алюминия, расположенных в узлах цинка $\text{Cu}_{\text{Zn}}' \text{Al}_{\text{Zn}}^\bullet$, дающие люминесценцию зеленого цвета. Алюминий также повышает растворимость меди в сульфиде цинка по механизму компенсации заряда. В работе [221] для ZnS:Cu,Cl люминофора обнаружены ассоциаты ионов меди в узлах цинка с вакансией серы $\text{Cu}_{\text{Zn}}' \text{V}_{\text{S}}^{\bullet\bullet}$, с которыми связана полоса излучения с максимумом 500 нм. В работе [222] описаны ассоциаты $\text{V}_{\text{Zn}}' \text{Cl}_{\text{S}}^\bullet$ и $\text{V}_{\text{Zn}}'' \text{Cl}_{\text{S}}^\bullet$, дающие полосы излучения с максимумами в области 570 и 460 нм соответственно. В Таблице 1.6.1 дан перечень основных центров люминесценции в цинк-сульфидных электролюминофорах.

Люминофоры, активированные медью в интервале 0,05-0,3% имеют цвет свечения от синего до зеленого. Активирование редкоземельными элементами также позволяет получить различный цвет свечения, однако квантовый выход таких электролюминофоров ниже, чем активированных марганцем. Люминофоры желто-оранжевого и красного цвета свечения изготавливают на основе цинк-кадмий-сульфид-селенидов, активируя их медью и галлием.

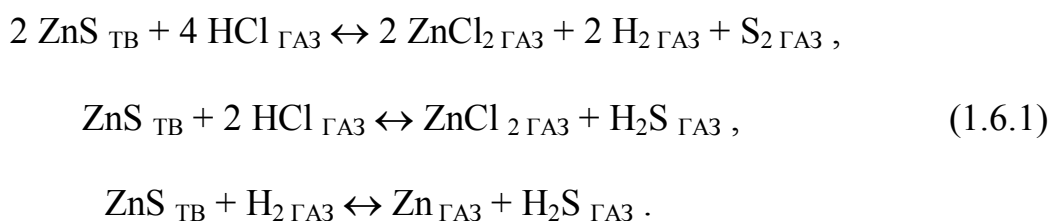
Таблица 1.6.1 – Центры люминесценции в ЭЛФ состава ZnS:Cu и ZnS:Cu,Al

Центр люминесценции	Длина волны максимума, нм	Энергия перехода, эВ	Источник данных
$(\text{Cu}_{\text{Zn}}' \text{Cl}_{\text{S}}^\bullet)$	520...525	2,4	[223, 221]
$(\text{Cu}_{\text{Zn}}' \text{Cu}_{\text{i}}^\bullet)$	450...460	2,7	[223, 224]
$(\text{Cu}_{\text{Zn}}' \text{Cu}_{\text{Zn}}')$	450...460	2,7	[225, 224]
$(\text{Cu}_{\text{Zn}}' \text{Al}_{\text{Zn}}^\bullet)$	520	2,4	[226, 225]
$(\text{Cu}_{\text{Zn}}' \text{V}_{\text{S}}^{\bullet\bullet})$	500	2,5	[221]
$(\text{V}_{\text{Zn}}' \text{Cl}_{\text{S}}^\bullet)$	570	2,2	[225, 221]
$(\text{V}_{\text{Zn}}'' \text{Cl}_{\text{S}}^\bullet)$	460	2,7	[221, 222]
$\text{V}_{\text{S}}^\bullet$	395...400	3,1	[221, 222]

$V_S^{\bullet\bullet}$	520...526	2,4	[221]
V_{Zn}'	426...430	2,9	[221]
V_{Zn}''	620...628	2,0	[221]

Марганец является активатором с высоким выходом люминесценции при ударном возбуждении. Возбуждение центров, содержащих марганец, не сопровождается изменением зарядового состояния и осуществляется резонансным или ударным механизмами, т.е. носит внутрицентральный характер. Широкая область существования твердых растворов позволяет достигнуть высоких концентраций марганца в решетке сульфида цинка.

Значительное влияние на свойства люминофора оказывают состав шихты и условия синтеза. Необходимый состав атмосферы при синтезе обеспечивается введением в состав шихты порошков серы и галогенидов аммония. При испарении и термической диссоциации этих веществ атмосфера в зоне прокаливания содержит пары серы и хлористый, бромистый или йодистый водород, в результате протекают реакции способствующие рекристаллизации зерен ЛФ через газовую фазу:



Скорость взаимодействия сульфида цинка с хлористым водородом зависит от размера частиц ZnS. Чем мельче частицы сульфида цинка, тем интенсивнее это взаимодействие. Сульфид цинка содержит частицы разной величины, и в процессе прокаливания происходит увеличение крупных частиц за счет более мелких. Возрастание количества сероводорода в смеси газов способствует развитию голубого свечения, тогда как повышение количества хлористого водорода создает условия для развития зеленого свечения.

Помимо газов, перечисленных выше, в атмосфере синтеза электролюминофоров могут присутствовать микроколичества остаточного кислорода, который оказывает значительное влияние на электрооптические свойства. В сульфиде цинка кислород может присутствовать в виде твердых растворов $\text{ZnS} \cdot \text{O}$ и $\text{ZnO} \cdot \text{S}$ [227]. В работе [228] исследовали влияние кислорода на импульсную рентгенолюминесценцию селенида цинка, легированного теллуром (ZnSe:Te). Авторы установили, что кислород, внедряясь в узлы решетки и замещая атомы селена (O_{Se}), способствует стабилизации возле себя дефектов типа $(V_{\text{Zn}}'' \text{Zn}_i^{\bullet\bullet})$, которые в селениде цинка являются центрами красного свечения с длиной волны 640 нм. Можно сказать, что расположенные рядом дефекты O_{Se} и $(V_{\text{Zn}}'' \text{Zn}_i^{\bullet\bullet})$ образуют единый центр люминесценции состава $(V_{\text{Zn}}'' \text{Zn}_i^{\bullet\bullet} \text{O}_{\text{Se}})$ с длиной волны излучения 640 нм, в состав которого входит кислород. Распространяя полученные выводы на случай цинк-сульфидных люминофоров, можно предположить, что кислород, внедряясь в решетку ZnS и замещая атомы серы, может способствовать стабилизации возле себя дефектов различного состава, как бы образуя с ними единый центр свечения.

Очевидно, что на свойства люминофоров влияет не только состав атмосферы, но и давление. Так использование «квазизамкнутой» системы, т.е. закрытого тигля обеспечивающего некоторое повышение давления газов в нем при синтезе, обеспечивает повышения яркости люминесценции [31]. При этом время синтеза, при котором яркость свечения достигает максимума, возрастает. В работе [229] также указывается, что повышением давления при синтезе, позволило увеличить содержание меди в готовом электролюминофоре, и значительно повысить яркость свечения.

Свойства синтезируемых электролюминофоров также в значительной степени зависят от режимов его термообработки – температуры, длительности процесса синтеза и скорости последующего охлаждения. Обычно термообработка не ограничивается только одной стадией синтеза, может применяться многостадийный синтез, а также низкотемпературный отжиг после синтеза. Электролюминофоры синтезированные при температуре ниже 800 °C имеют структуру сфалерита с небольшой примесью вюрцита, при температуре 900 °C и выше количество вюрцитной

модификации увеличивается и при температуре прокаливания 1100 °С остается примерно 5% сфалерита [230]. Яркость люминофоров со структурой сфалерита выше, но для высокой яркости должна присутствовать доля вюрцитной фазы [231].

В процессе остывания электролюминофоров происходит выделение сульфида меди Cu_xS из состояния твердого раствора в виде отдельной фазы и образование гетеропереходов между фазами ZnS и Cu_xS , которые являются источниками электронов при возбуждении люминесценции электрическим полем. Процесс охлаждения играет решающую роль не только в формировании фазы Cu_xS , но и в образовании центров люминесценции. В работе [232] показано, что центры зеленого свечения возникают при высокой температуре, когда медь встраивается в узлы решетки ZnS , занимая вакансии цинка. На стадии остывания люминофора часть атомов меди смещается из узлов решетки в междоузлия, образуя «синие» центры свечения, количество «зеленых» центров при этом снижается.

Для повышения яркости и стабильности свечения электролюминофоров после синтеза применяется низкотемпературный отжиг на воздухе или в парах серы [233, 217, 234].

Увеличение содержания активатора приводит к смещению спектров люминесценции в зеленую область. В случае, когда меди в люминофоре мало, на стадии остывания часть атомов меди из узлов решетки ZnS переходит в междоузлия, уменьшая тем самым количество «зеленых» центров свечения, и увеличивая количество «синих». При увеличении содержания меди в электролюминофоре увеличивается число включений фазы Cu_xS в кристаллах $\text{ZnS}:\text{Cu}$. В этом случае уход атомов меди из узлов решетки ZnS в междоузлия, происходящий на стадии охлаждения, компенсируется притоком их из фазы Cu_xS , в результате чего концентрация «зеленых» центров свечения вблизи вкраплений фазы сульфида меди остается неизменной [232].

Свойства электролюминофоров в значительной степени зависят от наличия дефектов как в структуре люминофора, так и исходного сульфида цинка. Поэтому на качество получаемых электролюминофоров могут оказывать большое влияние различные способы модифицирования

люминофоров и исходного ZnS, которые способны увеличивать или уменьшать дефектность их структуры: облучение электронами, гамма-квантами, ионами, лазерным излучением.

Известно, что при воздействии ионизирующего излучения на твердое тело имеют место два основных механизма радиационных эффектов: электронный (возбуждение и ионизация) и ударный (смещение атомов). Преобладание того или иного механизма в существенной степени зависит от природы твердого тела, а также от вида и энергии излучения. Обычно предполагают, что имеется некоторая минимальная (пороговая) энергия E_d (энергия смещения), для перехода атома или иона из узла кристаллической решетки в междоузлие. Значения E_d в зависимости от природы материала и массы смещенного атома находятся в пределах от 5 до 80 эВ. Пороговая энергия E_d , расходуемая на образование дефекта, тратится в основном на колебания решетки. Однако некоторая ее часть сохраняется в виде потенциальной энергии возникшего дефекта. Эта энергия называется запасенной. Она выделяется при исчезновении дефектов (например, при их отжиге облученного твердого тела). Через законы сохранения энергии и импульса с энергией связана граничная энергия E_m «ударяющей» частицы. Это минимальная энергия, обеспечивающая сообщение атому энергии E_d . Значения E_m также зависят от природы материала и массы смещаемого атома и в случае, когда «ударяющими» частицами являются электроны, лежат в пределах от 100 до 400 кэВ [235].

Облучение полупроводников частицами с энергией выше E_m приводит к появлению в них точечных дефектов (междоузельных атомов и вакансий), а также комплексов дефектов с примесями и с другими нарушениями решетки. Часть этих дефектов электрически активна; в зависимости от различных факторов они могут быть акцепторами или донорами электронов. Образование таких дефектов приводит к изменению электропроводности полупроводников.

Возникновение смещенных атомов возможно и при энергиях, меньших E_m . Это подпороговое образование дефектов. Описаны два главных механизма этого явления [236]. В первом из них, называемом по имени его автора механизмом Варли, принято, что в результате ионизации внутренней

оболочки в кристалле с некоторой вероятностью происходят Оже-переходы, затем имеет место перезарядка иона, последний оказывается в электростатически неустойчивом положении и за счет кулоновского взаимодействия и тепловых колебаний выталкивается в междоузлие. Во втором механизме источником дефектов является распад электронных возбужденных состояний. Механизм Варли вполне вероятен для полупроводников и кристаллов, а второй механизм – для щелочногалоидных кристаллов.

При облучении твердого тела возможны также эффекты каналирования и «радиационной тряски» [235]. Эффект каналирования представляет собой движение заряженных частиц вдоль «каналов», образованных параллельными рядами атомов. Частицы испытывают скользящие столкновения с атомами в этих рядах и тем самым удерживаются в каналах. Поскольку электронная плотность в каналах меньше, чем в кристалле в среднем, то длина пробега частиц в каналах существенно больше, чем вне каналов.

Эффект «радиационной тряски» заключается в том, что в процессе образования и исчезновения дефектов решетки возникают упругие волны, особенно мощные в случае каскадов смещения. Эти волны раскачивают междоузельные атомы, в результате чего они могут быть переброшены на несколько межатомных расстояний. Эффект «радиационной тряски» играет важную роль в радиационно-стимулированной диффузии и радиационной ползучести.

Наличие дефектов в твердом теле облегчает протекание диффузионных процессов. В частности, в работах А.П. Суржикова, А.М. Притулова и С.А. Гынгазова [237, 238] было установлено, что высокоинтенсивное электронное облучение активизирует процессы диффузии ионов металлов и кислорода вглубь диэлектрических как моно-, так и поликристаллических материалов. В работе [236] было установлено, что в кристаллах CdS при воздействии ионизирующего излучения в результате радиолиза образуются атомы Cd и S. Атомы перемещаются в объеме кристалла и скапливаются на его поверхности. Преимущественный выход атомов одного компонента (например, серы) на поверхность обуславливает необратимое изменение

электрических, фотоэлектрических и других свойств CdS. Образование радиационных дефектов (вакансионных и антиструктурных) может приводить к уменьшению постоянной кристаллической решетки облученных материалов при небольших флюенсах, при больших – к увеличению [239].

Под воздействием радиационного потока возможно изменение фазового состава материала. Так, авторы работы [240] установили, что облучение электронами оксида алюминия, легированного магнием, стимулирует распад пересыщенного твердого раствора, приводя к выделению фазы $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ на границах зерен. Процессы распада метастабильных твердых растворов под действием радиационных полей также наблюдались в металлических сплавах [241]. Согласно работам [242, 243, 244], в полупроводниковых соединениях возможны процессы твердофазной перекристаллизации под действием малых доз гамма-облучения. В результате наблюдается появление новой кристаллической фазы, изменение размеров кристаллитов, смещение границ и рост кристаллических блоков и т. п.

На основании вышесказанного можно сделать предположение, что облучение электронами электролюминофора $\text{ZnS}:\text{Cu}$ также может стимулировать распад неравновесного пересыщенного твердого раствора меди в сульфиде цинка, что должно привести к выделению дополнительных включений фазы Cu_xS на поверхности и на внутренних дефектах частиц люминофора и, следовательно, может повысить яркость и интенсивность электролюминесценции за счет образования дополнительных гетеропереходов $\text{Cu}_x\text{S} - \text{ZnS}:\text{Cu}$.

В работе [245] было исследовано влияние облучения лазером на электрооптические характеристики тонкопленочных электролюминофоров состава $\text{ZnS}:\text{Mn}$, а также нелегированных пленок ZnS . Было установлено, что облучение электролюминофора $\text{ZnS}:\text{Mn}$ в течение 15 минут лазерным пучком с длиной волны 337 нм и плотностью энергии 10^{-3} Дж/см² приводит к увеличению яркости и эффективности электролюминесценции. При этом также увеличивается крутизна вольт-яркостной характеристики, улучшается стабильность работы и возрастает запас электрической прочности структуры. Исследования спектров фотolumинесценции люминофоров $\text{ZnS}:\text{Mn}$

показали, что в результате облучения происходит заметное увеличение интенсивности полосы с λ_{max} 585 нм, относящейся к катиону Mn^{2+} , изоэлектронно замещающему атом цинка в катионной подрешетке, при уменьшении интенсивности полосы с λ_{max} 450 нм, связанной с собственными центрами свечения ZnS , в состав которых входят дефекты типа $(\text{Zn}_i-\text{V}_{\text{Zn}})$. В спектрах фотолюминесценции нелегированных пленок ZnS облучение напротив, увеличивало интенсивность самоактивированного излучения ZnS . Авторы считают, что причиной всех обнаруженных эффектов является стимуляция лазерным облучением процессов образования дефектов V_{Zn} в структуре ZnS . В случае нелегированных пленок ZnS это приводит к возрастанию полосы самоактивированной фотолюминесценции сульфида цинка, связанной с центрами типа $(\text{Zn}_i-\text{V}_{\text{Zn}})$. В случае электролюминофоров состава ZnS:Mn облучение стимулирует диффузию имеющихся в образце неравновесных включений атомов марганца, которые встраиваются в образовавшиеся вакансии V_{Zn} , образуя дополнительные центры люминесценции, что приводит к возрастанию полосы излучения ионов Mn^{2+} и уменьшению самоактивированной люминесценции сульфида цинка. При этом также уменьшается количество мелких состояний, влияющих на яркость и эффективность электролюминесценции, крутизну вольт-яркостной характеристики и стабильность работы люминесцентных структур.

В тоже время известно, что облучение A^2B^6 люминофоров электронным пучком низких приводит к уменьшению яркости катодолюминесценции вследствие накопления дефектов кристаллической решетки и образование на поверхности частиц люминофора нелюминесцирующих соединений типа ZnO и ZnSO_4 [246-250].

Таким образом, облучение сульфида цинка и люминофоров на его основе в зависимости от вида облучения, условий эксперимента (в частности, от энергии электронов при электронно-лучевой обработке) и состава облучаемого люминофора может приводить к различным результатам. Влияние облучения на электролюминесценцию порошковых цинк-сульфидных электролюминофоров требует дальнейшего изучения. Можно предположить, что при определенных условиях облучение пучком электронов цинк-сульфидных порошковых электролюминофоров,

легированных медью и алюминием, может приводить к повышению их яркости при электролюминесценции.

При изготовлении источников света на основе порошковых электролюминофоров важную роль играют поверхностные свойства. Активные центры поверхности частиц являются решающим фактором взаимодействия на поверхности раздела фаз между люминофором и связующим и, следовательно, структурообразования в полимерном композиционном материале. С другой стороны, поверхностные свойства во многом определяют электрофизические процессы, протекающие в зерне люминофора, включая перенос заряда и люминесценцию. Донорно-акцепторные активные центры на поверхности частиц электролюминофора могут являться центрами безизлучательной рекомбинации электронов и дырок, снижая тем самым выход электролюминесценции. Поверхностные свойства исходного сульфида цинка могут влиять на процессы активации люминофора при его синтезе и образование гетеропереходов при распаде твердого раствора $\text{ZnS-Cu}_x\text{S}$ в процессе остывания и отжига синтезированного электролюминофора. Кроме того, поверхностные свойства ZnS могут служить критерием, определяющим его пригодность для синтеза электролюминофора. Исходя из всего вышесказанного можно утверждать, что качественная идентификация и количественная оценка содержания активных центров поверхности твёрдых фаз важны с точки зрения возможности прогнозирования свойств электролюминофоров.

Идеальная поверхность твёрдого тела представляет собой периодическое расположение атомов в двух измерениях, простирающееся в бесконечность без каких-либо нарушений. Реальная же поверхность отличается от идеальной нарушением периодичности и наличием таких дефектов, как адсорбированные атомы и функциональные группы [251,252,253]. Свойства твёрдых веществ в значительной мере определяются наличием на их поверхности как протонодонорных групп (гидроксильных групп и координационно связанной воды), так и электроноакцепторных и электронодонорных центров, образующихся при дегидратации. Согласно современным представлениям поверхность твёрдого вещества содержит совокупность центров Льюиса и Бренстеда как кислотного, так и основного типа. Принадлежность к льюисовскому (апротонному) типу определяется

наличием акцепторного или донорного поверхностного состояния, локализованного на не полностью координированных атомах. Льюисовский кислотный центр представляет собой вакантный уровень металла (Me^+), способный акцептировать электронную пару. Основные центры Льюиса образованы двухэлектронными орбиталями атома кислорода (MeO^-) и могут вступать в химическое взаимодействие по донорно-акцепторному механизму с передачей электронной пары на вакантный энергетический уровень адсорбированной молекулы. Кислоты и основания Бренстеда образуются в результате адсорбции молекул воды или её фрагментов на соответствующих центрах Льюиса ($MeO-H^+$ и $Me-OH^-$) [55, 144, 145]. Твёрдой кислотой по Бренстеду может быть названо твердое тело, обладающее способностью отдавать протон, а бренстедовским основанием твердое тело – акцептор протонов. Для более полной характеристики кислотно-основных свойств твёрдой поверхности необходимо знать количество активных центров, приходящихся на единицу массы или поверхности исследуемого вещества, распределение этих центров по силе и типу.

В работе [246] методом РРЛ исследовали поверхностные свойства люминофора, обработанного плазмой водорода и кислорода в высокочастотном газовом разряде. Хемосорбция водорода не оказывает значительного влияния на состояние поверхности, в то время как при обработке в кислородной плазме верхний слой частиц вместе с хемосорбированным водородом распыляется, а хемосорбированный из плазмы кислород значительно изменяет состояние поверхности люминофора.

Исследование методом РРЛ $ZnS:Cu$ люминофора [254], показало, что в начальный момент после включения источника атомарного водорода в спектре РРЛ преобладает зеленая полоса, а после нескольких часов возбуждения наблюдается преобладание синей, а затем и красной полосы. Полученные результаты авторы объясняют тем, что адсорбция на поверхности положительно заряженных атомов водорода и связанное с этим удаление с поверхности адсорбированных атомов кислорода, вызывает изменение поверхностного заряда частиц люминофора. Это способствует диффузии атомов меди к поверхности, накоплению в приповерхностном слое повышенной концентрации дефектов Cu_{Zn}' , что приводит к образованию

ассоциатов ($\text{Cu}_{\text{Zn}}' \text{ Cu}_{\text{Zn}}'$), ответственных за синюю люминесценцию. При дальнейшем повышении приповерхностной концентрации атомов меди число атомов, входящих в ассоциаты увеличивается, после чего происходит выделение на поверхности Cu_xS в отдельную фазу, что приводит к концентрационному тушению синей полосы люминесценции и к появлению в спектре красной полосы.

Главными преимуществами индикаторного метода перед другими методами исследования поверхностных свойств являются простота, доступность и возможность изучения всего комплекса характеристик поверхности и их изменений под влиянием разного вида воздействий [253]. Результаты измерений показали, что электролюминофоры, изготовленные из ZnS , полученного сероводородным способом, имеют более высокую яркость свечения. Уменьшение яркости свечения, по мнению А.П. Нечипоренко, связано с образованием смешанного слоя ZnS с оксидом цинка, представляющего собой высокоомный компенсированный полупроводник р-типа. Наилучшие результаты показали образцы, на поверхности которых преобладали центры с pK_a 5,0. Исследование индикаторным методом образцов ZnS кубической модификации, проведенное А.П. Нечипоренко [253], позволило установить следующее:

- в сильноосновной области спектра ZnS кубической модификации присутствует широкая интенсивная полоса в интервале pK_a 8,8...12,8 с максимумом при + 12,0.
- в области значений pK_a 4,1...7,4 в спектре кубической структуры имеется четко выраженный дублет с pK_a 5,0 и 7,4.
- в спектрах образцов ZnS кубической структуры присутствует полоса с pK_a + 2,5 и максимум с pK_a 0,8. Сильные кислотные свойства кубической структуры обусловлены высоким содержанием центров с pK_a 2,5 и 5,0.

Сравнение результатов исследования ZnS индикаторным методом с данными потенциометрического титрования диметилформаидных суспензий этих же образцов раствором этилата калия позволило охарактеризовать протонную кислотность их поверхности величиной pH изоэлектрического состояния ($pH_{\text{ИЭС}}$) и получить корреляцию с величиной

H_0 , рассчитанной из РЦА (для участка с $pK_a < 7$). Зависимость носит линейный характер и описывается эмпирическим уравнением:

$$pK_a = pN_{иЭС} - 1,7. \quad (1.6.2)$$

Концентрация кислотных центров по данным неводного титрования имела тот же порядок, что и концентрация центров, определенная индикаторным методом. Автором было также установлено, что промышленные партии ZnS , для которых величины удельной поверхности, фракционный состав, дисперсность и значения $pN_{иЭС}$ были близки, имели практически идентичные кривые РЦА.

Для порошковых электролюминофоров переменного тока [255] характерно существенное различие и высокое содержание центров в области низких значений pK_a . В спектрах РЦА электролюминофоров зеленого цвета свечения наблюдался широкий максимум в нейтральной области, дифференцируемый для некоторых образцов на два – с pK_a 5,0 и 7,2. На кривых РЦА электролюминофоров голубого цвета свечения присутствовала широкая стабильная полоса с максимумом 7,2 и слабо структурированным плечом в области pK_a 5,0...6,4. С понижением яркости свечения пик из положения 2,5 смещался в сторону более низких значений pK_a . Было установлено, что яркость свечения для этого типа люминофоров согласуется с содержанием центров с pK_a 2,5, а присутствие центров с pK_a 7,2 и 8,8...10,5 отрицательно влияет на яркость. Высказано предположение, что в состав полосы pK_a 2,5 входят как центры Льюиса, так и Бренстеда. В работе [253] было отмечено, что варьирование содержания меди в электролюминофоре от 0,22 до 0,32 % приводит к линейному росту полос с pK_a 2,5 и 5,0, и дифференциации полос в дублете с изменением соотношения их интенсивности.

Авторы работы [256] установили, что существует определенный интервал значений ($\approx 20 \cdot 10^{-3} \dots 35 \cdot 10^{-5}$ мг-экв/м²) бренстедовской кислотности для сульфидов цинка, соответствующий максимальной яркости получаемых из них люминофоров голубого цвета свечения. Оптимальный интервал, а также довольно широкий разброс значений бренстедовской кислотности

авторы объясняют плохой воспроизводимостью результатов синтеза сульфида цинка (одного и того же состава и строения).

Таким образом, была установлена возможность экспресс-контроля (без построения полного кислотно-основного спектра) и отбраковки электролюминофоров по группам центров, с содержанием которых коррелирует яркость свечения: pK_a 2,5, а также изучения структурно-химических изменений при варьировании содержания меди и различных видов обработки для электролюминофоров голубого и зеленого цвета свечения.

Как было показано в работе [257], бренстедовская кислотность поверхности сульфида цинка – основы люминофора, также может служить одним из критериев, позволяющим определить его пригодность для получения голубого электролюминофора с высокой яркостью свечения.

Исследование индикаторным методом поверхностных свойств электролюминофоров постоянного тока, проведенное в работе [255], позволило установить, что наибольшая яркость свечения наблюдается у электролюминофоров, полученных из ZnS, имеющих в спектре РЦА интенсивный максимум при pK_a 12,0 и наибольшее количество центров в сильно кислой области, в том числе с pK_a 1,3 и 2,5. Группа центров с pK_a 12,0, присутствующая в спектре РЦА исходного ZnS, воспроизводилась на кривой РЦА электролюминофоров постоянного тока с увеличением интенсивности. Содержание центров с pK_a 1,3 и 2,5 на поверхности ZnS и соответствующего электролюминофора было близко, однако количество центров в группах центров с pK_a 7,15 и – 4,4 на поверхности люминофора было значительно выше, чем у ZnS и изменялось антибатно яркости образца.

На основании всей проделанной работы, А.П. Нечипоренко был сделан вывод, что для получения электролюминофоров постоянного тока более пригодны партии ZnS с менее кислой поверхностью и высоким содержанием центров с pK_a 12,0. Напротив, электролюминофоры переменного тока требуют сырьевые материалы с высокой кислотностью поверхности и высокой концентрацией на ней апротонных центров с pK_a 2,5. Кислоты Бренстеда данной кислотной силы снижают яркость свечения. Помимо различий в составе и содержании примесей, образцы могут

существенно различаться долей фазы вюрцита, формирование которой начинается с поверхности, варьируется с изменением содержания меди и не может быть зафиксировано традиционными методами.

В работе [162] была сделана попытка сопоставить данные индикаторного метода с результатами спектроскопических исследований. Наличие на поверхности люминофора льюисовских центров определялось путем измерения инфракрасных спектров образцов после адсорбции аммиака. О наличии бренстедовских центров судили по наличию соединений цинка на рентгенограммах образцов.

Было установлено, что на поверхности люминофора, кроме сульфида цинка, возможно присутствие металлического цинка, образующегося в результате диссоциации ZnS при температуре синтеза и находящегося в междоузлиях решетки ZnS . На поверхности частиц было также обнаружено присутствие соединений бария, которые являются поверхностным модификатором для данного люминофора. Авторам работы [162] не удалось обнаружить на поверхности люминофора присутствия меди, поскольку содержание меди в составе фотолюминофора менее 0,0001 массовых %.

Исследование кислотно-основных свойств поверхности люминофора индикаторным методом показало, что на поверхности имеются кислотные центры со значением функции кислотности Гаммета $H_0 \geq 6,8$ в концентрации 0,05 ммоль/г люминофора и основные центры со значением $H_0 \leq 7,6$ в концентрации 0,041 ммоль/г люминофора. Было установлено, что на поверхности присутствуют центры адсорбции как льюисовского, так и бренстедовского типов. Бренстедовские основные и льюисовские кислотные центры, присутствующие на поверхности люминофора, вероятнее всего относятся к металлическому междоузельному цинку, поскольку он является более активным, чем цинк в составе основы люминофора. Однако, присутствующие на поверхности анализируемого фотолюминофора модификаторы на основе соединений бария также дают бренстедовские основные центры, что затрудняет интерпретацию полученных результатов.

Несмотря на то, что в работах А.П. Нечипоренко и других авторов поверхностные свойства сульфида цинка, синтезированных из него

электролюминофоров и их взаимосвязь с яркостью электролюминесценции были исследованы индикаторным методом достаточно подробно, основное внимание уделялось корреляции яркости с содержанием центров с различными pK_a . При этом природа самих центров адсорбции на поверхности ZnS и синтезированных из него электролюминофоров изучена недостаточно подробно, в частности однозначно не определено, какие из центров адсорбции относятся к присутствующей на поверхности электролюминофоров фазе Cu_xS . Не исследована также взаимосвязь электрооптических свойств электролюминофоров с таким интегральным свойством поверхности как Σq_{pK_a} . Невыясненными остались физические причины влияния содержания конкретных типов поверхностных активных центров на яркость электролюминесценции. Поэтому взаимосвязь поверхностных и электрооптических свойств цинк-сульфидных электролюминофоров требует дальнейших исследований, причем для проведения этих исследований предпочтение следует отдавать индикаторному методу, как сравнительно простому и доступному и при этом наиболее информативному.

Свойства электролюминофоров в значительной степени зависят от наличия дефектов, как в структуре люминофора, так и исходного сульфида цинка. Поэтому на качество получаемых электролюминофоров могут оказывать большое влияние различные способы модифицирования люминофоров и исходного ZnS, которые способны увеличивать или уменьшать дефектность их структуры, в частности радиационные методы.

Радиационными дефектами (РД) называют более или менее устойчивые нарушения структуры твердых тел, возникающие под действием высокоэнергетической радиации. Вообще говоря, твердые тела, содержащие РД, находятся в неравновесном состоянии, т.е. каждому РД соответствует запасенная энергия, которая выделяется в виде тепла или иным образом при исчезновении РД. Умышленное введение РД в твердые тела – в особенности в полупроводники – успешно применяется как для испытания материалов и приборов на радиационную стойкость, так и в технологических целях для направленного изменения свойств кристаллов [258,235].

При модифицировании ZnS могут возникать дефекты по Фреkelю (V_{Zn} , Zn_i и V_S , S_i). Они образуются при взаимодействии с β -частицами, γ -квантами и быстрыми нейтронами. При взаимодействии ZnS с быстрыми нейтронами возникают не только точечные, но и линейные и объемные дефекты. Линейные и объемные дефекты способствуют зарождению скоплений и, играя роль стоков, уменьшают число точечных дефектов. Это может привести к качественному изменению и уменьшению количества центров свечения (например, образование в полях дислокаций димеров $Cu_{Zn}'-Cu_{Zn}'$ приводит к уменьшению числа зеленых центров и относительному росту голубых, а дальнейшее скопление – к выпадению отдельной фазы Cu_2S). Эти места могут быть также местами усиленной безызлучательной рекомбинации [259,260].

Одним из способов модифицирования твердых тел является их модифицирование электронами. В частности, в работах [237,261] было установлено, что высокоинтенсивное электронное модифицирование активизирует процессы диффузии ионов металлов вглубь диэлектрических поликристаллических материалов.

Большое значение имеет энергия электронов. Модифицирование люминофора состава $(Zn,Cd)S:Ag,Cl$ электронным пучком при напряжении 15 кВ и плотности тока пучка 10 мкА/см^2 в течение 2 ч или пучком ионов аргона при напряжении 600 В и давлении газа $1,5 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. в течение 1 ч 15 мин приводит к уменьшению яркости катодolumинесценции [259]. Бомбардировка электронным пучком 2 кэВ плотностью 8.7 мА/см^2 при давлении кислорода $2 \cdot 10^{-6}$ торр катодolumинофора $ZnS:Cu,Al,Au$ также вызывает спад яркости. Причиной такого спада является формирование на поверхности люминофора нелюминисцирующего слоя ZnO . Воздействие электронов на сульфид цинка стимулирует реакцию с окружающим кислородом с образованием SO_2 . Сульфид цинка в ходе этой реакции окисляется [248]. Были также исследованы образцы состава $ZnS:Ag,Cl$, покрытые SiO_2 и без покрытия. Плотность электронов 272 мА/см^2 , а энергия электронного луча варьировалась от 2 до 5 кэВ; модифицирование проводилось в атмосфере водорода с разряжением 1×10^{-8} торр. Яркость катодolumинесценции уменьшалась с ростом дозы модифицирования, а покрытие SiO_2 играло роль катализатора. Под воздействием

бомбардирующих электронов адсорбированные на поверхности молекулы водорода диссоциируют на атомы с высокой реакционной способностью. Эти атомы реагируют с поверхностными атомами серы, образуя летучий сероводород. При этом на поверхности остается элементарный цинк, который испаряется в вакууме под воздействием электронно-лучевого нагрева [250].

Однако указанные результаты не являются свидетельством неперспективности применения электронно-лучевой обработки для повышения качества электролюминофоров. В отличие от катодолюминесценции, при которой основной вклад в обеспечение протекания процесса вносит поверхностный слой материала, в возникновении электролюминесценции принимают участие объемные слои. К тому же вызываемые воздействием ускоренных электронов изменения структуры и функционально-химического состава поверхностного слоя материала очень чувствительны к условиям обработки [249,262]. Известно, что поток ускоренных электронов способен вызывать распад твердого раствора [240] и радиационный отжиг дефектов [263].

Известно, что тип радиационных дефектов кристаллической решетки зависит от энергии частиц и природы радиации. γ -лучи и электроны с энергией в несколько Мэв приводят, в основном, к образованию простых дефектов, которые можно описывать в терминах пространственных распределений точечных дефектов. Известно, что вероятность возникновения смещения атомов в результате непосредственного взаимодействия γ -квантов с ядрами вещества очень мала, поэтому основную роль в создании дефектов при модифицировании кристаллов γ -лучами играет действие быстрых электронов, возникающих в результате фотоэффекта и эффекта Комптона. Таким образом, результат воздействия γ -лучей и высокоэнергетических электронов на структуру дефектов должен быть практически одинаковым, и сводится к возникновению неравновесных пар Френкеля [258].

Другим современным и перспективным для технологии электролюминофоров методом модифицирования является обработка в плазме. Под газоразрядной плазмой, которая реализуется при низких давлениях (10^{-2} – 10^{-3} Па), понимают частично ионизованный газ (степень ионизации меньше

10^{-4}), в котором концентрация заряженных частиц (электронов, положительных и отрицательных ионов), достаточная для обеспечения квазинейтральности, поддерживается за счет ионизации атомов или молекул плазмообразующего газа ударами электронов, ускоряемых во внешнем электрическом поле. Это поле может быть постоянным (разряд постоянного тока) и переменным (высокочастотный, сверхвысокочастотный разряд и разряд оптического диапазона) [264].

Низкотемпературная плазма – эффективный метод воздействия на твердое тело. Как правило, при плазмохимической обработке изменениям подвергается только поверхность твердого материала и тонкий приповерхностный слой, толщина которого колеблется от нескольких нанометров до нескольких микрометров [265, 266]. По сравнению с традиционными химико-технологическими процессами плазменные процессы не требуют использования каких-либо жидких растворов, т.е. отличаются экологической чистотой, и, кроме того, существенно менее энергоемки.

Ввиду большого различия в массах заряженных частиц энергию от внешнего поля приобретают преимущественно электроны. Их столкновения с частицами плазмообразующего газа приводят к ионизации (образованию электрона и положительного иона), и условием стационарного существования плазмы является равенство скоростей образования и гибели заряженных частиц. Поскольку энергия ионизации молекулы превышает энергию возбуждения любых ее внутренних степеней свободы, то в плазме одновременно происходят образование вращательно-, колебательно- и электронно-возбужденных состояний молекул, в том числе и излучающих, а также их распад (диссоциация). Образовавшиеся под действием электронного удара частицы могут реагировать как между собой, так и с материалами, находящимися в контакте с плазмой. Таким образом, плазма представляет исследователю широкий набор химически активных частиц, источником образования которых является не тепловая, как в классических технологических процессах, энергия, а энергия внешнего электрического поля. Это же обуславливает еще одну важную особенность такой системы — ее неравновесность.

Непрерывно приобретая энергию, электроны путем соударений передают ее атомам и молекулам. Однако ввиду относительно низкой эффективности этой передачи возникает большая разница между поступательной энергией электронов и тяжелых частиц. Следствием интенсивного обмена энергией, является распределение скоростей электронов, по своему характеру близкое к тепловому максвелловскому [267]. Это позволяет приписать электронному газу плазмы определенную температуру, характеризующую средней кинетической энергией электронов. Такая температура называется электронной. Если пересчитать среднюю энергию электронов в соответствующие тепловые единицы, то типичные значения "температуры" электронов составят около 30000 К. При этом температура, соответствующая поступательной энергии тяжелых частиц, мало отличается от комнатной. По этой причине газоразрядную плазму низкого давления еще называют низкотемпературной или холодной [268]. Сочетание низкой газовой температуры с высокой химической активностью делают такую плазму перспективным инструментом для обработки материалов, и в частности люминофоров.

Любые эффекты взаимодействия плазмы с обрабатываемой поверхностью формируются под действием потоков на эту поверхность активных частиц плазмы. В общем случае, под активными частицами следует понимать любые частицы, не характерные для данного газа в нормальных условиях, но образующие и существующие непосредственно в условиях плазмы. В качестве активных частиц плазмы могут выступать: 1) свободные атомы и радикалы в основном и возбужденном состояниях. 2) колебательно- и электронно-возбужденные молекулы. 3) положительные и отрицательные ионы. 4) электроны и кванты собственного УФ излучения плазмы [269].

В плазме присутствуют разнообразные активные частицы, которые потенциально могут реагировать с люминофором. Глубины проникновения всех активных частиц в материал не превышают нескольких микрометров (Таблица 1.6.2) [264].

Таблица 1.6.2 – Средние глубины проникновения активных частиц плазмы в материал

Активные частицы низкотемпературной плазмы	Энергия, эВ	Средняя глубина проникновения
Атомы, радикалы, возбужденные молекулы	$kT \sim 0,01 - 0,1$; $E \sim 5 - 10$	$> 0,1$ мкм
Ионы, электроны	1 – 100	До 10 монослоев
Кванты ультрафиолетового излучения	5 – 20	До 10 мкм

Примечание. kT и E – поступательная и внутренняя энергия частиц соответственно, $1 \text{ эВ} = 11600 \text{ К}$

В литературе трудно найти данные, позволяющие оптимизировать изучаемые плазмохимические процессы. Имеются лишь общие соображения о том, что выход активных агентов зависит от основных параметров газоразрядной плазмы: концентрации электронов, электронной температуры, функции распределения электронов по энергиям и скоростям. Указанные параметры плазмы связаны с электрическими характеристиками разряда (током, напряжением, мощностью), с геометрическими характеристиками разрядной зоны (расстоянием между электродами, диаметром разрядной трубки, расположением образца в зоне разряда), с газодинамическими факторами (давлением и скоростью плазмообразующего газа), с природой плазмообразующего газа [270, 271].

Все возможные типы плазменного воздействия можно свести к следующим:

- 1) травление — удаление слоя заданной толщины;
- 2) выращивание или осаждение на поверхности слоя с заданными свойствами (плазменная полимеризация или металлизация);

3) изменение состава функциональных групп и структуры поверхности для придания им желаемых свойств.

4) внедрение ионов, которое сопровождается образованием радиационных дефектов и их последующая диффузия.

5) ионное облучение твёрдого тела и образование в нём нарушений кристаллической структуры из-за передачи энергии иона атомам и электронам вещества.

Определяющую роль при образовании дефектов играют ядерные взаимодействия. Если энергия, передаваемая ионом атому решётки (упругие потери), превышает энергию связи атома в кристаллической решётке, то последний выбивается из своего положения и переходит в междоузлие. Таким образом возникает точечный дефект – вакансия-междузельный атом (пара Френкеля). Для железа и сплавов на его основе энергия связи составляет 40 эВ. Если энергия, переданная первично смещённому атому, превышает энергию связи в несколько раз и более, то атом, в свою очередь может сместить другие атомы, те – следующие и т.д. Так образуются каскады смещений [272].

Еще одним современным и перспективным для технологии электролюминофоров методом модифицирования является ударно-волновая обработка, о чем свидетельствует ряд зарубежных работ недавнего времени [273, 274]. Анализ доступных публикаций показал, что исследования по воздействию взрыва на ZnS и использованию взрывного метода для синтеза люминофоров проводились в нашей стране в 1960-е – 1970-е годы в Новосибирске А.И. Лапшиным и С.С. Бацановым с сотрудниками.

В работах [275-277] исследовалось как воздействие взрыва на чистый, нелегированный ZnS, так и синтез методом взрыва цинк-сульфидных и щелочно-галоидных люминофоров. В качестве контейнеров сохранения использовали цилиндрические металлические ампулы из стали и меди, некоторые из которых были покрыты никелем. В качестве взрывчатого вещества использовался гексоген в количестве от 10 до 150 г. (для обработки большей части образцов – 100 г. Ампулы заполнялись шихтой на 35...60 % своего объема. Согласно расчетам авторов, при динамическом нагружении ZnS в таких условиях должно развиваться давление порядка 500 кбар. Степень заполнения ампулы шихтой имеет важное значение – при

заполнении ампулы менее чем на 35 % происходит разложение ZnS с выделением металлического цинка, при заполнении более чем на 60 % наблюдается сильное трибогашение люминофоров с уменьшением размеров зерен ZnS .

Выделение металлического цинка при малом заполнении ампулы приводит к потемнению люминофора, при заполнении ампулы более чем на 35 % ZnS после взрыва сохраняет светлую окраску, однако очень быстро (менее чем за минуту) темнеет при облучении ультрафиолетом. Авторы сделали вывод, что при взрыве часть цинка переходит из двухвалентного в неустойчивое одновалентное состояние, а затем воздействием ультрафиолета стимулируется разложение ZnS с выделением металлического цинка.

Исследование авторов показали, что при взрывном воздействии происходит полный или частичный переход ZnS из сфалерита в вюрцит, размер зерен по сравнению с исходной шихтой увеличивается и у образцов (как у нелегированного ZnS , так и у шихт, содержащих активаторы) появляется люминесценция. В случае обработки взрывом нелегированного ZnS эта самоактивированная фотолюминесценция связана, по мнению авторов, с образованием «голубых» центров, представляющих собой вакансию цинка V_{Zn} , и «зеленых» центров, связанных с присутствием кислорода и имеющих состав $\text{Zn}_n\text{V}_{\text{Zn}}\text{O}_{\text{S}_n}$. При обработке взрывом шихт, содержащих легирующие элементы, люминесцентные свойства полученных образцов хорошо согласуются со свойствами люминофоров аналогичного состава, полученных традиционным термическим способом.

Всех перечисленных выше эффектов можно достичь, не используя взрывной метод, путем термообработки шихты, однако у образцов, полученных взрывным методом, есть и некоторые характерные особенности, отличающие их от образцов, синтезированных термическим путем.

Так, при обработке взрывом нелегированного ZnS , цвет свечения зерен при фотовозбуждении зависит от размера зерна. Более мелкие зерна фотолюминесцируют голубым цветом без послесвечения, более крупные – зеленым цветом с длительным послесвечением, причем зерен с промежуточными цветами свечения в образце нет. Таким образом, в каждом зерне присутствуют центры свечения строго одного типа: либо «голубые»

V_{Zn} , либо «зеленые» $Zn_nV_{Zn}OS_n$. При термическом же способе синтеза, в одном зерне могут присутствовать центры обоих типов. Авторы предположили, что тип центров свечения, возникающих в зернах ZnS при взрывном воздействии, зависит от направления ориентации кристаллографических осей зерен по отношению к направлению распространения ударной волны.

При обработке взрывом шихт на основе ZnS, содержащих различные активаторы (Cu, Mn), легирование происходит путем диффузии активаторов в кристаллическую решетку основного вещества, а не путем газотранспортной реакции, как при традиционном, термическом способе синтеза. В связи с коротким временем протекания процесса (действие взрыва – 10^{-5} секунд, действие остаточных давлений и температур – 1 секунд) легирующие вещества распределяются в решетке кристалла неравномерно и неравновесно, в отличие от того же термического способа.

Характерной особенностью синтеза люминофоров взрывным методом является зависимость спектров люминесценции полученных образцов от того, в виде какого химического соединения вводился активатор. Например, марганец в виде MnS дает полосу излучения при 589 нм, а в виде $Mn(NO_3)_2$, или $MnCl_2$ – полосу при 570 нм. Авторы предполагают, что в последнем случае это связано с тем, что часть атомов серы в окружении марганца в кристаллической решетке замещается атомами кислорода, поскольку характер электронных переходов в Mn(II) зависит от свойств его окружения в кристаллической решетке.

Полосы излучения в спектрах люминесценции образцов, полученных взрывным методом, как правило, сдвинуты в длинноволновом направлении по сравнению с такими же по составу люминофорами, полученными обычным термическим путем. Предполагается, что это связано с преимущественным образованием центров люминесценции усложненного состава, например, ассоциатов ионов активаторов со структурными дефектами, возникающими в ударной волне. Важно отметить, что в результате обработки взрывом уже синтезированных обычным термическим путем люминофоров, у них также происходит сдвиг полос люминесценции в длинноволновую сторону.

Наличие длительного (более 1 часа) послесвечения у сульфида цинка, а также люминофоров $\text{ZnS}:\text{Cu}$, обработанных взрывом, говорит об образовании в запрещенной зоне ZnS центров захвата (ловушек). Глубина этих ловушек, определенная с помощью кривых термовысвечивания, составляет от 0,16 до 0,70 эв. Образование центров захвата происходит также при получении методом взрыва щелочногалоидных люминофоров, активированных европием. Правда, в этом случае длительность послесвечения составляет более 1 минуты.

Если говорить о химическом составе конкретных люминофоров, которые авторы получали взрывным методом, то при синтезе образцов $\text{ZnS}:\text{Cu}$ медь вводилась в шихту в виде хлорида. Концентрация меди варьировалась в диапазоне от $5 \cdot 10^{-5}$ до 1 мол. %. По спектрам люминесценции авторы определили, что при концентрации меди ниже $5 \cdot 10^{-4}$ мол. % преобладает самоактивированная люминесценция, а выше начинается примесная. Если принять для структурных и примесных центров люминесценции равную вероятность излучения, то из последнего факта вытекает, что при взрывном воздействии в сульфиде цинка возникает не менее $5 \cdot 10^{-4}$ мол. % структурных дефектов. Неизменность плотности ZnS после взрыва, очевидно, указывает на то, что часть таких дефектов представляет собой междоузельные ионы.

При синтезе взрывом образцов $\text{ZnS}:\text{Mn}$ марганец вводился в количестве 10^{-2} мол. %. О соединениях – источниках марганца и их влиянии на спектр фотолюминесценции уже было сказано выше. Синтезировали взрывным методом и образцы $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Mn}$, вводя марганец в готовый люминофор $\text{ZnS}:\text{Cu}$. Варьируя концентрацию марганца получали образцы с различными спектрами люминесценции.

Яркость цинк-сульфидных люминофоров, полученных методом взрыва, составляла от 40 до более 100 % от яркости аналогичных образцов, полученных традиционной термообработкой шихты. Такой разброс яркостей связан с сильной зависимостью данной величины от условий проведения взрывного воздействия. Например, уменьшение количества гексогена до 10 г и увеличение степени заполнения ампулы веществом до 90 % сильно уменьшают интенсивность фотолюминесценции. Причем, если количество

взрывчатого вещества влияет только на интенсивность люминесценции, то при увеличении степени заполнения ампулы, в составе полученного продукта исчезают зерна, люминесцирующие зеленым цветом, и остаются только «голубые».

Помимо цинк-сульфидных люминофоров, авторы получали взрывным методом также щелочно-галогидные люминофоры, активированные двухвалентными ионами европия. В качестве основания использовались соединения: NaCl, NaBr, KCl, KBr, RbCl, RbBr, CsBr и NH_4Br . Соединением – источником активатора служил оксид европия. При получении этих люминофоров взрывной метод показал значительное преимущество, перед обычным термическим, поскольку далеко не все щелочно-галогидные кристаллы хорошо легируются путем сплавления и прогрева с соединениями двухвалентного европия – некоторые возможно легировать только сочетанием термической обработки с воздействием ионизирующей радиации. В случае взрывного метода такая проблема отсутствует – абсолютно все щелочные галогениды эффективно легируются ионами Eu^{2+} при взрывном воздействии. Причиной этого является то, что центр люминесценции на основе Eu^{2+} в кристаллах щелочных галогенидов представляет собой комплекс двухвалентного иона с катионной вакансией: $(\text{Eu}^{2+} \text{V}_\text{c})$. Поэтому, скорость образования таких люминофоров зависит от концентрации катионных вакансий в кристалле. В галогенидах цезия при нормальном давлении концентрация катионных вакансий мала, поэтому легировать эти кристаллы ионами Eu^{2+} одной только термообработкой невозможно – требуется дополнительное воздействие ионизирующей радиации. При взрывном методе эти кристаллы легируются европием так же хорошо, как и все остальные, поскольку взрывное воздействие способствует образованию катионных вакансий за счет перехода части катионов в междоузлия.

Еще одним преимуществом взрывного метода синтеза люминофоров перед термическим заключается в отсутствие в составе получаемых люминофоров примесей материала ампулы, в которой они были получены. Если термический синтез цинк-сульфидных люминофоров в медной ампуле приводит к легированию ZnS медью, а при синтезе в стальной ампуле происходит тушение люминесценции полученных образцов из-за внедрения в ZnS железа, то при взрывном методе синтеза материал ампулы не

оказывает большого влияния на свойства получаемого люминофора. Нелюминесцирующим оказывается лишь тонкий слой вещества, непосредственно соприкасающийся со стенкой ампулы.

1.7 Заключение

Активные центры поверхности являются решающим фактором взаимодействий на поверхности раздела фаз и, следовательно, структурообразования в полимерном композиционном материале, который в рамках представлений школы В.Б. Алесковского можно рассматривать как твердое контактное соединение.

Поскольку полимеры имеют в своем составе функциональные группы, имеющие кислотный или основной характер, то в процессе структурообразования и формирования композита взаимодействие твердых частиц со связующим происходит между определенными типами активных центров, что сказывается на электрических, адгезионных, физико-механических и других характеристиках. В настоящее время отсутствуют четкие представления о взаимосвязи между спектром кислотно-основных активных центров на поверхности твердых тел и электрофизическими свойствами композитов. Установление и обоснование таких корреляций необходимо для создания методов контроля и направленного регулирования свойств функциональных материалов электронной техники.

Необходимо отметить, что кислотно-основным взаимодействиям полимеров с поверхностью твердого тела посвящено достаточно мало работ, отсутствуют данные по изменению КО спектра поверхности в результате адсорбции полимеров. В настоящее время поверхность ряда материалов электронной техники, в частности сегнетоэлектрических керамик, изучена методом адсорбции индикаторов слабо, нет данных по изменению свойств поверхности в результате тех или иных воздействий, отсутствуют корреляции со свойствами получаемых на основе керамик материалов и изделий. Несмотря на исключительную важность процессов происходящих при диспергировании твердых веществ, в настоящее время отсутствуют четкие представления о изменении кислотно-основных свойств поверхности в процессе диспергирования, о взаимодействии активных центров с функциональными группами диспергаторов, а также о свойствах поверхности твердого вещества которые следует учитывать при выборе диспергатора.

Также недостаточно изучены поверхностные свойства электролюминофоров, играющие важную роль в процессах возбуждения электролюминесценции и взаимодействия люминофора со связующим при изготовлении источников света. На сегодняшний день существует ряд технологий, позволяющих синтезировать цинк-сульфидные электролюминофоры различных цветов свечения. Одним из возможных путей улучшения электрооптических свойств электролюминофоров может являться обработка их пучком электронов, плазмой или лазерным излучением. Можно ожидать, что при определенных условиях облучение цинк-сульфидных порошковых электролюминофоров может приводить к улучшению электрооптических характеристик. Механизм влияния облучения на изменение структуры цинк-сульфидных порошковых электролюминофоров также требует дальнейших исследований.

Анализ существующих методов исследования поверхностных свойств твердых тел показал, что наиболее информативным из них является метод адсорбции цветных индикаторов из водных растворов, поскольку он позволяет устанавливать как интегральные характеристики поверхности (суммарное содержание активных центров Σq_{pKa} , функцию гамметовской кислотности H_0), так и достаточно детально анализировать количественное содержание на поверхности активных центров с различными свойствами. Другими преимуществами этого метода являются его простота и доступность, возможность исследования свойств поверхности твердого тела в условиях, близких к условиям межфазных взаимодействий в процессе формирования полимерных композитов.

Литература

1. Электролюминесцентные источники света / И.К. Верещагин, Б.А. Ковалев, Л.А. Косяченко, С.М. Кокин; Под ред. И.К. Верещагина. - М., Энергоатомиздат, 1990, 168 с.
2. Phosphor handbook / Edited under the auspices of the Phosphor Research Society; editorial committee co-chairs Shigeo Shionoya, William M. Yen; members Takashi Hase ... [et al.]. – CRC Press LLC, 1999. – 921 p.
3. Handbook of electroluminescent materials. Ed. D.R. Vij. Bristol. IOP Publishing Ltd. 2004. P.533
4. C. Nunes de Carvalho, G. Lavareda, E. Fortunato, P. Vilarinho, A. Amaral. ITO films deposited by rf-PERTE on unheated polymer substrates—properties dependence on In–Sn alloy composition// Materials Science and Engineering B, 109, 2000, p.245–248
5. Полян Р.А., Серегин С.Л., Кокин С.М. Гибкие источники света - электролюминесцентные излучатели нового типа // Электронная промышленность, 1993, N 11-12, С.66...68
6. F. Zhu. Indium tin oxide anode modification for enhanced polymer light-emitting devices. Journal of the SID 11/4, 2003. P. 605
7. К.А. Огурцов, В.В. Бахметьев, А.А. Ерузин, И.Б. Гавриленко, М.М. Сычев. Прозрачное проводящее покрытие на основе оксида цинка. Сб. науч. тр. «Новые исследования в материаловедении и экологии», вып. 8, Типография ПГУПС, 2008, с. 27-31
8. S.M. Kim, Y.S. Rim, H.W. Choi, S.J. Park and K.H. Kim. Preparation of Al doped ZnO/Ag/Al doped ZnO multilayer thin films by using Facing Target Sputtering. Proceedings of International Display Workshop, 2007. P. 237
9. К.В.Оскомов, С.В.Работкин, Н.С.Сочугов. Характеристики пленок ZnO:Al, полученных методом реактивного магнетронного распыления Zn:Al мишени. Физика и химия обработки материалов. 2004, №5, с.56-60
10. T. Yamamoto, T. Yamada, A. Miyake, T. Morizane, T. Arimitsu, H. Makino and N. Yamamoto. Transparent Conductive Ga-Doped ZnO Films Properties on Glass, PMMA and COP Substrates. Proceedings of International Display Workshop, 2007. P. 2044

- 11.V. Kityk, A. Migalska, J. Ebothe, A. Elchichou. Anomalous Large Pockels Effect in ZnO-F Single Crystalline Films Deposited on Bare Glass. Cryst. Res. Technol. 37, 4, 2002. P.340–352
- 12.Сычев М.М., Степанова Н.А., Мякин М.С., Бентахар Т., Куприянов В.Д., Корсаков В.Г. Получение электропроводящего наполнителя на основе SnO₂ для прозрачного электрода ЭЛИС// Тез. докл. н.-т. конф. Перспективные материалы и технологии для средств отображения информации, Кисловодск, 1996, с.51
- 13.Сычев М.М., Черемисина О.А., Никифоров М.В., Иванова Т.Г. Электропроводящая полимерная композиция для непрозрачного электрода ЭЛИС// Тез. докл. н.-т. конф. Неделя науки - 98, СПб., ПГУПС, 1998, с.143
- 14.Singha I., Bhatnagara P.K., Mathura P.C., Kaurb I., Bharadwajb L.M., P. Ravindra. Optical and electrical characterization of conducting polymer-single walled carbon nanotube composite films. Carbon, 2008, V. 46, № 8, , P. 1141-1144
- 15.Электропроводящая полимерная композиция для непрозрачного электрода ЭЛИС/М. М. Сычев, О. А. Черемисина, М. В. Никифоров, Т. Г. Иванова//Тез. докл. н.-т. конф. Неделя науки — 98/ПГУПС. СПб. 1998, С. 143
- 16.Особенности свойств полимеризационно наполненных электро- и теплопроводящих композиций полипропилен—графит/Н. М. Галашина, П. М. Недорезова, В. Г. Шевченко, В. И. Цветкова// Высокомолек. соед. 1993. Т. 35, № 8. С. 1315—1319.
- 17.Н.Н. Рожкова. Наноуглерод шунгитов. Петрозаводск, Карельский научный центр РАН. 2011. 100с.
- 18.Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. - М.: В.Ш., 1971, 336 с.
- 19.Прикладная электролюминесценция. Под ред. М.В. Фока. - М., Советское радио, 1974, 416 с.
- 20.Марковсский Л.Я., Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н. Неорганические люминофоры. - Л.: Химия, 1975, 282 с
- 21.Мешков В.В. Основы светотехники. - М.: Энергия, 1979, 368 с.

- 22.Солодкин Е.Е., Тальвисте Э.К. О влиянии связующего на яркость свечения электролюминесценции порошковых ZnS-фосфоров // Изв. вузов СССР, Физика, №3, 1968, с.12...21
- 23.Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. - М., Энергия, 1973, 328с.
- 24.Кюльмоя Т.Х., Тальвисте Э.К., Таммик А.А. Особенности характеристик электролюминесцентных конденсаторов с несколькими диэлектриками // Уч. зап. Тарт. ун-та, 1971, вып. 271, с. 6
- 25.Виткевич Л.И., Русалович А.И., Садковская Н.К. Исследование электролюминесцентных источников переменного тока с электретным связующим // Тез. док. VI Всес. сов. по физике, химии и технологии люминофоров. - Ставрополь: Ротапринт ВНИИЛ, 1989, с. 34
- 26.Веревкин Ю.Н. Исследование ЭЛК с органическими полупроводниками // Там же, с.42
- 27.Richard E. Mistler and Eric R. Twiname. Tape Casting. Theory and Practice. 2000, 300p.
- 28.Куприянов В.Д., Степанова Н.А., Лейко В.В. Получение электролюминесцентных панелей методом сеткотрафаретной печати // Межд. конф. по люминесценции: тез. док. - М.: Изд. ФИАН, 1994, с.93
- 29.Люминесцентные материалы и химические вещества. Каталог. - Черкассы: НИИТЭХИМ, 1983, 520 с.
- 30.Куприянов В.Д., Степанова Н.А., Синельников Е.М. Химическая сборка люминесцентных структур цинксulfидного типа на поверхности дисперсного диоксида кремния // В сб.: Направ. синтез тв. веществ. - СПб.: Изд. СПб. ун-та, 1992, вып.3, с.95...105
- 31.С.М. Тищенко. Новые электролюминофоры переменного поля на основе сульфида цинка, активированного медью и марганцем. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Ставрополь – 2008. 20 с.
- 32.Антипов В.Л., Изумрудов О.А., Лазарева Н.П. Стабильность цветовых характеристик порошковых люминофоров нового поколения // Тез. док. VI Всес. сов. по физике, химии и технологии люминофоров. - Ставрополь: Ротапринт ВНИИЛ, 1989, с. 34
- 33.Луизов А.В. Цвет и свет. - Л.: Энергоатомиздат, 1989, 256 с.

- 34.Кириллов Е.А. Цветоведение. - М.: Легпромбытиздат, 1987, 128с.
- 35.Хениш Г. Электролюминесценция. - М.: Мир, 1964, 456 с.
- 36.Хавруняк В.Г. Яркость, поглощаемая мощность и светотдача электролюминесценции // Светотехника, 1984, №10, с.15
- 37.Верещагин И.К., Кокин С.М., Селезнев В.А. Старение электролюминофоров // Изв. АН СССР, сер. Физ., 1985, т.49, №10, с.1941,
- 38.Куприянов В.Н. Влага и миграционные процессы в электролюминесцентных устройствах// Петербург. ж. электроники, 1987, №1, с.38...40
- 39.M G. Todda and F.G. Shi. Characterizing the interphase dielectric constant of polymer composite materials: Effect of chemical coupling agents. J.Applied Physics, 94, № 7, 4551-4557 (2003).
- 40.В.Г. Корсаков. Прогнозирование свойств материалов. РТП ЛТИ. – 1988. – 92 с
- 41.Алесковский В.Б., Корсаков В.Г. Физико-химические основы рационального выбора активных металлов.– Л.: 1980.–52с.
- 42.Гуревич Л.А., Агранат Б.Л., Штоколова Н.В. Токопроводящие лакокрасочные покрытия и области их применения . - Л.: Знание 1975, 150с.
- 43.Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. Электрические свойства полимеров. - Л.: Химия, 1986, 192 с.
- 44.Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. - М., Химия, 1984, 240 с.
- 45.Каверинский В.С., Смехов Ф.М. Электрические свойства лакокрасочных материалов и покрытий. - М., 1990, 160 с.
- 46.Балусов В.А., Тихонов А.Н. Кластерные материалы - новый класс пластмасс с ультрадисперсным наполнителем. - Л.: ЛДНТП, 1988, 28 с.
- 47.Базарова Ф.Ф., Колесов А.С. Клеи в производстве радиоэлектронной аппаратуры. - М.: Энергоатомиздат, 1975, 112 с.
- 48.Горелов В.П. Низкотемпературные нагреватели из композиционных материалов в промышленности и быту. - М.: Энергоатомиздат, 1995, 208 с.
- 49.Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных покрытий. - Л.: Химия, 1986, 208 с.

- 50.Липатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т., Шумский В.Ф. Исследование толщины адсорбционных слоев олигомеров на твердой поверхности// ВМС, 1973, т.15А, №10, с.2243...2247
- 51.Яминский В.В., Пчелин В.А., Амелина Е.А. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. - М.: Химия, 1982, 185 с.
- 52.В.В. Лейко. Физико-химическое обоснование составов наполненных полимерных композиций для функциональных слоев электролюминесцентных источников света. Дисс. к.х.н., Спб. 1996, с.95
- 53.В. Е. Курочкин, А. Н. Красовский, И. В. Васильева, С. В. Мякин, А. Л. Заграничек, А. Ю. Шмыков. Исследование функционально-химического состава поверхности кварцевого стекла, обработанного воздействием ускоренных электронов. Научное приборостроение, 2008, том 18, № 1, с. 98–103
- 54.Корсаков В.Г., Онгарбаев Е.С., Мякин С.В. Энергетические характеристики активных центров поверхности в рядах дисперсных твердых соединений// Мат. 6 межд. шк. по хим. физике, Туапсе, 1994, с.56...76
- 55.Нечипоренко А.П. Кислотно-основные свойства поверхности твердых веществ/Методические указания/ ЛТИ им. Ленсовета. - Л., 1989, 23 с.
- 56.I.V. Vasiljeva, S.V. Mjakin, A.V. Makarov, A.N. Krasovsky. Electron beam induced modification of poly(ethylene terephthalate) films. Applied Surface Science 252 (2006), P.8768–8775
- 57.Заплешко Н.Н., Белый Г.В. Электролюминесцентная панель комбинации приборов автомобиля // 1 Межд. Сов. по физике, химии и технологии люминофоров: тез. док., Ставрополь, 1992, с.222
- 58.Мануэль Т. Расширение применений индикаторных панелей // Электроника, 1987, №11, с.19
- 59.Вуколов Н.И., Михайлов А.Н. Знакосинтезирующие устройства. - М.: Р. и С., 1987, 589 с.
- 60.Наполнители для полимерных композиционных материалов. Пер. с англ. Под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски, М., Химия, 1981.
- 61.Симонов-Емельянов И.Д. и др. Пласт. массы, 1974, № 2, с. 46.
- 62.Кандырин Л.Б. и др. Пласт. массы, 1985, № 12, с. 30.
- 63.Сычев М.М., Степанова Н.А., Мякин М.С., Бентахар Т., Куприянов В.Д., Корсаков В.Г. Получение электропроводящего наполнителя на

- основе SnO_2 для прозрачного электрода ЭЛИС// Тез. докл. н.-т. конф. Перспективные материалы и технологии для средств отображения информации, Кисловодск, 1996, с.51
- 64.А.В. Ишков, А.М. Сагалаков. Электропроводность композитов с нестехиометрическими соединениями титана. Письма в ЖТФ, 2006, том 32, №9, с. 18-22
- 65.Singha I., Bhatnagara P.K., Mathura P.C., Kaurb I., Bharadwajb L.M., P. Ravindra. Optical and electrical characterization of conducting polymer-single walled carbon nanotube composite films. Carbon, 2008, V. 46, № 8, , P. 1141-1144
- 66.Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй, В.В. Олейник, В.Л. Лаунец. Поглощение электромагнитных волн в композитах графит-эпоксидная смола. Пластические массы, 9, 2008, с. 30-33
- 67.Крикоров В.С., Колмакова Л.А. Электропроводящие полимерные материалы. - М.: Энергия, 1984, 176 с.
- 68.Рогайлин М.И. Справочник по углеграфитовым материалам. - Л.: Химия, 1974, 208 с.
- 69.В.В. Авдеев, Ионов С.Г., Литвиненко А.Ю. Электрофизические свойства углеграфитовых материалов в зависимости от плотности // Сб. тез. док. Школы-семинара по химии пов-ти дисп. тв. тел, Славско, 1989, с.4
- 70.Парфентьева Ю.Н. Модификация поверхности углерода. - Дисс. к.х.н., СПб., СПГТИ, 1996, 120 с.
- 71.М.Е, Савинова. Н.А. Коваленко. Исследование электрофизических свойств углеродсодержащих композиций на основе полиолефинов. Пластмассы, 7, 2007, с. 4-7
- 72.Физико-механические и электрофизические свойства графитонаполненной алкидной смолы. Пластмассы, 10, 2007, с. 22-25
- 73.И.И. Образцова, Г.Ю. Сименюк, Н.К. Еременко. Получение ультрадисперсных порошков меди.ЖПХ, 2006, т.79, 8, с.717-720
- 74.Чмутин И. А., Летягин С. В., Шевченко В. Г., Пономаренко А. Т. Электропроводящие полимерные композиты: структура, контактные явления, анизотропия (обзор) // Высокомолекулярные соединения, сер. А. 1994. Т. 36, № 4. С. 699–713.
- 75.Robert F.E., Geoffrey F., Zeller C. at al. Chem. Comm., 1977, p.389

- 76.Рогайлин М.И. Справочник по углеграфитовым материалам. - Л.: Химия, 1974, 208 с.
- 77.Горелов В.П., Пугачева Г.А. Резистивные композиционные материалы и мощные резисторы на их основе. - Новосибирск: СО АН СССР, 1987, 180 с.
- 78.Boehm H.P. Chemical Identification of Surface Groups // Adv. Catal. Subj. 1966, №16, p. 179...221
- 79.Чередник Е.М., Бовина Т.А. Зависимость реакционной способности углеграфитовых материалов от структуры и содержания примесей // ХТТ, 1980, №2, с. 84...87
- 80.Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П. Физико-химические свойства графита и его соединений. - К.: Н.Д., 1990, 200 с.
- 81.Хольм Р. Электрические контакты. - М., ИЛ., 1961, 464 с.
- 82.Гальперин Б.С. Непроволочные резисторы. Л.: Энергия, 1968, 284 с.
- 83.Гусев А.П., Камышников Д.М. Киль И.Д. К вопросу о физической структуре и температурном коэффициенте пленочных резисторов // Труды МРЭА: Механика, 1973, №68, с.232...239
- 84.Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность окисных систем и плёночных структур. - М.: Наука, 1978, 168с.
- 85.Козлов Г.В. О температурном коэффициенте электрического сопротивления гетерогенных проводящих систем // ДАН СССР, 1987, т.292, №2, с.398...400
- 86.Рожкова Н.Н. Влияние модифицирования ПАВ дисперсных шунгитов на физико-механические свойства наполненных ими полимерных композиционных материалов. - Дисс. к.т.н., Петрозаводск, Карельский науч. центр АН СССР, 1991, 154с.
- 87.Ping Sheng. Phys. Rev., 1980, v.B21, p.2180
- 88.Sichel E.K. Appl. Phys. Comm., 1981, v.1, p.23
- 89.Рудь Б.М., Анулова Л.Т. К механизму электропроводности композиционных тонких пленок // Порошк. мет., 1981, №7, с.50...52
- 90.Ахмедов У.Х., Магруппов М.А., Файзиев А.Р. Описание свойств саженалополненных композиционных материалов с помощью теории электрических свойств гетерогенных систем // Пласт. массы, 1984, №12, с.50...51

- 91.Оделеvский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // ЖТФ, 1951, т.23, №6, с.1001
- 92.Скал А.С., Шкловский Б.И. Топология бесконечного кластера в теории протекания и теория прыжковой проводимости // Физ. и тех. полупр., 1974, т.8, №8, с. 1586...1592
- 93.Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. - М.: Наука, 1982, 176 с.
- 94.Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. Процессы переноса в электропроводящих дисперсно-наполненных полимерных композитах // Успехи химии, 1983, т.52, №8, с.1336...1349
- 95.Kirkpatrick S. Percolation and conduction // Rev. of modern phys., 1973, v.45, N4, p.574...588
- 96.Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук, 1975, т.117, №3, с.401...435
- 97.Колосова Н.Н., Бойцов К.А. Электропроводность бинарных композиционных материалов с сильно неоднородными свойствами компонентов // ФТТ, 1979, №8, с.2314...2317
- 98.Vind K.S. An Introduction in Percolation Theory // Adv. Phys., 1979, v.20, №85, p.325...359
- 99.J.N. Aneli, L.M. Khananavili, G.E. Zaikov. Structuring and conductivity of polymer composites. Nova science publishers Inc., NY, 2007. P.37
100. Прямова Т.Д. Ролдугин В.И. Проводимость металлонаполненных полимерных пленок вблизи порога протекания // Колл. Ж., 1992, т.54, №5, с. 109...113
101. Springett B.E. Conductivity of a system of metallic particles dispersed in an insulating medium // J. Appl. Phys., 1973, v.44, №6, p.2925...2926
102. Тихомиров А.Ф., Козаков С.В. Электропроводность композиций СЭВА с ТУ // Пласт. массы, 1989, №4, с.17
103. Высоцкий В.В., Ролдугин В.И. Структура и перколяционные свойства металлонаполненных пленочных полимерных материалов // Колл. Ж., 1996, №1, с.40
104. Василенок Ю.И. Предупреждение статической электризации полимеров. - Л.: Химия, 1981, 208 с.
105. Василенок Ю.И. Защита полимеров от статического электричества. - Л.: Химия, 1975, 192 с.

106. Кучинский К.С., Назаров Н.И. Силовые электрические конденсаторы. - М.: Энергоатомиздат, 1992, 320 с.
107. Луцейкин Г.А. Полимерные композиционные эластичные пьезоэлектрические материалы// Пласт. массы, 1995, №5, с.27...29
108. Луцейкин Г.А., Полевая М.К., Войтешонок Л.И. Влияние химического строения и структуры на пьезоэффект полимерных и композиционных пьезоэлектриков// Пласт. массы, 1988, №6, с.14...17
109. Горохов А.В., Закржевский В.И., Соколова И.М. и др. Применение пьезоэлектриков в электронной технике// Пласт. массы, 1988, №6, с. 29...31
110. P. Kim, S.C. Jones, P.J. Hotchkiss, J.N. Haddock, B.Kippelen, S.R. Marder, J.W. Perry. Phosphonic Acid-Modified Barium Titanate Polymer Nanocomposites with High Permittivity and Dielectric Strength. Adv. Mater. 2007, 19, 1001–1005
111. Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г. Полимерные композиты с комплексом электрофизических свойств// Ж. ВХО, 1989, т. 34, №4-6, с. 507...514
112. Zhi-Min Dang, Yi-He Zhang, S.-C. Tjong. Dependence of dielectric behavior on the physical property of fillers in the polymer-matrix composites. Synthetic Metals 146 (2004) 79–84
113. Jae Whan Cho, Kyung Il Sul. Characterization and properties of hybrid composites prepared from poly(vinylidene fluoride–tetrafluoroethylene) and SiO₂. Polymer 42 (2001) 727–736
114. Борисова М.Э., Койкова С.Н. Физика диэлектриков. Л., Изд. Лен. ун-та, 1979, 240т с.
115. Ротенберг Б.А. Керамические конденсаторные диэлектрики.– СПб.: Типография ОАО НИИ «Гириконт», 2000.–245с.
116. Г.М. Иманов, Л.В. Козловский, Б.А. Ротенберг. Технология керамических конденсаторов. Спб., ОМ-Пресс, 2004, 232с.
117. R.J. MacKinnon, J.B.Blum. Particle Size Distribution Effects on Tape Casting Barium Titanat/Form.Ceram.Proc.Spec.Conf., 85th Ann.Meet. Amer. Chem.Soc., Chicago. Apr. 24-27/ - 1983.- p.150-157
118. R.Waser. Dielectric analysis of integrated ceramic thin film capacitors// Integrated Ferroelectrics. 1997. 15, P. 39-51

119. Y. Yamashita, H. Yamamoto, Y. Sakabe. Dielectric Properties of BaTiO₃ Thin Films Derived from Clear Emulsion of Well-Dispersed Nanosized BaTiO₃ Particles. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 43, No. 9B, 2004, pp. 6521–6524
120. A. Yu. Emelyanov, N. A. Pertsev, S. Hoffmann-Eifert, U. Böttger, and R. Waser, J. Electroceram. 9, 5, 2002
121. Справочник резинщика. - М., Химия, 1971, 608 с.
122. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. - М.: Химия, 1978, 544 с.
123. Поклонский Н.А., Н.И. Горобчук. Основы импедансной спектроскопии композитов. Минск, БГУ, 2005, 130с.
124. Арамян М.А. Уточнение процесса в теории расчета диэлектрической проницаемости Максвелла-Вагнера//Колл.Ж., 1997. т.54, №5, с.24...32
125. Е.Н. Яковлева, В.Б. Яковлев, И.В. Лавров. Сравнительный анализ методов для вычисления динамических характеристик композиционных диэлектриков Материалы Международной научно-технической конференции INTERMATIC, 3 – 7 декабря 2012 г. Москва. МИРЭА. часть 3, с.93-95
126. Y. Rao, J. Qu, T. Marinis, C.P. Wong, A precise numerical prediction of effective dielectric constant for polymer–ceramic composite based on effective-medium theory, IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies 23 (4) (2000)
127. M.G. Todd, F.G. Shi. Validation of a novel dielectric constant simulation model and the determination of its physical parameters / Microelectronics Journal 33 (2002) 627–632
128. Fen Chao, Guozheng Liang, Weifeng Kong, Zengping Zhang, Jinhe Wang. Dielectric properties of polymer/ceramic composites based on thermosetting polymers. Polymer Bulletin 60, 129–136 (2008)
129. Pecharra'ma'n, C.; Esteban-Betego'n, F.; Bartolome', J. F.; Lo'pez Esteban, S.; Moya, J. S. Adv Mater 2001, 13, 1541, Huang, C.; Zhang, Q. M.; Su, J. Appl Phys Lett 2003, 82, 3502, Dang, Z. M.; Lin, Y.-H.; Nan, C.-W. Adv Mater 2003, 15, 1625
130. L. Qi, B.I. Lee, W.D. Samuels, G.J. Exarhos, S.G. Parler, Jr. Three-Phase Percolative Silver–BaTiO₃–Epoxy Nanocomposites with High

Dielectric Constants. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, 967–971 (2006), P.697-670

131. Мамуня, Е.П. Влияние геометрических параметров каркаса, образованного дисперсным наполнителем, на свойства наполненных полимерных систем / Е.П. Мамуня, В.В. Давиденко, Е.В. Лебедев // Колл. ж., 1990, №1, с.145-150
132. Стухляк П.Д., Шкодзинский О.К., Мытник Н.М. Электрические свойства оксидсодержащих эпоксидных композиционных материалов// Пласт. массы, 1995, №4, с.27...29
133. Наполнителя для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие. Под ред. П.Г. Бабаевского. - М.: Химия, 1981, 190 с.
134. Соболев В.В. Слюдопласты и их применение. - Л.: Энергоатомиздат, 1985, 122 с.
135. Бабаев А.Е., Гуртовник И.Г., Спортсмен В.И., Стеклопластики технического назначения. - М.: Химия, 1987, 164 с.
136. Н.Н. Трофимов, М.З. Канович, Э.М. Карташов, И.Д. Симонов-Емельянов. Физика композиционных материалов. Т.2. М., мир, 2005, С. 289
137. Беев А.А., Беева Д.А., Абаев А. М., Козлов Г.В., Микитаев А.К. / Свойства межфазного слоя наполненных полигидроксиэфирных композиций // Современные наукоемкие технологии, № 3, 2006, с.206
138. Дульнев Г.Н., Волков Д.П., Доброчасов М.В. // Инженерно-физический журнал. 1987. Т. 52. Вып. 3. С. 425
139. Берлинер М. Измерения влажности. Изд. 2-е, перераб. и доп. □М., «Энергия», 1973.400 с.
140. Пащенко В.А., Курдюков Ю.П. Влияние полярности поверхности органических пигментов на адсорбцию водорастворимых олигоэфиров // Лакокрасочные материалы и их применение. 1997. № 9. С. 16—18.
141. Вершинина О. В. Взаимодействие растворов катионоактивных ПАВ с поверхностью оксидов металлов в условиях статистического и динамического смачивания: Автореф. дис.... канд. хим. наук/СПбГУ. Л., 1999. 16 с.

142. А.Е. Заикин, Р.С. Бикмуллин, И.А. горбунова. Оценка эффективности взаимодействия полимеров с поверхностью частиц наполнителя. ЖПХ, 2007, т.80, №6, С. 988-993
143. Ермилов П. И. Диспергирование пигментов (физико-химические основы). М.: Химия, 1971. 300 с.
144. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 183 с.
145. Сафонов В. В., Лаворова Н. К. Электронная теория адсорбции красителей на текстильных волокнах// Хим. пром. 1991. № 7. С. 400—403.
146. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии (поверхностные явления и дисперсные системы): учебник для вузов. М.: Химия, 1982. 400 с.
147. Ермилов П. И., Цветкова Л. А., Индейкин Е. А. Адсорбционно-дисперсионное равновесие в красочных системах//Лакокрасочные материалы и их применение. 1994. №- 6. С. 24—26.
148. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
149. Давыдов А. А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 246 с.
150. Комаров В. С., Синило Н. Ф. ИК-спектроскопическое исследование кислотных свойств поверхности оксида циркония, модифицированного сульфат-ионами//Кинетика и катализ. 1988. Т.29, вып. 3. С. 701—704.
151. Кустов, Л.М. Изучение кислотных центров цеолитов методом ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете / Л.М. Кустов, И. В. Мишин, В. Ю. Боровков, В. Б. Казанский//Кинетика и катализ. 1984. Т.25, вып. 3. С. 724—739.
152. Степин С.Н. Регулирование межфазных взаимодействий в пигментированных лакокрасочных системах с целью оптимизации их свойств: Дис... д-ра хим. наук/СПбГТИ(ТУ). СПб., 1995.— 433 с.
153. В.П. Гранкин, В.Ю. Шаламов. Электронные состояния на поверхности цинк-сульфидных кристаллофосфоров. ЖПС, 1999, т.66, №6, с.809-812
154. Физико-химические исследования тугоплавких и силикатных материалов: Учеб. пособие/Страхов В. И., Зубехин А. П., Чеховский В. Г. СПб.: Изд. компания «Синтез», 1995. 189 с

155. М.А. Рязанов. Об индикаторном методе изучения кислотно-основных свойств частиц суспензий// ЖФХ, 2008, т.82, №10, с.1999-2000
156. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ. М.: Высшая школа, 1978. 255 с
157. Стоянов, О.В. Современные возможности оценки кислотно-основных свойств полимерных покрытий / Стоянов О.В., Бурдова Е.В., Алеева Я.И. // Вестник Казанского технологического университета. 2008. № 5 С. 13-20.
158. С.В. Басов. Топография активных центров на поверхности желатиновых слоев для кинофотоматериалов. А/р дисс. к.т.н., ГУКИТ, СПб, 1997, 20с.
159. Либрович, Н. Б. Сольваты протона с сильной симметричной водородной связью и функция кислотности // Химическая физика. 1992. –Т. 11, № 5.– С. 627–631.
160. Иванов В.М., Мамедова А.М. Цветометрические и кислотно-основные характеристики пирогаллового красного и бромпирогаллового красного//Вестник МГУ.– 2002.–Т.43, № 3.–С. 167–171.
161. Степин, С.Н. Регулирование межфазных взаимодействий в пигментированных лакокрасочных системах с целью оптимизации их свойств: Дис... д-ра хим. наук/СПбГТИ(ТУ). СПб., 1995.– 433 с.
162. Апанович, Н.А., Фомичева Т.Н., Цейтлин Г.М. Исследование поверхности цинксульфидного люминофора // Химическая промышленность. – 2000. – № 6. – С. 31 – 34.
163. Влияние диспергирования на донорно-акцепторные свойства поверхности сегнетоэлектриков // Журн. физич. химии.– 2002. –Т.76, №9.– С. 1625–1628.
164. Степин С. Н., Богатов Ф. Р., Куевцов Т. Н. Методы исследования свойств поверхности пигментов (обзор литературы) // Лакокрасочные материалы и их применение. 1991.– № 2.– С. 35–38.
165. А.А. Давыдов. Протонная кислотность оксидов переходных элементов// ЖФХ, 1993, т.67, №9, С. 1900-1906, Е.Б. Дайбова, Т.С. Минакова. Кислотно-основное состояние поверхности порошкообразных образцов// Известия ВУЗов, №12/2, 2011, С. 27-30

166. Корсаков В. Г. Прогнозирование свойств материалов: Учеб. пособие/ЛТИ им. Ленсовета. Л., 1988. 91 с.
167. Фадеева, Л.Д. Исследование поверхностных свойств модифицированного технического углерода потенциометрическим методом / Л. Д. Фадеева, А. И. Демидова, В. Г. Корсаков, А. А. Мясникова // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63, вып. 8. С. 1705—1708.
168. Нечипоренко А.П., Корсаков В.Г., Цветкова М.Н., Черемисина О.А. «Кислотно-основные свойства поверхности твердых веществ»: Метод. указания. СПб., СПбГТИ(ТУ), 2003. - 11с.
169. Глазнева Т. С. Кислотно-основные свойства поверхности оксидных катализаторов: от изучения водных суспензий к исследованиям *in situ* / Т. С. Глазнева, Н. С. Коцаренко, Е. А. Паукштис // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, № 6. – С. 906–915
170. Нечипоренко, А.П. Получение покрытий из порошковых эпоксидных красок с улучшенной адгезионной прочностью к поверхности стали / Го И., Нечипоренко А.П., Гаринова Г.Н. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1997. –№ 3.– С. 6–8.
171. Fowkes F.M. et al. // Colloids Surf. 1990. V 43. p. 367-387.
172. Gutmann, V. The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions / V. Gutmann - New York: Plenum Press, 1978.
173. Глазков С.С., Козлов В.А., Пожидаева А.Е., Рудаков О.Б. Поверхностные энергетические характеристики композитов на основе природных полимеров, Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 1 , с.58
174. Старостина И.А., Стоянов О.В., Гарипов Р.М., Загидуллин А.И., Кустовский В.Я., Кольцов Н.И., Кузьмин М.В., Трофимов Д.М., Петров В.Г. Связь приведенного параметра кислотности с адгезионными свойствами эпоксидных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2007. № 5. С. 32-36
175. Алеева Я.И., Старостина И.А., Стоянов О.В., Г Зиновьева Е., Ефимов В.А., Кольцов Н.И. Кислотно-основные и адгезионные свойства эпоксидных покрытий, отвержденных комплексными соединениями на основе кислот льюиса и (галоген)алкилфосфатов // Вестник Казанского технологического университета. 2008. № 6. С. 179-185

176. Ю. С. Кольцов, С. И. Кольцов. Применение индикаторного метода для анализа процессов, протекающих на границе раздела фаз в многокомпонентных системах// Межвуз. сб. научных трудов, СПб., 1992, С. 196-199
177. Старостина, И.А. Влияние состава эпоксидной грунтовки на ее кислотно-основные и адгезионные свойства /Старостина И.А., Стоянов О.В., Гарипов Р.М., Кустовский В.А. // Вестник Казанского технологического университета. 2006. № 1. С. 140-145
178. Van Ooij W.J. // Rubber Chem. and Techn. 1985. V. 57. P. 421
179. Баранова Н.В. ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ / Баранова Н.В., Пашина Л.А., Косточко А.В. // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 15. С. 172-176
180. Толстая С. Н., Шабанова С. А. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. М.: Химия, 1976. 176 с.
181. А.В. Кисилев, В.И. Лыгин. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М. Наука, 1972. 459 с.
182. С.С. Глазков. Модель термодинамической совместимости наполнителя и полимерной матрицы в композите. ЖПХ. 2007, 80, 9, с. 1562-1565
183. Xiaoliang Dou Improved dielectric strength of barium titanate-polyvinylidene fluoride nanocomposites / Xiaoliang Dou, Xiaolin Liu, Yong Zhang, Huan Feng, Jian-Feng Chen, and Song Du // APPLIED PHYSICS LETTERS 95, 132904, 2009. p.95
184. Yang Rao, Atsushi Takahashi, C.P. Wong. Di-block copolymer surfactant study to optimize filler dispersion in high dielectric constant polymer-ceramic composite Composites: Part A 34 (2003) 1113–1116
185. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: Учеб. пособие для вузов / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд; под ред. А. А. Абрамзона. Л.: Химия, 1988. 200 с.

186. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона и Е. Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. 392 с.
187. Дорохов И.Н., Меньшиков В.В., Тарасенко В.В. Математическое моделирование воздействия ПАВ на процесс диспергирования ЛКМ в бисерной мельнице//Лакокрасочные материалы и их применение. 1996. № 7. С. 22—23.
188. Симонов-Емельянов И. Д. Влияние размера частиц наполнителя на некоторые характеристики полимеров // Пласт. массы. 1989. № 5. С. 61—64.
189. Еркова Л. Н., Чечик О. С. Латексы. Л.: Химия, 1983. 224 с.
190. Нейман Р. Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов. Воронеж: Из-во ВГУ, 1980. 236 с.
191. Аверко-Антонович И.Ю., Аверко-Антонович Л.А. Особенности наполнения водной дисперсии СКИ-3 // Лакокрасочные материалы и их применение. 1991. № 2. С. 54—56.
192. Nobst P., Spauszus S. Das Foliengießverfahren mit wäßrig dispergierten Bindemitteln//Silikattechnik. 1987. v. 38, No 8. P. 258—262.
193. А.Я. Малкин, А.И. Исаев. Реология: концепции, методы, приложения. СПб., Профессия, 2010, 560с.
194. Ермилов П. И., Индейкин Е. А., Толмачев И. А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия, 1987. 200 с.
195. Каплан Ф.С., Пивинский Ю.Е. Реологические и коллоидно-химические свойства керамических дисперсных систем. –Л.:Наука, 1989.– 141с.
196. Северс Э. Т. Реология полимеров. М.: Химия, 1966.– 198 с.
197. Мосин Ю.М., Кривощепов А.Ф., Шихиева Г.Г. Реология в технологии керамики и огнеупоров. Реохтенологические свойства пластифицированных ВКВС кремнеземистого состава // Огнеупоры и техническая керамика.– 1999.– №5.– С. 23-26.
198. Урьев Н.Б., Чой С.В. Реологическая характеристика структурированных дисперсий, проявляющих дилатантные свойства // Колл. Журнал.– 1996.– Т.58, №6.– С. 862-864.

199. Урьев Н.Б. Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. М.: Химия, 1992.– 264с.
200. Хаппель Дж. Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. – М.: Мир, 1976, с. 367
201. Урьев Н. Б., Иванов Я. П. Структурообразование и реология неорганических дисперсных систем и материалов. – София. Изд. Болг. Акад. Наук, 1991, с. 210.
202. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М.: Химия, 1980, с. 319.
203. Пивинский Ю. Е. Теоритические аспекты керамики и огнеупоров. Избранные труды. Тома 1, 2. Санкт-Петербург. Стройиздат СПб.: – 2003. 544 с., 688 с.
204. Пивинский Ю. Е., Яборов А. Н. О концентрационной зависимости вязкости керамических суспензий. В кн.: «Синтез, технология производства и методы испытаний жаропрочных неорганических материалов». вып. 3. М.: НИТС, 1974, – 2003. с. 22–28
205. Rutgers J. R. // Rheol. Acta, 1962. V. 2, № 3, p.305-348
206. Майклс А. С. Реологические свойства водных систем глин // Процессы керамического производства. Пер. с англ.: Под ред. П. П. Будникова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 36-44.
207. Vand W. // Colloid Sci., 1957. V. 52, p. 300-309
208. Mooney M. J. // Colloid Sci., 1957. V. 12, p. 243-251
209. Пивинский Ю. Е. Основы регулирования реологических и технологических свойств керамических литейных систем: Автореферат диссертации доктора технических наук/мхти. – М., 1981, – 40 с.
210. В.Пантелеев, О.Егорова, Е.Клыкова. Компьютерная микроскопия. Техносфера. М. 2005, 304с.
211. Минозов В.Е., Жуков В.П., Фомичев П.В. Прогнозирование формы и размеров частиц в продуктах измельчения // Хим. пром. 1995. № 8. С. 71—73.
212. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика: Пер. с англ./Под ред. Р. Ламбурна СПб.: Химия, 1991. 512 с.
213. Байвель Л. П., Лагунов А. С. Измерение и контроль дисперсности методами светорассеяния под малыми углами. М.: Энергия, 1977. 87 с.

214. Расчеты и задачи по коллоидной химии: Учеб. пособие для хим.-технолог. спец. вузов/Под ред. В. И. Барановой. М.: Высш. шк., 1989. 288 с.
215. Тараканова Е.Е. Оптический метод оценки диспергируемости пигментов/Е. Е. Тараканова, К. У. Конотопчик, Н. Б. Люлин, Е. А. Быков//Лакокрасочные материалы и их применение. 1997. № 11. С. 20—21.
216. Долматов Ю. Д. Определение размеров частиц пигментных порошков и их распределения методом суспензионной турбодиметрии // Лакокрасочные материалы и их применение. 1965. № 5. С. 5—7.
217. Ищенко В.М. Твердофазные химические реакции с участием халькогенидов цинка и разработка электролюминесцентных материалов на их основе: Дисс. ... д-ра хим. наук / Ставропольский государственный университет. – Ставрополь, 2002. – 339 с.
218. Вишняков, А.В. Фазовые равновесия в системах, образованных соединениями A^2B^6 и элементами I и III групп периодической системы / А.В. Вишняков, Г.А. Дворецков, В.Н. Зубковская, О.А. Тюрин, П.В. Ковтуненко // Сб. научн. тр. / МХТИ. Вып. 120. – М.: Изд-во МХТИ, 1981. – С. 87 – 103.
219. Георгобиани А.Н. Электролюминесценция полупроводников и полупроводниковых структур // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 3. – С. 105 – 111.
220. В.И. Ковальков. Гетерогенные процессы и синтез люминофоров. В сб. научн. Трудов Химия поверхности и нанотехнология высокоорганизованных веществ. СПб., СПбГТИ(ТУ), 2007, с. 200
221. Милославский А.Г., Сунцов Н.В. Дефектная структура и центры свечения цинксульфидных люминофоров // Физика и техника высоких давлений. – 1997. – Т. 7, № 2. – С. 94 – 103
222. Илюхина, З.П. Приготовление кристаллов сульфида цинка и природа центров голубого свечения самоактивированного ZnS / З.П.Илюхина, Е.И.Панасюк, В.Ф.Туницкая, Т.Ф.Филина // АН СССР: Труды ФИАН им. П.Н.Лебедева. – 1972. – Т. 59. – С. 38 – 63
223. Фок М.В. Прикладная электролюминесценция. – М.: Сов. радио, 1974. – 414 с.

224. Данилов В.П., Заплешко Н.Н., Миронов К.Е. Механизм твердофазных реакций на границе фаз $\text{ZnS-Cu}_2\text{S}$ // Технология производства и исследование люминофоров: Сб. науч. тр. / ВНИИ люминофоров. – Ставрополь, 1981. – Вып. 20. – С. 78 – 83.
225. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. – М.: Высш. шк., 1982. – 376 с.
226. Неорганические люминофоры / О.Н.Казанкин, Л.Я.Марковский, И.А.Миронов и др. – Л.: Химия, 1975. – 192 с.
227. Иконникова Л.Ф. Взаимосвязь поверхностных и структурных свойств сульфида цинка с оптическими характеристиками изделий на его основе: Дисс. ... канд. хим. наук / ТГУ. – Томск, 2002. – 138 с.
228. Морозов В.В., Путинцева С.Н., Олешко В.И. Влияние технологических условий изготовления на импульсную рентгенолюминесценцию $\text{ZnSe}(\text{Te})$ // Тез. докл. Пятой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, 1 – 5 декабря 2003 г. – СПб., 2003. – С. 98.
229. Мохов С.Н. Синтез и люминесценция гетерофазной системы на основе сульфидов цинка и меди: Дисс. канд. т.н. Ставрополь, 2005
230. Марковский, Л.Я. Изучение роста частиц люминофоров ZnS:Cu,Al в процессе прокаливания / Л.Я.Марковский, Л.Б.Таушканова, Н.Н.Заплешко, В.А.Красноперов // Химия и технология люминофоров: Сб. статей / ГИПХ. – Л., 1975. – С. 3 – 7
231. Пат. 5643496 США, МПК С 09 К 011/54; С 09 К 011/56; С 09 К 011/58. Мелкоразмерный электролюминофор. Small size electroluminescent phosphor / Brese Nathaniel E., Reilly Kenneth T. (США). – № 09/628213; Заявл. 04.04.1996; Оpubл. 01.07.1997; НПК 252/301.6 S. Англ.
232. Кокин С.М., Миков С.Н., Пузов И.П. Распределение центров голубого и зеленого свечения в барьерных областях зерен цинксульфидных электролюминофоров // Журн. прикл. спектроскопии. – 2001. – Т. 68, № 6. – С. 738 – 741
233. Шахмалиева С.Ш. Синтез и физико-химические исследования электролюминесцентных материалов на основе сульфида цинка: Дисс.

- ... канд. хим. наук / Северо-Кавказский государственный технический университет. – Ставрополь, 2001. – 146 с.
234. О.А. Дмитриенко, С.А. Букесов, В.В. Михайлова. Свойства поверхности и низковольтная люминесценция цинк-кадмий-сульфидных кристаллофосфоров. Неорганические материалы, 1993. Т.29, в.6, с. 834-837
235. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. – М.: Наука, 1987. – 448 с.
236. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р. Механизм образования и миграции дефектов в полупроводниках. – М.: Наука, 1981 – 368 с.
237. Суржиков, А.П. Исследование диффузии кислорода в Li-Ti ферритах / А.П.Суржиков, А.М.Притулов, С.А.Гынгазов, Е.Н.Лысенко // Перспективные материалы. – 1999. – № 6. – С. 90 – 94.
238. Суржиков, А.П. Исследование радиационно-стимулированной диффузии иновалентных примесей в ионных кристаллах / А.П.Суржиков, С.А.Гынгазов, А.В.Чернявский, А.М.Притулов // Перспективные материалы. – 2000. – № 1. – С. 30 – 34.
239. В. М. Бойко, В. Т. Бублик, М. И. Воронова, Н. Г. Колин, Д. И. Меркурисов, К. Д. Щербачев. Влияние облучения реакторными нейтронами и температуры на структуру монокристаллов InP. Труды 6 Международного Уральского Семинара "Радиационная физика металлов и сплавов», Снежинск, 2005, с. 117
240. Precipitation of $MgO \cdot nAl_2O_3$ in Mg-doped $\alpha-Al_2O_3$ under electron irradiation / K.Kaneko, T.Kato, M.Kitayama, Y.Tomokiyo // J. Amer. Ceram. Soc. – January 2003. – Vol. 86, Iss. 1. – P. 161 – 168.
241. С.Н. Вотинов, В. П. Колотушкин. Особенности структурно-фазовых превращений в материалах при облучении. Труды 6 Международного Уральского Семинара "Радиационная физика металлов и сплавов», Снежинск, 2005, с. 61
242. В.Т. Мак, В.С. Манжара, В.И. Бейзым, В.И. Хиврич Влияние гамма-облучения на ширину запрещенной зоны ZnSe. Письма в ЖТФ, 2002, том 28, вып. 18 с.13-15
243. Мак В.Т. // ПЖТФ. 1989. Т. 15. В. 12. С. 17–19.

244. Мак В.Т., Буковский В.Е., Рахлин М.Я. // ФТТ. 1989. Т. 34. В. 9. С. 251–253.
245. Кононец Я.Ф. Улучшение характеристик тонкопленочных электролюминесцентных структур на основе пленок ZnS:Mn после облучения их маломощным лазером // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24, № 4. – С. 1 – 6.
246. Влияние ионизирующего облучения твердых тел на адсорбцию и гетерогенную рекомбинацию атомов водорода и сопутствующее распыление поверхности / Л.Ю.Фроленкова, В.Ф.Харламов, Т.С.Рогожина, К.М.Ануфриев // Конденсированные среды и межфазные границы. – Т. 3, № 1. – С. 49 – 53.
247. ZnS:Cu,Al,Au phosphor degradation under electron excitation / L.Oosthuizen, H.C.Swart, P.E.Viljoen, P.H.Holloway, G.L.P.Berning // Applied Surface Science. – 1997. – Iss. 120. – P. 9 – 14.
248. Hillie K.T., Swart H.C. Low temperature effect on the electron beam induced degradation of ZnS:Cu,Al,Au phosphor powders // Applied Surface Science. – 2002. – Iss. 193. – P. 77 – 82.
249. Swart H.C., Greeff A.P. Degradation effect of a ZnO layer on ZnS: comparison between a Monte Carlo simulation and experimental Auger and CL measurements // Surface and Interface Analysis. – 2001. – Vol. 32, Iss. 1. – P. 84 – 87.
250. Electron beam-induced degradation of zinc sulfide-based phosphors / B.L.Abrams, W.Roos, P.H.Holloway, H.C.Swart // Surface Science. – 2000. – Iss. 451. – P. 174 – 181.
251. A thermoluminescence study on the state of Cl in ZnS:Ag by electron beam / T.Igarashi, T.Kusunoki, K.Ohno, T.Isobe, M.Senna // Materials Research Bulletin. – 2002. – Vol. 37, Iss. 3. – P. 533 – 539.
252. Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. – Киев: Наукова думка, 1982. – 400 с.
253. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности оксидов и халькогенидов: Дисс. ... д-ра хим. наук / СПбГТИ(ТУ). – СПб., 1995. – 500 с.
254. Хоружий В.Д., Стыров В.В., Соколов В.А. Превращение центров свечения на поверхности ZnS–Cu-фосфоров // Журн. прикл. спектроскопии. – 1976. – Т. XXIV, вып. 5. – С. 845 – 850.

255. А.М.Гурвич, М.И.Томбак, А.А.Михалев и др. // Люминесцентные материалы и особо чистые вещества: Сб. науч. тр. / ВНИИ люминофоров. – Ставрополь, 1971. – Вып. 5. – С. 133 – 144.
256. Постнова А.М., Пак В.П., Кольцов С.И. Исследование протонной кислотности титаносодержащих силикагелей, полученных методом молекулярного наслаивания // Журн. физич. химии. – 1981. – Т. 55, вып. 8. – С. 2140 – 2142.
257. Исследование поверхности сульфида цинка и электролюминофоров / Ф.Н.Семенова, В.И.Ковальков, Т.А.Витковская, Л.Н.Харечкина // Исследования люминофоров и технология их производства: Сб. науч. тр. / ВНИИ люминофоров. – Ставрополь, 1987. – Вып. 32. – С. 57 – 62.
258. Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П., Смирнов Л.С. Действие излучений на полупроводники. – М.: Наука. – 1988. – 264 с.
259. Коджеспиров Ф.Ф., Андрианов А.А., Можаровский Л.А. Изменение фотолюминесценции монокристаллов ZnS в результате облучения в реакторе // Журнал прикладной спектроскопии. – 1973. – Т. 19, вып. 4. С. 636-640.
260. Фиалковская О.М. Радиационные дефекты неметаллических кристаллов. – М.: Ан. СССР. – 1977. – 187 с.
261. Исследование влияния электронного облучения и термической обработки на стабильность цинк-кадмийсульфидных люминофоров / Кораблев Н.М., Тимофеева Т.М, Михайлик В.В. и др. // Синтез и свойства особо чистых веществ. Вып. 39. – Ставрополь, ВНИИ люминофоров -1990. – С. 38-45.
262. Significant reduction of cathodoluminescent degradation in sulfide-based phosphors / J.M. Fitz-Gerald, T.A. Trottier, R.K. Singh, P. H. Holloway // Applied physics letters – 1998. – Vol. 72, Iss. 15 – P. 1838-1839
263. Радиационные процессы в технологии материалов и изделий электронной техники / И.В. Васильева, Г.А. Ефремов, В.В. Козловский и др – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 387 с.
264. Рыбкин, В.В. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 3. – С. 58–63.

265. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV. / под ред. Фортова В.Е. М.: Наука, 2000. С. 393-399.
266. Гильман А.Б. Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. С. 20-26.
267. Ерузин, А.А. Синтез углеродистых пленок в неизотермической плазме на подложках различных типов: Дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / А.А. Ерузин ; СПбГТИ(ТУ). – СПб, 2004. – 179 с.
268. Surface and Coatings Technology // Containing Papers Presented at V Intern. Conf. Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany. – Sept. 9 – 13, 1998. Vol. 98.
269. Ефремов, А.М. Вакуумно-плазменные процессы и технологии: Учеб. пособие / А.М. Ефремов, В.И. Светцов, В.В. Рыбкин; ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2006. – 260 с.
270. Крапивина, С.А. Плазмохимические технологические процессы. – Л.: Химия, 1981. – С. 46 – 53.
271. Мак-Таггарт Ф. Плазмохимические реакции в электрических разрядах. – М.: Атомиздат, 1972. – 264 с.
272. Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Черняева Т.П. Радиационные дефекты и набухание металлов. – Киев: Наукова думка, 1988. – 296 с.
273. Patent Japan 2002-153747. Production of high pressure phase substance / Ito Kenji, Hatake Tomoaki, Sakakibara Ikuo, Takahashi Katsuhiko.
274. Patent Japan 63-243205. Production of compressed body of metal powder / Chiba Takashi, Yamaguchi Takashi, Nishida Minoru.
275. Бацанов, С.С. Действие взрыва на вещество. Фотолюминесценция сульфида цинка после динамического сжатия / С.С. Бацанов, А.И. Лапшин // Физика горения и взрыва. – 1967. – № 3. – С. 441 – 448.
276. Лапшин, А.И. О возможности активирования кристаллофосфоров цинк-сульфидного типа методом взрывного нагружения / А.И. Лапшин, Т.П. Лазаренко, С.С. Бацанов // Журнал прикладной спектроскопии. – 1971. – Т. XIV, Вып. 6. – С. 1020 – 1026.
277. Лапшин, А.И. О некоторых особенностях щелочногалогенидных фосфоров, активированных ионами Eu^{2+} методом взрывного

нагружения / А.И. Лапшин, В.В. Курникова // Журнал прикладной спектроскопии. – 1978. – Т. XXVIII, Вып. 1. – С. 95 – 100.