

9. Zaitseva, L. Course Development for Tutoring and Training Systems in Engineering Education [Text] / L. Zaitseva, J. D. Zakis // Global Journal of Engineering Education. – 1991. – Vol. 1, Issue 3.

10. Horizons of applied linguistics and linguistic technologies «MegaLing-2009» [Text]: abstracts of the IV International Conf. – Kyiv: UMIF Academy of Sciences of Ukraine, 2009. – 104 p.

Дата надходження рукопису 31.10.2017

**Бадьоріна Любов Миколаївна**, доктор технічних наук, старший викладач, кафедра комп'ютерних наук, Київський національний університет культури і мистецтв, вул. Євгена Коновальця, 36, м. Київ, Україна, 01601  
E-mail: vada@ukr.net

УДК 539.21 : 541.182

DOI: 10.15587/2313-8416.2017.118801

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОГО ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

©А. А. Внуков, А. Н. Головачев, А. В. Белая

*Рассмотрены предпосылки использования переходных металлов в качестве легирующих элементов при синтезе нанопорошка оксида цинка. Исследовано влияние легирования никелем, марганцем и кобальтом на фазовый состав и диэлектрическую проницаемость спеченных материалов на основе нанокристаллического оксида цинка. Результаты исследований могут быть использованы при разработке эффективных технологий получения современных материалов электротехнического назначения с повышенными эксплуатационными свойствами*

**Ключевые слова:** наноструктурные материалы, нанопорошок оксида цинка, допирование, фазовый состав, диэлектрическая проводимость

### 1. Введение

Последние годы в материаловедении были ознаменованы появлением большого интереса к наноструктурным материалам [1]. В настоящее время разрабатываются и находят применение различные виды наноструктурных материалов: нанопленки и гетероструктуры, наночастицы и кластеры, углеродные наноструктуры, субмолекулярные системы, наноструктурные покрытия, нанопористые структуры и др. [2]. Особое место среди них занимают объемные наноструктурные материалы – поликристаллы с размером зерен порядка 100 нм и менее [3]. Эти материалы имеют уникальные физико-механические свойства, значительно отличающиеся от свойств обычных, крупнозернистых материалов [4].

Одним из наиболее востребованных наноструктурных материалов является оксид цинка. Высокий интерес к оксиду цинка связан с уникальными электрофизическими свойствами данного материала. Оксид цинка является широкозонным полупроводником. Он может быть использован в качестве компонента газовых сенсоров, прозрачных полупроводников, солнечных батарей, полупроводниковых и пьезоэлектрических устройств [5].

Оксид цинка это функциональный полупроводниковый материал с уникальными свойствами. Одним из важных направлений исследований оксида цинка является изучение зависимости фазового состава и морфологии его частиц, электрических, оптических и магнитных свойств от условий синтеза и введения различных добавок (допирования). Допирование ионами переходных металлов является пер-

спективным способом регулирования как оптических, так и электромагнитных свойств ZnO.

### 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Оксид цинка (ZnO) относится к бинарным соединениям типа  $A^{II}B^{VI}$ . Химическая связь между атомами цинка и кислорода является средней между ковалентной и ионной. В нормальных условиях ZnO имеет гексагональную кристаллическую структуру вюрцита.

Схематическое представление структуры ZnO показано на рис. 1.

Структура ZnO состоит из двух взаимопроникающих гексагонально-упакованных подрешеток. Каждая подрешетка включает в себя четыре атома на первичную ячейку. Каждый атом цинка окружен четырьмя атомами кислорода, которые располагаются в углах тетраэдра, и, соответственно, вокруг каждого атома кислорода располагаются четыре атома цинка. В структуре вюрцита нет центра симметрии. Это обуславливает наличие кристаллографической поляризации вдоль оси  $c$ . На рис. 1. показано чередование слоев атомов кислорода и цинка вдоль направления оси  $c$ .

Такое расположение приводит к возникновению положительного и отрицательного заряда на поверхности плоскостей (0001) и (000 $\bar{1}$ ). Свойства материала, такие как скорость травления, кинетика роста, образование дефектов, пьезоэлектрические свойства зависят от его кристаллографической ориентации [6].

Оксид цинка обладает целым комплексом свойств, делающих его чрезвычайно привлекатель-

ным материалом для различных практических приложений. Он является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ при комнатной температуре. По своим электронным, оптическим и кристаллографическим параметрам оксид цинка очень близок к классическим полупроводникам [7].

В настоящий момент для получения допированного нанокристаллического оксида цинка в основном используются методы, требующие больших энергетических затрат и специфических реактивов [8].

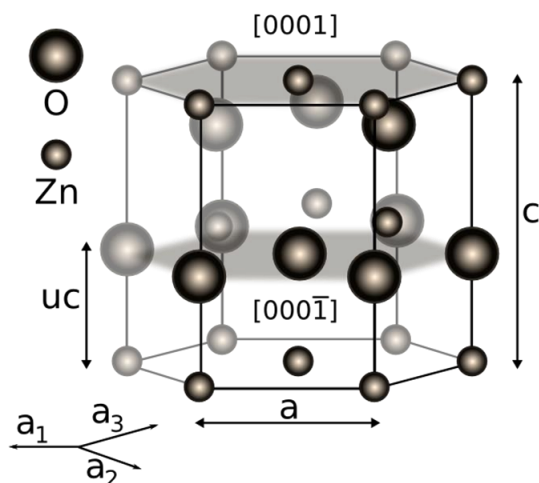


Рис. 1. Кристаллическая структура оксида цинка

Наиболее распространенным способом получения высокодисперсного оксида цинка является химическое осаждение соединений в растворах с дальнейшим их разложением [9]. Метод основан на осаждении из водных или неводных систем высокодисперсных осадков солей, гидроксидов или непосредственно оксида цинка и обеспечивает возможность получения дисперсных форм ZnO с контролируемыми размерами и морфологией путем регулирования условий осаждения. В отношении электроконтактных материалов, учитывая их специфику, наибольший интерес в качестве прекурсоров ZnO представляют гидроксид, гидроксоли, соли некоторых органических кислот [10].

Метод получения высокодисперсных форм оксида цинка с применением химического осаждения имеет широкие технологические возможности. Варьирование природы прекурсоров, модифицирующих веществ и условий позволяет синтезировать дисперс-

ные формы ZnO с различной морфологией и размерами [11].

В настоящее время основные способы синтеза дисперсного ZnO основаны на сжигании паров цинка в кислороде, термическом разложении соединений, окислительном обжиге сульфида цинка, гидротермальном синтезе и т. д. Недостатком всех перечисленных методов получения оксида цинка является невысокая химическая чистота продукта и большой размер частиц (выше 800 нм) [11]. Химическое осаждение является наиболее эффективным способом получения порошка ZnO. Основным его преимуществом является возможность получения химически чистых наноразмерных частиц оксидов [12]. Это дает возможность значительно повысить эксплуатационные характеристики многих видов изделий.

### 3. Цель и задачи исследований

Объектом исследования данной работы являются спеченные материалы на основе оксида цинка допированные переходными металлами: Co, Mn, Ni.

Целью проведенных исследований являлось получение спеченного оксида цинка с нанокристаллической структурой, обладающего максимальным уровнем эксплуатационных характеристик – фазового состава и электротехнических свойств.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- исследовать влияние допантов Co, Mn и Ni на фазовый состав и электрические свойства нанокристаллического оксида цинка;

- с применением методасимплекс-решетчатого планирования оптимизировать качественный и количественный состав допантов для получения наивысших значений диэлектрических свойств спеченного оксида цинка.

### 4. Материалы и методы исследований

#### 4.1 Методика синтеза экспериментальных образцов

Порошок ZnO, допированный атомами Co, Mn и Ni, синтезировали методом жидкофазного химического осаждения [12].

В качестве исходных веществ использовали водные растворы ZnSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub> и NiSO<sub>4</sub>. Веществом-осадителем служил водный раствор NaOH [13]. Концентрации допантов CoSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub> и NiSO<sub>4</sub> варьировали в диапазоне от 0 до 10 мол. % (табл. 1).

Таблица 1

Технологические параметры синтеза экспериментальных образцов

№ опыта	Концентрация водных растворов, М				Температура отжига порошков $t_{отж.}, ^\circ\text{C}$	Температура спекания образцов $t_{отж.}, ^\circ\text{C}$
	ZnSO <sub>4</sub>	MnSO <sub>4</sub>	CoSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>		
1	0,5	0,050	–	–	700	800
2	0,5	–	0,050	–	700	800
3	0,5	–	–	0,050	700	800
4	0,5	0,025	0,025	–	700	800
5	0,5	0,025	0	0,025	700	800
6	0,5	–	0,025	0,025	700	800
7	0,5	0,017	0,017	0,017	700	800

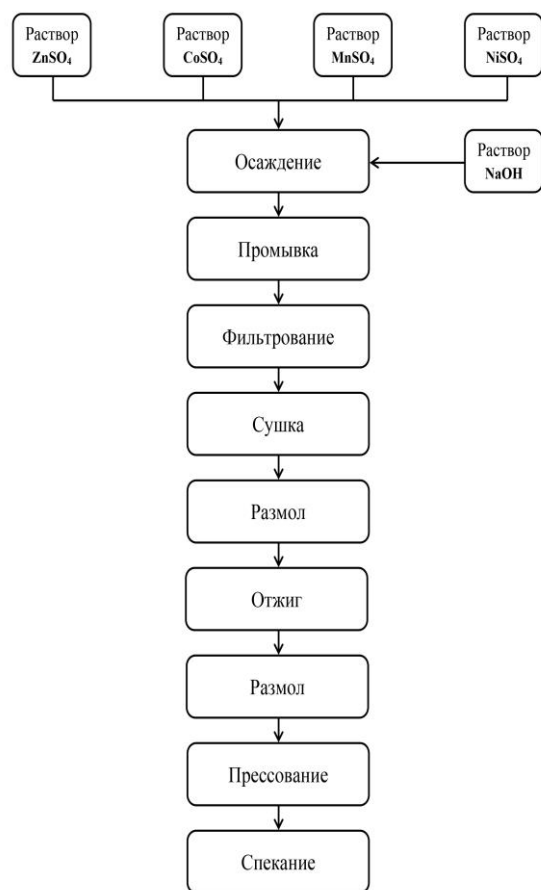


Рис. 2. Технологическая схема процесса синтеза изготовленных экспериментальных образцов

#### 4. 2. Методика определения свойств образцов

Исследовали влияние содержания марганца, никеля и кобальта в синтезированном порошке ZnO на диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon$ ), и влияние технологического режима на  $\epsilon$  экспериментальных образцов.

Фазовый состав частиц синтезированных порошков исследовали методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2 с использованием картотеки JCPDS. Размер частиц

кристаллитов определяли по формуле Дебая-Шеррера [15].

Диэлектрическую проницаемость спеченных образцов определяли в диапазоне частот электрического тока 0,05÷6,4 МГц на Q-метре ВМ 560 (рабочий диапазон частот 0,05÷35 МГц). Измерения проводили при параллельной схеме подключения экспериментальных образцов к эталонным.

#### 5. Результаты исследований фазового состава и диэлектрической проводимости нанокристаллического оксида цинка

На рис. 3, 4 приведены дифрактограммы экспериментальных образцов порошков оксида цинка, допированных порошками переходных металлов.

Приведенные дифрактограммы синтезированных порошков свидетельствуют о наличии во всех образцах порошков преимущественно фазы ZnO. На приведенных дифрактограммах можно наблюдать наличие незначительного количества соединений допантов  $Mn_2O_3$ ,  $ZnCo_2O_4$ , и NiO. Это можно объяснить тем, что часть атомов легирующих компонентов, которые встраиваются в кристаллическую решетку ZnO, образуют твердый раствор замещения, достигают предела насыщения в ней и образуют вторичные фазы. Расчет параметров кристаллической решетки экспериментальных образцов порошка подтверждает сделанный вывод. Исходя из табл. 1, расчетные значения параметров  $a$  и  $c$  незначительно различаются и меньше параметров решетки нелегированного ZnO ( $a=0,32495$  нм,  $c=0,52069$  нм), что связано с разными размерами ионных радиусов допантов Mn, Co и Ni, которые соответственно равны 0,083, 0,074 и 0,069 нм.

В табл. 2 приведены данные расчетных параметров кристаллических решеток экспериментальных образцов порошков ZnO, допированных как индивидуально атомами Mn, Co и Ni, так и их сочетаниями в различных концентрациях. Концентрации допантов были приняты в соответствии с симплекс-решетчатым планом эксперимента второго порядка, который был реализован для изучения влияния легирования порошка ZnO переходными металлами на электрические свойства спеченных из него образцов.

Таблица 2

Параметры кристаллической структуры порошков ZnO, допированных элементами Mn, Co и Ni

№ опыта	Концентрация допантов, мол. %			Параметры кристаллической решетки синтезированных порошков, нм		Размеры кристаллитов, нм
	Mn	Co	Ni	a	c	
1	10	–	–	0,32384	0,51925	81,9
2	–	10	0	0,32337	0,51984	90,2
3	–	–	10	0,32342	0,51859	62,4
4	5	5	–	0,32368	0,51843	72,2
5	5	–	5	0,32368	0,51884	81,6
6	–	5	5	0,32337	0,51811	84,3
7.1				0,32342	0,51879	81,1
7.2	3,33	3,33	3,33	0,32378	0,51938	82,8
7.3				0,32394	0,51878	81,5

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что экспериментальные образцы допированные атомами

Mn, Co и Ni в количествах 3,33 мол. % (опыты № 7), обладают самым высоким значением действительной

и мнимой частей диэлектрической проницаемости, по сравнению с образцами допированными атомами Mn, Co и Ni в отдельности. Согласно современным представлениям, диэлектрическая проницаемость вещества зависит от распределения и ориентировки дипольных моментов молекул в объеме материала. Допирование порошка ZnO атомами Mn, Co и Ni приводит к изменению величин дипольных моментов молекул, и их ориентации в объеме вследствие различной электроотрицательности атомов Mn, Co и Ni.

Для установления оптимальных концентраций допантов Co, Mn и Ni с точки зрения их влияния на электрические свойства спеченных образцов был реализован симплекс-решетчатый план эксперимента второго порядка.

Оценивали влияние допантов Co, Mn и Ni на действительную  $\epsilon'$  часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . План-матрица и результаты реализации эксперимента приведены в табл. 3.

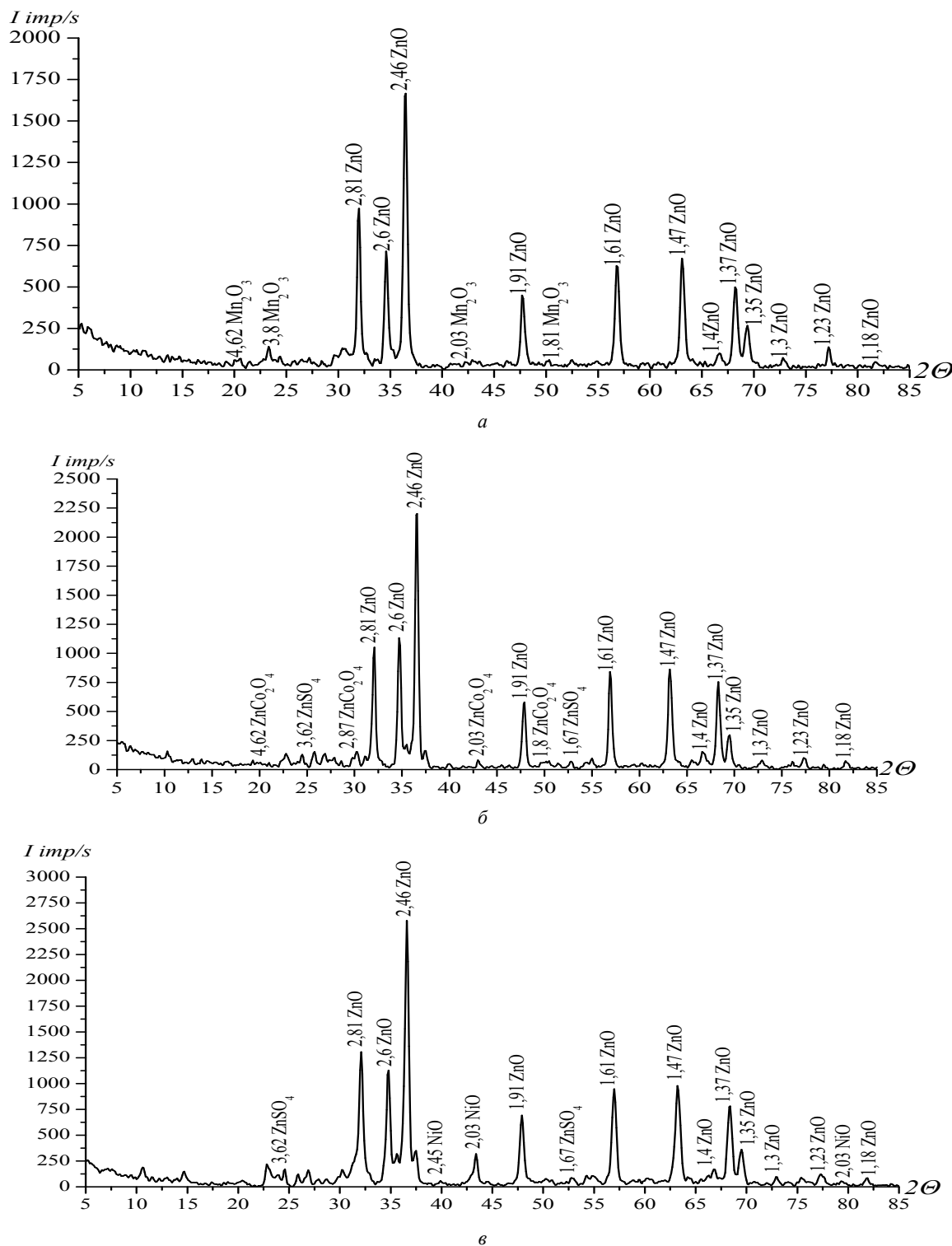


Рис. 3. Дифрактограммы порошков ZnO, допированных: а – 10 мол. % Mn; б – 10 мол. % Co; в – 10 мол. % Ni

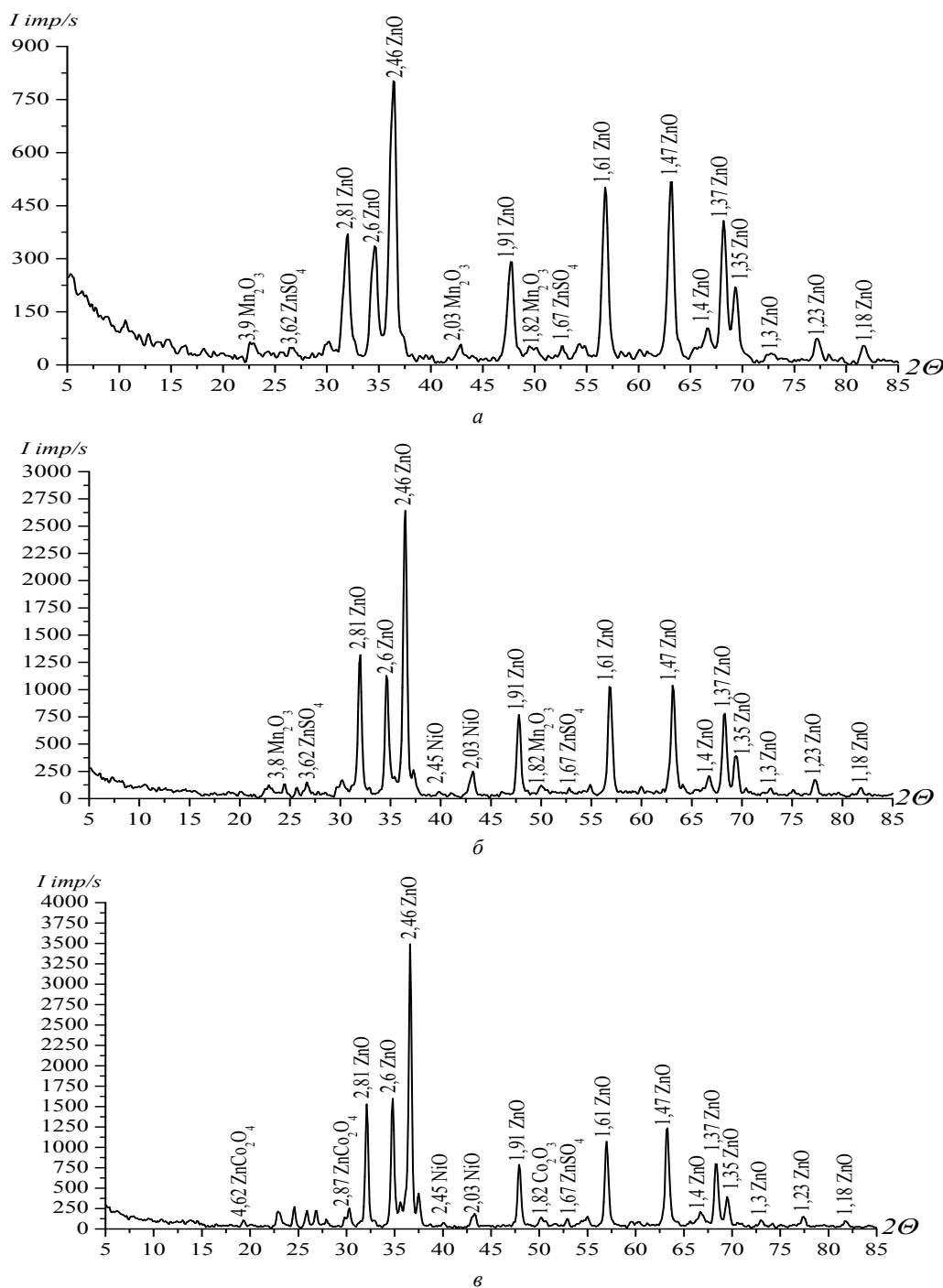


Рис.4. Дифрактограммы порошков ZnO, допированных: а – 5 мол. % Mn и 5 мол. % Co; б – 5 мол. % Mn и 5 мол. % Ni; в – 5 мол. % Co и 5 мол. % Ni

Таблица 3

План и результаты эксперимента

№ опыта	Концентрация допантов						Действительная часть диэлектрической проницаемости $\epsilon'$	Мнимая часть диэлектрической проницаемости $\epsilon''$	Удельная электропроводность $\sigma$ , Ом·м <sup>-1</sup>
	В кодированных единицах, ед.			В натуральных единицах, мол. %					
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Mn	Co	Ni			
1	1	0	0	10	0	0	26,63	2,91	9,48·10 <sup>-7</sup>
2	0	1	0	0	10	0	21,14	1,89	2,00·10 <sup>-7</sup>
3	0	0	1	0	0	10	26,43	2,65	7,41·10 <sup>-8</sup>
4	1/2	1/2	0	5	5	0	52,85	12,34	5,30·10 <sup>-7</sup>
5	1/2	0	1/2	5	0	5	26,43	2,14	3,94·10 <sup>-7</sup>
6	0	1/2	1/2	0	5	5	52,85	15,34	5,50·10 <sup>-7</sup>
7.1	1/3	1/3	1/3	0,33	0,33	0,33	55,50	15,34	1,04·10 <sup>-6</sup>
7.2							44,92	11,54	1,75·10 <sup>-7</sup>
7.3							50,21	9,31	1,30·10 <sup>-7</sup>

По результатам экспериментальных исследований получены математические модели, адекватно описывающие установленные взаимосвязи исследуемых параметров.

На основе полученных данных были построены изолинии значений действительной части

$\epsilon'$  комплексной диэлектрической проницаемости. Для построения изолиний использовали программу «Симплекс».

На рис. 5 представлены изолинии значений действительной части  $\epsilon'$  комплексной диэлектрической проницаемости.

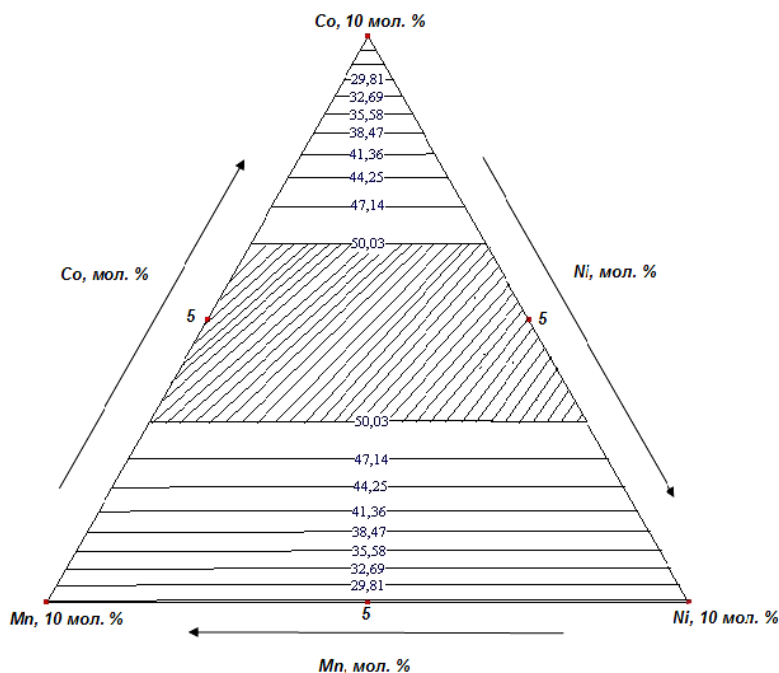


Рис. 5. Изолинии значений действительной части  $\epsilon'$  комплексной диэлектрической проницаемости и область (заштрихована) оптимального соотношения легирующих компонентов, обеспечивающая максимальные значения  $\epsilon'$

## 6. Выводы

В результате проведенных исследований было установлено:

1. Использование метода химического осаждения позволяет эффективно легировать порошок оксида цинка переходными металлами. Количество соединений допантов в порошке ZnO ограничивается

пределом насыщения в нем данных металлов и образованием вторичных фаз.

2. Максимальные значения действительной части  $\epsilon'$  комплексной диэлектрической проницаемости достигаются при совместном допировании Mn, Co и Ni в диапазоне концентраций 3,5–6,5 мол. %.

## Литература

1. Наноструктурные материалы [Текст]: сб. / ред. Р. Ханнинк, А. Хилл. – М.: Техносфера, 2009. – 488 с.
2. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры и нанотехнологии [Текст] / А. И. Гусев. – М.: Физматлит, 2009. – 416 с.
3. Нанотехнологии. Наноматериалы. Наносистемная техника [Текст]: сб. / ред. П. П. Мальцев. – М.: Техносфера, 2008. – 432 с.
4. Пул, Ч. Нанотехнологии [Текст]: уч. пос. / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М.: Техносфера, 2010. – 336 с.
5. Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах [Текст]: монография / Э. Родунер; ред. Р. А. Андриевский. – М.: Техносфера, 2010. – 356 с.
6. Бураков, В. С. Морфология и оптические свойства наноструктур оксида цинка, синтезированных методами термического и электроразрядного распыления [Текст] / В. С. Бураков, Н. В. Тарасенко, Е. А. Невар, М. И. Неделько // Журнал технической физики. – 2011. – № 2. – С. 89–97.
7. Pearton, S. J. Recent progress in processing and of ZnO [Text] / S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner // Progress in materials science. – 2005. – Vol. 50, Issue 3. – P. 293–340. doi: 10.1016/j.pmatsci.2004.04.001
8. Kamat, P. V. Photophysics and photochemistry of quantized zinc oxide colloids [Text] / P. V. Kamat, B. Patrick // The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – Vol. 96, Issue 16. – P. 6829–6834. doi: 10.1021/j100195a055
9. El-Shall, M. S. Synthesis and characterization of nano-scale zinc oxide particles: 1. Laser vaporization/ condensation technique [Text] / M. S. El-Shall, D. Gravier, U. Pernisz, M. I. Baraton // Nanostructured Materials. – 1995. – Vol. 6, Issue 1-4. – P. 297–300. doi: 10.1016/0965-9773(95)00056-9
10. Janotti, A. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor [Text] / A. Janotti, C. Van de Walle // Reports on Progress in Physics. – 2009. – Vol. 72, Issue 12. – P. 126501. doi: 10.1088/0034-4885/72/12/126501
11. Lanje, A. Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method [Text] / A. Lanje, S. Sharma, R. Ningthoujam, J. Ahn, R. Pode // Advanced Powder Technology. – 2013. – Vol. 24, Issue 1. – P. 331–335. doi: 10.1016/j.apt.2012.08.005
12. Внуков, А. А. Изучение особенностей получения и исследование свойств нанокристаллического оксида цинка [Текст] / А. А. Внуков, И. Б. Белов, А. Р. Омельчук, А. С. Баскевич, Д. В. Яковлев-Барский // Новини науки Придніпров'я. – 2012. – № 6. – С. 7–13.

13. Пинчук, С. И. Диэлектрическая проницаемость оксидов цинка, синтезированных методом жидкофазного химического осаждения [Текст] / С. И. Пинчук, А. А. Внуков, И. Б. Белов, А. С. Баскевич, А. Ю. Ляшков, А. Р. Омельчук // Металлознавство та термічна обробка металів. – 2013. – № 4. – С. 48–53.

14. Пинчук, С. И. Влияние технологических параметров химического осаждения на свойства нанокристаллического оксида цинка [Текст] / С. И. Пинчук, А. А. Внуков, И. Б. Белов, А. С. Баскевич, А. Ю. Ляшков, А. Р. Омельчук // Metallurgical and Mining Industry. – 2014. – № 1. – С. 63–65.

15. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ [Текст] / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 1994. – 328 с.

*Рекомендовано до публікації д-р техн. наук, професор Пинчук С. Й.  
Дата надходження рукопису 30.10.2017*

**Внуков Александр Александрович**, кандидат технических наук, доцент, кафедра покрытий, композиционных материалов и защиты металлов, Национальная металлургическая академия Украины, пр. Гагарина, 4, г. Днепр, Украина, 49600  
E-mail: alvnukov74@gmail.com

**Головачев Артем Николаевич**, кандидат технических наук, доцент, кафедра электрометаллургии, Национальная металлургическая академия Украины, пр. Гагарина, 4, г. Днепр, Украина, 49600  
E-mail: golartem@ukr.net

**Белая Алена Викторовна**, кандидат технических наук, кафедра покрытий, композиционных материалов и защиты металлов, Национальная металлургическая академия Украины, пр. Гагарина, 4, г. Днепр, Украина, 49600  
E-mail: alena@ukr.net

УДК 621.391

DOI: 10.15587/2313-8416.2017.118212

## РОЗРОБКА АУДІОВІЗУАЛЬНОЇ СИСТЕМИ РОЗПІЗНАВАННЯ МОВИ

© **О. М. Горносталь, Я. Ю. Дорогий**

*Запропонована модель аудіовізуальної системи на базі прихованих Марківських моделей, яка дозволяє розпізнавати мову в реальному часі. Модель дає інструментарій розпізнавання мови, який можна використати в умовах, де інші засоби можуть бути неможливими, наприклад, в умовах відсутності аудіо складової. Досліджена та перевірена працездатність моделі на прикладі розпізнавання цифр, отримані очікувані результати*

**Ключові слова:** аудіовізуальна система, приховані Марківські моделі, візема, зв'язані приховані Марківські моделі

### 1. Вступ

Існують різні методи розпізнавання мови, проте останнім часом основним став метод порівняння з еталоном. Це пов'язано головним чином з прогресом в області електронних компонентів, зокрема зі збільшенням обчислювальної потужності процесорів і обсягів пам'яті. При зіставленні з еталоном звуки перетворюються в характерні образи, які порівнюються з заздалегідь запасеними етальонними образами, і обчислюється ступінь їхньої подібності. Результатом розпізнавання є найбільш схожий етальонний образ.

При розпізнаванні мови шляхом зіставлення з еталоном виникає кілька проблем, серед яких найбільш типовими є наступні.

#### 1. Тимчасові зміни характерних образів мови.

Причиною змін є різна швидкість проголошення одних і тих же звуків, тобто непостійність тривалості звуків. Навіть одні й ті ж слова, вимовлені людиною, кожен раз міняються за тривалістю. Якщо ж одні і ті ж слова вимовляються різними людьми, їхня тривалість може ще більше відрізнятись.

2. Вплив розмірів органу мови на образи. Як вже говорилося вище, розміри органів мови у людей різні. Тому, навіть якщо слова вимовляються органами однакової форми, їх резонансні частоти можуть відрізнятись. На образах це проявляється як індивідуальна особливість людини.

Крім цього існує проблема артикуляційного сполучення, тобто відмінності одного і того ж звуку, зумовлені впливом різних звуків до і після нього, проблема акценту, що виникає за рахунок різниці в манері говорити і в умовах життя й інші проблеми. Для того щоб вирішити проблему артикуляційного сполучення, часто застосовують великі одиниці розпізнавання типу слів, вимовлених з паузою.

Використання візуальних спостережень на додачу до акустичних спостережень в системах автоматичного розпізнавання мови (ASR) зацікавили дослідників як можливе рішення швидкого падіння продуктивності чисто аудіальних ASR систем в зашумлених середовищах. Єдина вимога полягає в тому, що при будь-яких умовах аудіовізуальна (AV) система ASR