

Національна академія наук України
Інститут проблем реєстрації інформації
Ужгородська лабораторія матеріалів оптоелектроніки та фотоніки Інституту
проблем реєстрації інформації
Технічний центр
Ужгородський національний університет

Школа-конференція молодих вчених

СУЧАСНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО: ФІЗИКА, ХІМІЯ, ТЕХНОЛОГІЇ
(СМФХТ – 2021)

**Ужгород Водограй Україна,
4 - 8 жовтня 2021р.**

**ПРОГРАМА ТА
МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ**

**Ужгород
2021**

УДК 536:669
ББК 34

РЕДКОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

Наумовець А.Г.

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ РАДИ

Беспалов С.А., Мальчевський І.А., Поп М.М., Рубіш В.М.

ЗАСТУПНИКИ ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА

Крючин А.А. Уваров В.М.

Друкується за рішенням Оргкомітету СМФХТ–2021 і Вченої ради Інституту проблем реєстрації інформації НАН України

Матеріали Школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ – 2021)» – Ужгород: ФОП Сабов А.М., Україна – 320 с.

Матеріали відображають зміст лекцій вітчизняних та європейських науковців у галузі фізики, хімії та технології нових функціональних матеріалів та доповідей конференції за результатами фундаментальних та прикладних науково-дослідних робіт з актуальних питань в області сучасного матеріалознавства за різними напрямками: метали, сплави, кераміка і композиційні матеріали; напівпровідникові, діелектричні, магнітні та склоподібні матеріали; наносистеми, наноматеріали, нанотехнології; розмірні ефекти, самоорганізація і моделювання наноструктур; плівки, покриття і поверхневі наносистеми; біофункціональні наноматеріали, наносистеми в біології та медицині; полімери, супрамолекулярні структури, колоїдні системи, аерогелі; технологія, діагностика та застосування матеріалів різноманітного призначення.

Видання розраховано на наукових працівників, інженерів, викладачів вузів, аспірантів і студентів відповідних спеціальностей.

Організаційний комітет

Голова:

Наумовець А.Г. (Київ, Україна)

Заступники голови:

Крючин А.А. (Київ, Україна)

Уваров В.М. (Київ, Україна)

Вчений секретар:

Рубіш В.М. (Ужгород, Україна)

Беляєв О.Є., Беспалов С.А., Бродін М.С., Воєводін В.М., Височанський Ю.М., Картель М.Т., Кладько В.П., Комісаренко С.В., Кошечко В.Г., Кучук-Яценко С.І., Мальчевський І.А., Марченко О.А., Петров В.В., Пехньо В.І., Походенко В.Д., Прокопенко В.А., Рагуля А.В., Чехун В.Ф.

Програмний оргкомітет:

Крючин А.А., Різак В.М., Рубіш В.М., Студеняк І.П., Уваров В.М.

Локальний оргкомітет:

Рубіш В.М., Макар Л.І., Поп М.М., Ясінко Т.І., Коротун А.В.

National Academy of Sciences of Ukraine
Institute for Information Recording
Uzhgorod laboratory of optoelectronics and photonics materials of the Institute for
Information Recording
Technical center
Uzhgorod National University

School-conference of young scientists

MODERN MATERIAL SCIENCE: PHYSICS, CHEMISTRY, TECHNOLOGY
(MMSPT – 2021)

**Uzhgorod Vodogray Ukraine,
4 - 8 October 2021**

**PROGRAM & MATERIALS
OF THE CONFERENCE**

**Uzhgorod
2021**

УДК 536:669
ББК 34

EDITORIAL BOARD**EDITOR-IN CHIF***Naumovets' A.H.***DEPUTY EDITOR-IN CHIF***Kryuchyn A.A., Uvarov V.M.***EDITORIAL BOARD MEMBERS***Bespalov S.A., Malchevskii I.A., Pop M.M., Rubish V.M.*

Published by the decision of the Organizing Committee of MMSPCT – 2021 and the Academic Council of the Institute for Information Recording NAS of Ukraine

Materials of the School-conference of young scientists «Modern material science: physics, chemistry, technology (MMSPCT – 2021)» – Uzhgorod: PE Sabov A.M. , Ukraine – 320 p.

The materials represent contents of invited lectures by leading Ukrainian and European scientists in the field of physics, chemistry and technology of new functional materials and conference's reports based on the results of fundamental and applied works in the field of modern material science on different directions: metals, alloys, ceramics and compositional materials; semiconductor, dielectric, magnetic and glassy materials; nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies; dimensional effects, self-organization and modeling of nanostructures; films, coatings and surface nanosystems; biofunctional nanomaterials, nanosystems in biology and medicine; polymers, supramolecular structures, airgels, colloidal systems; technologies, diagnostics and applications of materials.

The edition is designed for scientists, engineers, higher school lecturers, post-graduates and students of corresponding specialities.

Organizing committee:**Chairmen:**

Naumovets' A.H. (Kiev, Ukraine)

Co-Chairmens:

Kryuchyn A.A. (Kiev, Ukraine)

Uvarov V.M. (Kiev, Ukraine)

Secretary:

Rubish V.M. (Uzhgorod, Ukraine)

Beljaev O.E., Bernalov S.A., Brodin M.S., Chekhun V.F., Kartel M.T., Kladko V.P.,
Komisarenko S.V., Koshechko V.G., Kuchuk-Yatsenko S.I., Malchevskii I.A., Marchenko O.A.,
Pekhnyo V.I., Petrov V.V., Pokhodenko V.D., Prokopenko V.A., Ragulya A.V., Voevodin V.M.,
Vysochanskii Yu.M.

Program committee:

Kryuchyn A.A., Rizak V.M., Rubish V.M., Studenjak I.P., Uvarov V.M.

Local Organizing Committee:

Rubish V.M., Makar L.I., Pop M.M., Yasinko T.I., Korotun A.V.

**ПРОГРАМА
PROGRAM**

Неділя, 3 жовтня 2021

10⁰⁰ - 19⁰⁰ – Реєстрація учасників Школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2021)

Понеділок, 4 жовтня 2021

9⁰⁰ - 15⁰⁰ – Реєстрація учасників Школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2021)

13⁰⁰ - 14⁰⁰ – Обід

15⁰⁰ - 15³⁰ – Відкриття Школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2021)

Запрошені лекції

Головуючий: Рубіш В.М.

15³⁰ - 16³⁰ – «Нанорозмірні системи: дослідження і розробки в національній академії наук України

член-кореспондент НАНУ Уваров В.М.

Наумовець А.Г., Уваров В.М., Мальчевський І.А., Беспалов С.А.

16³⁰ - 16⁵⁰ – Перерва на каву

16⁵⁰ - 17⁵⁰ – «Мультифероїки фосфорвмісних халькогенідів металів для надщільних та надшвидких систем обробки інформації»

академік НАНУ Височанський Ю.М.

Височанський Ю.М., Глухов К., Гриць В., Когутич А., Кундря М., Любачко В., Медулич М., Шипош Ю., Євич Р.

17⁵⁰ - 18⁵⁰ – « Наноструктура в ієрархії неоднорідностей аморфних речовин »
проф. Іваницький В.П.

19⁰⁰ - 20⁰⁰ – Вечеря

15⁰⁰ - 19⁰⁰ – Стендові доповіді

Вівторок, 5 жовтня 2021

8⁰⁰- 9⁰⁰ – Сніданок

Запрошені лекції

Головуючий: **Уваров В.М.**

9⁰⁰- 10⁰⁰ – **«Features of thin film materials for thermoelectricity on the case of PbCdTe ternary system » *online***

prof. Nykyruy L.

Nykyruy L., Naydych B., Chernikova O., Yavorsky R., Tymbalyuk T., Yavorsky Y.

10⁰⁰- 11⁰⁰ – **«Colloids of noble metals: synthesis, characterization, application»,
*Dr. sc. (Chem.), Senior Researcher I. Mukha***

Mukha I., Vityuk N., Eremenko A., Khodko A., Kachalova N.,

Lyberopoulou A., Katifelis H., Gazouli M., Ohulchansky T., Cherpurna O.,

Chmyrov A., Ntziachristos V., Ludmyla S., Yanish Y., Zaletok S.,

Malysheva M., Pivovarenko V., Rusinchuk N., Lozovski V.

11⁰⁰ – 11²⁰ – Перерва на каву

Усні доповіді

11²⁰ – 11⁴⁰ – **«Ієрархічні цеоліти як перспективні каталізатори процесу одержання карбонатів за реакцією конденсації епоксидів з діоксидом вуглецю»**

Курмач М.М., Конишева К.М., Яремов П.С., Швець О.В., Щербань Н.Д.

11⁴⁰ - 12⁰⁰ – **« Influence of Cold Plastic Deformation on α -Fe Recrystallization »**

Kaverynskyi V., Verbylo D., Bagluk G.

12⁰⁰- 12²⁰ – **«Теплові властивості склоподібних матеріалів»**

Кривчіков О.

12²⁰ - 12⁴⁰ – **«Antibacterial activity of doped ZnO nanostructures against *Escherichia coli*» *online***

Ievtushenko A., Garmasheva I., Karpyna V., Myroniuk D., Myroniuk L.,

Kasumov A., Bykov O., Olifan O., Kolomys O., Strelchuk V., Petrosuan L.

13⁰⁰ - 14⁰⁰ – **Обід**

Головуючий: **Беспалов С.А.**

Запрошена лекція

14⁰⁰ – 15⁰⁰ – **«Methods for creating nanoscale elements by optical radiation», *online***

член-кореспондент НАНУ Kryuchyn A.A.

Kryuchyn A.A., Petrov V.V., Rubish V.M., Melnik O.G., Kostyukevych S.O.

Усні доповіді

15⁰⁰ – 15²⁰ – **«Дослідження пасток ультразвуковими вібраціями в гетероструктурах GaN/AlGaIn »**

Калюжний В.В., Любченко О.І., Тимочко М.Д., Оліх Я.М., Кладько В.П.,

Беляєв О.Є.

15²⁰ – 15⁴⁰ – **«Механічні властивості нелінійно-оптичних монокристалів GaSe:Cr»**

Капустник О.К., Терзін І.С., Софронов Д.С., Коваленко Н.О.,

Притула І.М., Дубіна Н.Г.

15⁴⁰ – 16⁰⁰ – **«Нанозондова діагностика просторового розподілу електронних властивостей секторів росту монокристалів НРНТ-алмазу типу Шв»**
online

Малюта С.В., Литвин П.М., Стубров Ю.Ю., Ніколенко А.С.,
Стрельчук В.В., Коваленко Т.В., Івахненко С.О.

16⁰⁰ - 16²⁰ – Перерва на каву

Головуючий: **Барабаш М.Ю.**

16²⁰ – 16⁴⁰ – **«Наноструктуровані біоматеріали на основі йодиду хітозану з біологічно активними барвниками»** *online*

Трофименко Я.В., Калінкевич О.В., Голубнича В.М., Скляр А.М.,
Калінкевич О.М., Данильченко С.М.

16⁴⁰ – 17⁰⁰ – **«Вплив точкових дефектів на фізичні властивості халькогенідних напівпровідників»** *online*

Яцинюк Т., Мельничук К., Галян В.

17⁰⁰ – 17²⁰ – **«PbSnTe-Based Thin-Film Structures for Thermoelectric Applications»**
online

Naidych B., Parashchuk T., Yavorsky Y., Yavorsky R., Kostyuk O.

17²⁰ – 17⁴⁰ – **«How the size, stabilizer and concentration of Ag nanoparticles influence on their antiviral and antimicrobial properties?»**

Rusinchuk N., Lozovski V., Lysenko V., Mukha Iu., Vityuk N., Bilyavska L.,
Naumenko K., Zahorodnia S.

17⁴⁰ – 18⁰⁰ – **«Встановлення відмінностей характеристик зразків, отриманих за технологією інжекційного лиття порошків»**

Соловійова Т.О., Завадюк С.В., Штофель О.О., Троснікова І.Ю.,
Лобода П.І., Карасевська О.П.

19⁰⁰ - 20⁰⁰ – Вечеря

9⁰⁰ - 19⁰⁰ – Стендові доповіді

Середа, 6 жовтня 2021

8⁰⁰ - 9⁰⁰ – Сніданок

Запрошена лекція

Головуючий: **Рубіш В.М.**

9⁰⁰ - 10⁰⁰ – «**Модельні розрахунки дисперсії фононів в концепції над просторової симетрії**»,

проф. Небола І.І.

Небола І.І., Катаниця А.Ф., Шкирта І.М., Пал Ю.О., Очкай І.І.

10⁰⁰ - 11⁰⁰ – «**Модифікування та потенційні застосування нелінійно-оптичних кристалів типу Sn₂P₂S₆**

проф. Грабар О.

Грабар О., Цигика М., Когутич А., Глухов К., Гасинець С.

11⁰⁰ - 11²⁰ – Перерва на каву

Усні доповіді

Головуючий: **Барабаш М.Ю.**

11²⁰ - 11⁴⁰ – «**The rise of 2D Indium Selenide: a novel van der Waals material for electronics and optoelectronics**» *online*

Kudrynskyi Z. R., Kovalyuk Z. D., Patanè A.

11⁴⁰ - 12⁰⁰ – «**Вплив ізовалентного заміщення на механічні властивості суперіонних кристалів (Cu_{1-x}Ag_x)₇SiS₅I та керамік на їх основі**»

Скубенич К.В., Коровська Д.М., Беспалов В.В., Біланіч В.С.

12⁰⁰ - 12²⁰ – «**Тепловий стан комірки високого тиску при кристалізації GaN**» *online*

Людвіченко О. П., Гордєєв С. О., Лещук О. О., Петруша І. А.

12²⁰ - 12⁴⁰ – «**Побудова діаграм Пурбе для системи Fe-Cr-Al**» *online*

Поліщук А.Ю., Кульментьєв О.І.

13⁰⁰ - 14⁰⁰ – Обід

Усні доповіді

Головуючий: **Беспалов С.А.**

14⁰⁰ - 14²⁰ – «**Раманівські дослідження модифікованих парами ртуті полікристалічних плівок телуру**»

Грещук О.М., Юхимчук В.О., Ясінко Т.І., Пісак Р.П., Рубіш В.М.,

Беспалов С.А., Уваров В.М., Миськів П.М., Юркін І.М.,

14²⁰ - 14⁴⁰ – «**Вплив температури на процеси формування ПРГ в аморфних плівках селену в умовах поляризаційного запису**»

Трунов М.Л., Кириленко В.К., Федорців В.В., Заяць Т.М., Дуркот М.О., Тарнай А.А.

14⁴⁰ - 15⁰⁰ – «**Rapid formation methods of arrays of randomly distributed Au and Ag nanoparticles, their morphologies and optical characteristics**»

Rubish V.M., Kurylenko V.K., Durkot M.O., Makar L.I., Tarnaj A.A.,

Trunov M.L., Yasinko T.I., Matyashov A.I., Yurkin I.M.

15⁰⁰ - 18⁰⁰ – Екскурсія

19⁰⁰ - 20⁰⁰ – Вечеря

9⁰⁰ - 19⁰⁰ – **Стендові доповіді**

Четвер, 7 жовтня 2021

8⁰⁰ - 9⁰⁰ – Сніданок

Запрошені лекції

Головуючий: **Рубіш В.М.**

9⁰⁰ - 10⁰⁰ – **«Частоти невидимості для шаруватих 0D- і 1D-структур»**,

к. ф.-м. н., доц. Коротун А.В.

10⁰⁰ - 11⁰⁰ – **«The latest technology of synthesis of materials with special properties»**,
prof. Zhiguts Yu.Yu.

11⁰⁰ – 11²⁰ – Перерва на каву

Усні доповіді

Головуючий: **Жигуц Ю.Ю.**

11²⁰ – 11⁴⁰ – **«Методика розрахунку складу екзотермічних шихт»**

Жигуц Ю.Ю., Павлюк М.М

11⁴⁰ - 12⁰⁰ – **«Високовольфрамкові карбідосталі синтезовані свс і металотермією»**
online

Жигуц Ю.Ю., Легета Я.П., Бугір М.С.

12⁰⁰ – 12²⁰ – **«Combined technology of synthesis materials with special properties»**
online

Zhiguts Yu., Lazar V., Kupec F.

12²⁰ – 12⁴⁰ – **«Influence of Si⁴⁺, Mg²⁺ additives on the structure and properties of YAG transparent ceramics»**

Vorona I., Yavetskiy R., Parkhomenko S., Doroshenko A., Kryzhanovska O., Safronova N.

13⁰⁰ - 14⁰⁰ – Обід

Усні доповіді

Головуючий: **Барабаш М.Ю.**

14⁰⁰ - 14²⁰ – **«Вплив органічних модифікаторів росту на патогенез кристалів кальцію оксалату моногідрату»** *online*

Таранець Ю.В., Припула І.М., Безкровна О.М.

14²⁰ – 14⁴⁰ – **«Influence of asymmetric donors on molecular structure-property relationships of the compound containing 4,6-bis(4-chlorophenyl)-2-phenylpyrimidine as acceptor»** *online*

Starykov H., Simokaitiene J., Grazulevicius J. V.

14⁴⁰ - 15⁰⁰ – **«Variation of the nc composition and stoichiometry in colloidal Ag_xCu_{1-x}ZnSnS₄ nanocrystals»**

Mazur N., Dzhagan V., Havryliuk Ye., Kapush O., Yukhymchuk V., Selyshchev O., Raievska O., Zahn D. R.T.

15⁰⁰ – 15²⁰ – **«Фазово-структурні трансформації шаруватих структур VO_x»** *online*

Кладько В.П., Мельник В.П., Любченко О. І., Романюк Б.М., Гудименко О.Й., Сабов Т.М., Дубіковський О.В., Максименко З.В., Косуля О.В., Єфремов О.О., Кульбачинський О.А.

15²⁰ - 16⁰⁰ – Перерва на каву та обговорення стендових доповідей

Усні доповіді

Головуючий: **Іваницький В.П.**

16⁰⁰ - 16²⁰ – **«Механізми розсіювання в кристалах халькогенідів свинцю р-типу провідності» *online***

Ворона А., Нижникевич В.

16²⁰ - 16⁴⁰ – **«Математичне моделювання поверхні солідуса чотирикомпонентної сполуки PbSnTeSe» *online***

Сідак В., Лучицький Р.

16⁴⁰ - 17⁰⁰ – **«Інтерполяційний метод прогнозування значення різних параметрів чотирикомпонентних твердих розчинів PbSnTeSe і CdHgTeSe» *online***

Войтичук О., Лучицький Р.

17⁰⁰ - 17²⁰ – **«Дослідження процесів кристалізації аморфних плівок селену нанометрової товщини SERS-методом»**

Дуркот М.О., Макар Л.І., Гат'ян М.А., Грещук О.М., Поп М.М., Юхимчук В.О., Заяць Т.М., Рубіш В.М.

17²⁰ - 17⁴⁰ – **«Електричні властивості аморфних плівок селену, модифікованих парами ртуті»**

Рубіш В.М., Макар Л.І., Кириленко В.К., Никируй Л.І., Запхляк Ж.Р., Попович Б.В., Різак Г.В., Спесивих О.О.

17⁴⁰ - 18⁰⁰ – **«Дослідження модифікованих парами ртуті плівок телуру методом X-променевої дифрактометрії»**

Пісак Р.П., Соломон А.М., Молнар М.В., Гасинець С.М., Беспалов С.А., Уваров В.М., Дуркот М.О., Ясінко Т.І., Спесивих О.О.

19⁰⁰ - 20⁰⁰ – Вечеря

9⁰⁰ - 19⁰⁰ – Стендові доповіді

П'ятниця, 8 жовтня 20218⁰⁰ - 9⁰⁰ – Сніданок**Запрошена лекція**Головуючий: **Рубіш В. М.**9⁰⁰ - 10⁰⁰ – **«Формування функціональних наноматеріалів із застосуванням темплатів»***д.т.н., с.н.с. Барабаш М.Ю.**Барабаш М.Ю., Ховавко О.І., Башинський Я.В., Колесніченко А.А., Сезоненко А.Ю., Литвин Р.В., Биба Є.Г.*10⁰⁰ - 11⁰⁰ – **«Дослідження факторів, які впливають на спектральні характеристики багат шарових оптичних покриттів при виготовленні»***д.т.н., доц. Міца О. В.**Міца О. В., Пецко В. І., Варга С. Ф., Копча-Горячкіна Г. Е., Куруца О. С., Сичов М. В., Сорока Д. С.*11⁰⁰ – 11²⁰ – Перерва**Усні доповіді**Головуючий: **Міца О. В.**11²⁰ – 11⁴⁰ – **«Дослідження динаміки зміни параметрів 17-шарового вузькосмугового фільтра при падінні світла під кутом»**
*Рябощук О. М.*11⁴⁰ - 12⁰⁰ – **«Дослідження динаміки зміни параметрів 17-шарового широкосмугового фільтра при падінні світла під кутом»**
*Шапочка А. І.*12⁰⁰ – 21²⁰ – **«Дослідження динаміки зміни параметрів 17-шарового відрізаючого фільтра при падінні світла під кутом»**
*Товтин М. М.*12²⁰ – 13⁰⁰ – **Закриття школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2021)**

Стендові доповіді

Структура і газочутливі властивості диоксиду олова з наночастинками золота
Бабіля М.І., Пилип П.П., Григоревський С.В., Могилюк І.М.

Калікс[4]аренхалконамід С-1011 зменшує виживаність клітин аденокарциноми молочної залози миші

Бавельська А.О., Бабіч Л.Г., Шликов С.Г., Єсипенко О.А., Горак І.Р., Дробот Л.Б., Костерін С.О.

Вплив пористості на акустичні властивості природніх цеолітів.

Білак Д.В., Феделеш В.І.

Fabrication of security elements holograms on the chalcogenide films surface by electron lithography

Bilanych B.V., Shylenko O.I.

Relaxation processes in chalcogenide films during their irradiated with an electron beam of a scanning electron microscope

Bilanych V.V., Shylenko O.I.

Scanning shot-noise spectroscopy of robust edge currents in topological materials

Boliasova O., Zhitlukhina E., Seidel P.

Дослідження модифікованих ртуттю аморфних плівок Se методом раманівської спектроскопії

Грещук О.М., Юхимчук В.О., Макар Л.І., Рубіш В.М., Поп М.М., Ясірко Т.І., Бендзо Ю.В., Заяць Т.М.

Optical signals registration unit for fiber optic temperature sensor.

Chychura Ig.I. Kutchak S.V. Chychura Iv.I. Oseafiana S.C.

Раманівське і ІЧ-Фур'є просторове картографування секторального розподілу легуючої домішки бору в напівпровідникових алмазах р-типу

Даниленко І.М., Ніколенко А.С., Стрельчук В.В., Стубров Ю.Ю., Івахненко С.О., Коваленко Т.В.

Застосування природного полімеру як інгібітора корозії

Даниляк М.-О. М., Максимшко Ю. Я., Зінь І.М., Корній С.А.

Nanocomposites of poly(2-aminothiazole) with graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes

Dubenska L.

Вплив домішки Cr_2O_3 на електричні властивості оксидно-олов'яних варисторів

Гапонов О.В., Швець М.С.

The structural and electronic properties of $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ heterostructures. *Ab initio* study

Glukhov K.E., Babuka T.Ya., Yankovych E.E., Vysochanskii Yu.M.

Осадження плівок нікелю з частково іонізованого потоку пари твердофазного матеріалу

Гладковський В.В., Костін Є. Г., Федорович О.А., Гладковська О.В.

Dielectric properties of 80% CuInP_2S_6 -20% CuGaP_2S_6 solid solution

Ban H., Gal D., Haysak A., Molnar A.

Thermal conductivity of complex crystals: current state of problem

Horbatenko Yu.V., Krivchikov A.I.

Hybrid nanostructures based on polyarenes doped with carbon clusters

Horbenko Yu. Yu., Olenych I. B., Aksimentyeva O. I., Starykov H. O., Konopelnyk O. I.

Діелектрична функція композиту з ахіральними одностінними вуглецевими нанотрубками

Карандась Я.В., Коротун А.В., Тітов І.М.

Композити основних металів з ієрархічними цеолітами – каталізатори процесів одержання 2-амінотіофенів за Гевальдом

Курмач М.М., Конишева К.М., Яремов П.С., Швець О.В.

Протикорозійна ефективність іонообмінних пігментів на основі нанопористого цеоліту

Хлопик О.П., Зінь І.М., Корній С.А., Головчук М.Я.

Web application for nanoparticles properties analysis

Koidan A., Rusinchuk N.

Отримання 3D-об'єктів з композиційних матеріалів на основі алюмінію методом газодинамічного наплення низького тиску.

Кондауров О.В., Бевз В.П.

Мікротвердість Ge-вмісних суперіонних кристалів зі структурою аргіродиту та кераміки на їх основі

Коровська Д.М., Драчевський А.А., Дитяткін О.Р.

Нові металокерамічні резистивні матеріали для функціональних покриттів плівкових нагрівних елементів високої ефективності

Ковбасюк Т.М., Ваврух В.І., Климків О.І.

Визначення середнього діаметру наностриженів Манган (IV) оксиду різного походження в програмному середовищі ImageJ та SciDAVi

Ковінчук І.В., Сокольський Г.В., Гаюк Н.В.

Model of a system of nanostructured plates covered by a magnetically sensitive coating

Kovtunovych V.

Ab initio simulation of electron and optical properties of layered CdPS₃ crystal in the different phases

Kharkhalis L. Yu., Kryzyna M.S., Horvat P.P., Glukhov K.E.

Розрахунок та візуалізація матриць пружних параметрів суперіонних провідників сімейства аргіродиту

Кіш С.В., Огняник І.І., Петрушка Р.Р., Феделеш В.І.

Solar panels. Application and future prospects.

Kulai V.V., Mahnovskiy M.K., Mazur T.M.

Лазерне поверхневе зміцнення металевих виробів за способом підтримання постійної температури

Лесик Д.А., Мартінез С., Джемелінський В.В., Ламікіз А.

Поверхневе деформаційно-дифузійне оброблення титанового сплаву BT22

Лаврись С.М.

Scattering of charge carriers in polycrystalline films of lead telluride.

Mazur T.M., Mazur M.-Yu.M.

Синтез та оптичні характеристики квантових точок Ag–Ga–S

Лопушанська Б.В., Погодін А. І., Лопушанський В.В.

Design and characterization of substrates for surface-enhancement Raman spectroscopy

Mazur N.V., Isaeva O.F., Hreshchuk O.M., Rubish V.M., Dzhagan V.M., Yukhymchuk V.O.

Перспективи трекерних систем для нанотехнологічних сонячних панелей

Мешко Р.О., Джуган А.І., Тудовші Б.В.

Діелектрична спектроскопія свіжесинтезованого і зістареного склоподібного селену

Мінькович В., Горват А.

Спектри пропускання відпалених нанорозмірних плівок золота з клиновидним розподілом товщини

Тарнай А.А., Кириленко В.К., Трунов М.Л., Пісак Р.П., Поп М.М., Морозов О.Ю., Лукша О.В.

Нелінійно-оптичні застосування халькогенідних кристалів

Нигматулліна О., Мельничук Т., Іванюк Д., Куршель Д.

Гібридний підхід до створення сплавів системи Ti-Zr-Nb

Оришич Д. В., Саввакін Д. Г., Стасюк О. О., Дехтяренко В. А.

Формування електропровідних композиційних металевих покриттів методом газодинамічного напилення для створення та відновлення контактних поверхонь.

Пакула Д.Л., Бевз В.П.

Plasmonic bandgap for electromagnetic waves at the border of a metal-dielectric composite and air

Pavlyshche N.I., Korotun A.V., Rubish V.M.

Electrical properties of single crystals of $Ag_{6.5}P_{0.5}Ge_{0.5}S_5I$ solid solution

Pogodin A.I., Filep M.Y., Shender I.O., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Studenyak I.P.

Удосконалення методу хіллєрта на розрахунок активностей компонентів потрійних систем

Жигуц Ю.Ю., Крайняй І.І., Почіль М.М.

Вплив міжфазної взаємодії на діелектричну функцію сферичної металевої наночастинки, вкритої шаром адсорбованих молекул

Рева В.І., Смирнова Н.А., Коротун А.В., Тітов І.М.

Structural properties of $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$ ($0 < x < 1$) chalcogenide alloys

Revutska L., Stronski A., Kavetskyu T., Shportko K., Kaban I., Jóvári P., Popovych M.

Живі лабораторії в теорії і практиці нанотехнологій для енергетики та електроніки

Рябощук М.М., Акімов Є.А.

Нелінійно-оптичні властивості монокристалу $AgGaGeSe_8 : Lu$

Рижук А., Понедельнік С., Мирончук Д., Шигорін О.

Дослідження взаємодії комплексів на основі хлорин еб з модельними мембранами

Самойлов О.М., Ящук В. М., Навозенко О. М., Лосицький М. Ю., Подуст Г. П., Гринь Д. В., Дегода В. Я., Касян, Н. О., Лисецький Л. М.

Sonochemical doping with Fe^{3+} as alternative method of activation of SnO_2 photocatalyst.

Samsonenko M., Khalameida S., Starchevskyy V., Kotynska L.

Growth and electrical studies of germanium-enriched $Ag_7Si_{0.4}Ge_{0.6}S_5I$ and $Ag_7Si_{0.2}Ge_{0.8}S_5I$ single crystals

Shender I.O., Pogodin A.I., Filep M.Y., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Suslikov L.M., Studenyak I.P.

Синтез шаруватих матеріалів за допомогою гідридного підходу порошкової металургії

Стасюк О.О., Саввакін Д.Г., Оришич Д.В

Процеси механічної релаксації в стеклах As-Se

Цісарук Є.Є., Лисаченко Я.І.

Одержання антибактеріальних плівок з природними силікатними нанотрубками

Турчин Н., Бричка С.Я.

Дослідження кубічної оптичної нелінійності у легованих сегнетоелектричних кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Тимочко Н. І., Павлишин Р. Є., Грабар О. О.

Електронна структура і оптичні властивості $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$

Вакульчак В.В., Блецкан Д.І., Студеняк І.П.

***Ab initio* розрахунки дисперсії фононів в Sn_2S_3**

Блецкан Д.І., Вакульчак В.В., Павлишин Р.Є., Черяник Д.Р.

Структурні особливості кремній-оловяних включень в оксидній матриці кремнію

Войтович В.В., Руденко Р.М., Красько М.М., Колосюк А.Г., Поварчук В.Ю.

**ЗАПРОШЕНІ ЛЕКЦІЇ
INVITED LECTURES**

Нанорозмірні системи: дослідження і розробки в національній академії наук України

Наумовець А.Г.¹, **Уваров В.М.**², Мальчевський І.А.¹, Беспалов С.А.¹

¹Президія НАН України, Київ, Україна

²Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна

Анотація. Обговорюються результати робіт, що проводяться в Національній Академії Наук України, зі створення, дослідження будови і властивостей, по використанню твердотільних поверхневих та багат шарових наноструктур, вуглецевих наноматеріалів, наночастинок, нанопорошків і консолідованих на їх основі матеріалів, наноматеріалів медико-біологічного призначення, сплавів в наноструктурному стані, нанокомпозитних матеріалів.

Ключові слова: нанотехнології, наноматеріали, фізика та хімія нанорозмірних систем, нанобіотехнології, наноматеріали медичного призначення.

Створення та дослідження нанорозмірних систем і наноматеріалів є одним із стратегічно важливих напрямків діяльності вчених НАН України. В організаційному плані, роботи з 2015 року виконуються в рамках цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій». Завдання програми згруповані в чотирьох основних розділах: фізика і методи дослідження нанорозмірних систем; хімія нанорозмірних систем; наноматеріали та технології їх отримання; нанобіотехнології та наноматеріали медичного призначення.

Тематика досліджень: розмірні і квантові ефекти в наносистемах; процеси самоорганізації; діагностика і моделювання наносистем; напівпровідникові наноматеріали і прилади електронної техніки; плівки, покриття, поверхневі явища; гетероструктури; наночастинки і порошки; нанокераміки і нанокомпозити; нанофотоніка, наноплазмоніка, сенсорика; вуглецеві наноматеріали; метали і сплави в наноструктурному стані; з'єднання елементів конструкцій; наноелектрохімія; каталіз, сорбенти; полімерні і колоїдні наносистеми, супрамолекулярні структури; біосумісні наноматеріали; нанофармакологія і нанобіобезпека.

Нижче представлені основні результати, отримані в Інститутах НАН України при виконанні проектів програми.

Фізика і методи досліджень нанорозмірних систем. Удосконалена технологія отримання пористих плівкових структур на основі сферичних діелектричних ядер з осадженими на їх поверхні квантовими точками напівпровідників A_2B_6 . Методики дозволяють у досить широких межах варіювати розміри як ядер, так і самих квантових точок, а також контрольовано змінювати ступінь покриття ядер квантовими точками. Зокрема, на кварцових підкладках отримані зразки бінарних плівок, сформованих частинками SiO_2 і гібридними композитами «ядро-оболонка» з ядрами зі сфер SiO_2 радіусом ~ 150 нм і оболонкою з квантових точок CdS діаметром ~ 4 нм. Ступінь покриття частинок діоксиду кремнію в різних зразках плівок варіювалася і могла перевищувати 50 %. Виявлено, що в таких бінарних плівках перколяційні

кластери можуть утворюватися тільки гібридними частинками, тоді як їх взаємодія з присутніми частинками SiO_2 підвищує перколяційний поріг. Виявлено існування двох перколяційних порогів для екситонів в досліджених плівках – квазідвомірного (2D) і об'ємного (3D). Перший з них спостерігається при низьких концентраціях гібридних частинок в плівках і високою (більше 50%) ступеня їх покриття квантовими точками CdS і обумовлений делокалізацією хвильових функцій екситонів у поверхневому шарі сульфїду кадмію. Підвищення концентрації таких гібридних частинок в плівках до рівня в 60% включає механізм об'ємної (3D) перколяції. Виявлені ефекти можуть бути суттєвими при введенні наночастинок в біологічні середовища. Крім того, вони можуть проявлятися в системах фотовольтаїки, де відбувається поділ електронів і дірок при поглинанні сонячного світла (М.С. Бродін - Інститут фізики, Н.А. Матвіївська - Інститут монокристалів).

Розроблено оригінальну технологію отримання плазмонних структур на основі наночастинок благородних металів з адсорбованими на їх поверхні органічними молекулами. В її основу покладено процес формування наночастинок у водних і неводних середовищах шляхом хімічного відновлення іонів металів в присутності їх прекурсорів і ряду органічних і неорганічних речовин-відновників. Електронні та оптичні властивості (частота плазмонного резонансу, спектри поглинання і емісії синтезованих систем) визначаються формою, розмірами, внутрішньою структурою та структурою поверхні частинок. Розвинені методики відкривають можливість ефективно управляти цими характеристиками і використовувати одержувані структури в наноелектроніці, нанофотоніці, медицині, а також при розробці органометалевих нанокомпозитів. Прикладом є стійкі суспензії неагрегованих кристалічних частинок золота з ГЦК решіткою у вигляді плоских нанопризм з зовнішньою трикутною, трикутно-усіченою і гексогональною огранкою. Невисокий рівень шорсткості поверхні таких нанопризм з зовнішньої трикутної, трикутно-усіченої і гексогональної огранкою. Невисокий рівень шорсткості поверхні таких наночастинок (0,8-2,0 нм) дозволяє рекомендувати їх в якості можливих маркерів при діагностиці новоутворень в живих організмах (О.А. Марченко, А.Г. Наумовець - Інститут фізики).

Розроблено фізичні принципи і методики керованого формування двовимірних наноструктур, що складаються з гібридних металевих наночастинок. Отримано періодичні наноструктури на основі ланцюжків Со-С, наноострівців золота з тетраценом, які мають унікальні електропровідні і люмінесцентні властивості. Методики дозволяють створювати планарні джерела світла з великою кількістю квазіточкових емісійних центрів, спектральний склад випромінювання яких визначається як матеріалом наночастинок, так і люмінофором (О.А. Марченко, Р.Д. Федорович - Інститут фізики).

Розроблені мікроконтактні газочутливі наносенсори з використанням квазіодномірних органічних провідників з молекулами TCNQ. В основі сенсорних властивостей таких матеріалів лежить висока анізотропія їх електропровідності, досить чутливої до малої кількості атомів газу на поверхні

органічного провідника. Досліджено транспортні властивості таких сенсорів, оптимізовані технології їх виготовлення, розроблені математичні підходи та створено програмне забезпечення системи розпізнавання компонентів газових середовищ. Розробки реалізовані в серії вискоефективних портативних пристроїв для аналізу повітря, що видихається пацієнтами, в медичній практиці. Створено також компактний переносний комплекс «газовий датчик – інтерфейсний пристрій – персональний комп'ютер» для неінвазивного виявлення канцерогенних штамів бактерії *Helicobacter pylori* (М.О. Стржемечний – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна).

Створено лабораторний комплекс для отримання і дослідження властивостей багатошарових плівкових металевих наноструктур. Призначення таких гетероструктур – середовища для запису інформації, сенсори магнітного поля, пристрої спінтроніки (спінові інжектори, вентилі, комутатори та ін.). З використанням багатошарових гетероструктур «феромагнітний метал - надпровідник - феромагнітний метал» розроблені експериментальні методики визначення спінової поляризації фермієвських електронів. У комплексі з квантовомеханічними розрахунками електронної структури компонентів гетероструктур виконаний цілеспрямований пошук сполук і сплавів зі стовідсотковою спіновою поляризацією фермієвських електронів. Недавні роботи показали, що для цього можуть бути використані феромагнітно упорядковані сплави Гейслера з кобальтом і залізом (В.М. Уваров, Ю.В. Кудрявцев – Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова).

На основі гетероструктури CdHgTe/Si розроблений прототип фотодетектора для реєстрації інфрачервоного (ІЧ) випромінювання без використання електричного зміщення і охолодження. Отримані експериментальні результати підтверджують високу оцінку здатності до виявлення такої гетероструктури на рівні $D=10^9 \text{ Вт}^{-1}\text{см}\cdot\text{Гц}^{1/2}$ (при ширині смуги частот $\Delta f=1 \text{ Гц}$). Виявлено нелінійний характер залежності вихідного сигналу фотодетектора від потужності падаючого випромінювання. Ця нелінійність надає ІЧ-фотодетектору корисні властивості, у першу чергу – можливість підсилювати слабкі та згладжувати високі рівні вхідного сигналу і завдяки цьому не засліплювати фотодетектор при високих рівнях випромінювання (Ф.Ф. Сизов – Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова).

Напівпровідникові нанодроти (НД) демонструють ряд нових фізичних ефектів і мають хороші перспективи для використання їх в наноелектроніці, нанофотоніці, сенсоріці та інших сферах застосування. Використання різних матеріалів і методик формування одиночних НД та їх масивів дозволяє цілеспрямовано керувати їх властивостями. Створені та досліджені масиви паралельних нанодротів різного перерізу, отриманих на основі планарних AlGaN/GaN гетероструктур. Останні вирошені методом епітаксії на підкладках Al_2O_3 , а самі нанодроти виготовлені за допомогою електронно-променевої літографії і аргон-іонного травлення. Досліджені електропровідність і шумові характеристики НД з різними поперечними перерізами. При низькій напрузі, тобто в лінійному режимі, встановлено, що розділення позитивних і негативних

зарядів через ефект зарядового виснаження на границях НД індукує електричні поля за межами нанопровідника. Поля великої напруженості (десятки кВ/см) поширюються на відстань порядку товщини нанопровідника. І цей ефект необхідно враховувати при створенні біо- та хемосенсорів. При високих прикладених напругах на струмові стани впливає просторовий заряд, щільність якого залежить від перерізу провідника. Ці процеси супроводжуються шумовими ефектами: при низькій напрузі рівень шумів зростає зі зменшенням перерізу НД, а в режимі просторового заряду шуми багаторазово (до чотирьох порядків) посилюються з одночасною зміною форми спектрів (А.Є. Беляєв, В.О. Кочелап – Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова).

Розвинуто методичні підходи, що удосконалюють діагностику електричних і магнітних властивостей мікро- та наноструктур за допомогою зондової мікроскопії. Розроблено оригінальні моделі і комп'ютерні алгоритми, на основі яких створено і апробовано програмне забезпечення, що враховує складні фізичні процеси в контакті нанозонд-поверхня в присутності електростатичних і магнітних полів. Програмні коди численних і аналітичних моделей реалізовані на базі Microsoft Visual Studio 3++/C#, MathWorks Matlab і Comsol Multiphysics. Адекватність моделей і достовірність результатів перевірена дослідженнями реальних напівпровідникових наноструктур GaN / AlGaN і магнітних систем на базі YFeO з вираженою доменною структурою (П.М. Литвин - Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова).

Хімія нанорозмірних систем. Створено методики отримання наночастинок заліза, кобальту, платини і паладію контрольованих розмірів в діапазоні 1-20 нм. Розроблені способи нанесення наночастинок металів на різні носії, зокрема на вуглецеві нанотрубки і волокна, оксид алюмінію. Методики забезпечують рівномірний розподіл наночастинок на поверхні носіїв без їх агрегації. Визначено умови, при яких відбувається агломерація наночастинок на різних носіях у процесі їх термічної обробки і каталітичних реакцій. На прикладі нанофазних залізовмісних каталізаторів продемонстровано вплив носія на формування активної фази високотемпературної стадії реакції водневого зсуву. Виявлено, що каталізатори з розвиненою питомою поверхнею і великим об'ємом мікропор характеризуються низькою активністю в реакції. У той же час наночастинки заліза, нанесені на вуглецеві нанотрубки, характеризуються найвищою активністю, що обумовлено їх низькою питомою поверхнею і відсутністю в них мікропор. Таким чином, зроблений узагальнюючий висновок про те, що зростання активності синтезованих каталізаторів в реакції водневого зсуву корелює зі зменшенням питомої площі поверхні носіїв і зменшенням кількості мікропор. Отримані результати вказують на можливі шляхи створення нових ефективних промислових каталізаторів високотемпературної стадії реакції водневого зсуву (П.Є. Стрижак - Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського).

Показано, що отримані механохімічним способом нанокompозити на основі поліаніліну і наноструктурованого графіту (PAni / nG) можуть служити активними компонентами електродів суперконденсаторів. Такі нанокompозити характеризуються високими значеннями питомої ємності (до 550 Ф/г), яка

значно переважає сумарну ємність вихідних компонентів. За допомогою нового механохімічного синтезу отримана серія нанорозмірних гібридних метал-органічних перовскитів ($R\text{-NH}_3\text{Hal}$), які можуть бути використані для створення фотовольтаїчних комірок і світлодіодів. Встановлено, що гібридні перовскіти типу $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{Pb}_{12}\text{Hal}$ ($\text{Hal}=\text{Cl}$, Br або I) характеризуються інтенсивною зеленою фотолюмінесценцією, в той час як для $R=\text{CH}_3$ або C_2H_5 смуги емісії знаходяться в ближній ІЧ області (В.Д. Походенко, В.Г. Кошечко - Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського).

Розроблено технології отримання нових гібридних наноконкомпозитів і наноструктур з плазмонним резонансним і екситонним поглинанням на основі рідких кристалів (РК), металів і напівпровідників у вигляді оптично прозорих стекел, колоїдних розчинів, плівок і планарних гетероструктур з РК-матрицею. РК-фази алконатів металів використані як нанореактори для синтезу, стабілізації та впорядкування напівпровідникових наночастинок сульфідів і селенідів Zn , Cd , Pb . Показано, що в ряду сполук з цими металами підвищується кристалічність монорозмірних халькогенідних наночастинок і покращуються їх флуоресцентні властивості. У РК-розплаві каприлату кадмію отримані гетерочастинки $\text{CdSe}+\text{CdS}$, $\text{Au}+\text{CdSe}$ і $\text{Ag}+\text{CdSe}$ типу «ядро-оболонка» з можливістю управління їх оптичними властивостями шляхом зміни складу РК-матриці і умов синтезу. Показано, що основну роль в екситонній флуоресценції наноконкомпозитів з гетерочастинками CdSe/CdS відіграють наночастилки селеніду кадмію ($\lambda \approx 390$ нм), а наночастилки сульфїду кадмію сприяють підсиленню флуоресценції, у тому числі і за рахунок зниження поверхневої емісії. При дослідженні ефекту теплової оптичної нелінійності в наноконкомпозитах каприлату кадмію з наночастинками CdSe спостерігається швидке самодефокусування та великі значення індексу нелінійної рефракції (10^{-4} - 10^{-5} $\text{cm}^2/\text{Вт}$). Висока оптична нелінійність і малі часи відгуку системи на збудження в поєднанні з хорошою фото- і термостійкістю відкривають можливості використання отриманих наноконкомпозитів в якості перспективних активних оптичних середовищ для створення нових пристроїв оптоелектроніки та лазерної техніки (Т.А. Мирна – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського).

Методом осадження з розчину діетиленгліколю з нітратами металів в якості вихідних реагентів синтезовано наночастилки NiFe_2O_4 в діапазоні 2-8 нм з вузьким розподілом за розмірами. Отримані наночастилки однофазні та мають структуру шпінелі. Магнітними вимірами встановлено, що вони характеризуються суперпарамагнітними властивостями в ділянці кімнатних температур, коерцитивною силою до 1 кА/м і намагніченістю насичення 10-40 А/м²кг. Вони також слабо нагріваються у зовнішньому змінному магнітному полі, проявляючи низькі значення питомих втрат енергії на рівні 0,03-1,5 Вт/г. На основі плівок з цих наночастинок створені елементи з керованою магнітним полем резонансною частотою і втратами енергії в області феромагнітного резонансу (ФМР). Характеристики таких елементів дозволяють використовувати їх в ролі фільтрів у складі НВЧ генераторів або в пристроях типу вентилів і циркуляторів з малими наведеними енергетичними втратами за

областю ФМР (А.Г. Білоус – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського).

Отримано стабільні дисперсії багатостінних вуглецевих нанотрубок і наночастинок графену у водних розчинах поверхнево-активних речовин, які можуть служити суперпластифікаторами в будівництві при виробництві бетонних і залізобетонних виробів. Введення дисперсій до складу цементного тіста і цементно-піщаної суміші помітно підвищує характеристики міцності бетонів, які пропорційно залежать від розмірів агломератів вуглецевих складових (М.Т. Картель - Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка).

Синтезовані модифіковані багаточарові вуглецеві сферичні кластери із середнім розміром наночастинок у діапазоні 5-10 нм. Встановлено, що додавання таких наночастинок до рідких спиртів, а також до моторних палив стабілізує процеси автоокислення при їх зберіганні. Введення отриманих наночастинок в етанольне пальне дозволяє збільшити ресурс роботи автомобільних паливних насосів. Моторними дослідженнями показано, що малі (0.001% мас.) добавки в бензин синтезованих наночастинок підвищують к.к.д. і потужність двигуна та зменшують питомі ефективні витрати пального. При цьому також зменшуються у 2-3 рази викиди СО і кількість незгорілих вуглеводів (Е.В. Полункін – Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії).

Досліджено вплив на біологічну активність штучного ґрунту розроблених наноконкомпозитів на основі мулового біогелю і акрилового гідрогелю з іммобілізованими біоелементами. В інструментальних вимірах оцінювалася ферментативна активність уреазы при розщепленні карбаміду, проводилися вимірювання мікробіологічної активності і здійснювався ваговий контроль врожайності рослин. Виявлено, що добавки біогелевих наноконкомпозитів у збіднені ґрунти підвищують на 20 % ферментативну активність і у 10 разів мікробіологічну активність ґрунтів, доводячи їх до рівня чорнозему (З.Р. Ульберг - Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренко).

Наноматеріали та технології їх отримання. Отримані високоентропійні наноструктуровані покриття на основі твердого розчину з ГЦК-решіткою, для яких характерні високі значення твердості і модуля пружності на рівні 15-19 ГПа і 170-190 Гпа, відповідно. Ці значення набагато вищі, ніж у високоентропійних наноструктурованих покриттів на базі твердих розчинів з ОЦК-решітками, для яких твердість не перевищує 10 ГПа. Розроблено новий метод напилення покриттів у плазмі вакуумно-дугового розряду і з його допомогою вперше отримані карбідні високоентропійне покриття на основі сплаву TiZrHfVNbTa. Виявлено, що твердість карбідних покриттів при оптимальних режимах напилення знаходилась в межах 42-48 ГПа, а модуль пружності – у межах 350-400 МПа (С.О. Фірстов – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича).

Досліджені закономірності структурно-фазових перетворень в наночарових фольгах (НФ) на основі систем Ni/Al+Cu та Ni+Ni/Al+Ni при їх нагріванні у контакті з жароміцними сплавами при різних термомодеформаційних циклах дифузійного зварювання у вакуумі. Показано, що неоднорідна структура НФ перешкоджає виникненню крихких інтерметалевих сполук у зоні з'єднання

елементів конструкцій, а невисокі температури переходу фольг у надпластичний стан сприяють зниженню температур зварювання. Сукупність цих факторів створює можливість отримання бездефектних з'єднань різнорідних матеріалів при їх зварюванні тиском (С.І. Кучук-Яценко – Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона).

Отримано композити на основі сітчастих поліуретанів з введеними в них багатостінними вуглецевими нанотрубками і/або наночастинками Fe_3O_4 . Досліджена здатність таких матеріалів до екранування електромагнітного випромінювання. Одночасне введення в полімер вуглецевих нанотрбок і наночастинок магнетиту у кількості 10 масових відсотків послаблює пропускання електромагнітного випромінювання у 5000 разів. Виявлено також, що додавання нанотрбок збільшує коефіцієнти відбивання і поглинання випромінювання за рахунок підвищення електропровідності матеріалу. Таким чином, ці композити перспективні для створення на їх основі полімерних матеріалів, що екранують різні пристрої і живі організми від електромагнітного випромінювання (В.В. Клепко - Інститут хімії високомолекулярних сполук).

Створена дослідно-промислова установка з обертовою трубчастою піччю для синтезу нанопорошків з продуктивністю до 20 т. у рік. На її базі розроблено технологію отримання нанопорошків (15-30 нм) $BaTiO_3$ з титаніл-оксалату барію і пероксотитанату барію для виготовлення багатошарових керамічних конденсаторів нового покоління типу X7R, X8R (А.В. Рагуля – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича).

Розроблено методи отримання масивних, наноструктурованих, аморфних сплавів алюмінію з перехідними 3d- і 4f-елементами. В їх основу покладено двостадійний процес. На першому етапі за рахунок пінінгування розплавів на масивному мідному диску, що обертається, отримується аморфна стрічка, в якій присутні нанометрові кластерні утворення. На другому етапі створений з неї масив багаторазово «проганяють» через установку гвинтової екструзії, створюючи тим самим добре сформований об'ємний сплав. Він багато в чому успадковує властивості аморфної наноструктурованої стрічки, і в першу чергу – її високі міцнісні, корозійні та магнітні властивості (В.К. Носенко – Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова).

Створено обладнання та розроблені способи отримання великогабаритних багатошарових метало-наноккомпозитів. Тут на початковому етапі створюються вихідні шаруваті пари декількох типів – наприклад, мідь-сталь, аустенітна сталь – перлітна сталь, алюміній-титан, мідь-титан, алюміній-свинець, сталь-титан-вольфрам. У подальшому, кожна з них піддається багаторазовій циклічній обробці: гаряча вакуумна і холодна атмосферна прокатка, термічна обробка, формування вихідного пакету. На «виході» процесу одержується структура з нанометровими шарами, придатна для використання в якості радіаційно-захисних конструкцій в атомній енергетиці, авіаційній і космічній техніці (В.А. Білоус - Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»).

Комбінацією екструзії, відпалу і волочіння зразків грубозернистого (~10 мкм) цирконію отриманий цирконій із середнім розміром зерен в 200 нм.

Такий наноструктурований цирконій в інтервалі температур 4,2-300 К має у 2,5-3 рази більшу межу текучості, ніж у вихідних зразків цирконію. Це дозволяє використовувати його в якості конструкційного матеріалу криогенної, авіаційної та космічної техніки. При гелієвих і азотних температурах зареєстрований ефект зростання інтенсивності утворення двійників при зменшенні розмірів зерен, що може бути покладено в основу методик деформаційного зміцнення наноструктурованого цирконію при низьких температурах (В.А. Москаленко – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна).

В умовах спікання при високих тисках і температурі синтезовані наноккомпозити алмаз-карбід вольфраму. Показано, що у процесі спікання в проміжках між алмазними наночастинками утворюються наночастинки карбїду вольфраму, хімічно пов'язані з алмазними. У всьому об'ємі композиту формується структура, в якій зерна карбїду вольфраму та алмазу розміщені регулярно і є досить однорідними за розмірами. У наноккомпозиті поєднуються висока твердість (25 ГПа) і тріщиностійкість ($6.6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$), що дозволяє використовувати його у виробництві дешевих інструментів для мікроточіння (О.О. Бочечка – Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля).

З використанням нанодвійникової міді і наноккомпозиту Al-(Fe, Cr) на поверхні титанових лопаток газотурбінних двигунів створені тверді, двошарові наноструктуровані високодемпферуючі покриття, механічно стійкі при циклічних навантаженнях. Демпфуюча здатність титанових лопаток з такими покриттями підвищується у 3-5 разів. Інструментальними дослідженнями встановлено, що підвищена дисипація механічної енергії наноструктурованими матеріалами обумовлена, в основному, процесами на межах зерен (А.І. Устинов – Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона).

Розроблено спосіб отримання наноструктурованого композиту $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$ з рівномірно розподіленими у мідній матриці наночастинками заліза. Твердість таких композитів у 1,5-2,0 рази вища, ніж у зразків з грубодисперсною мікроструктурою. Магнітоопір їх також більший, ніж у зразків з порошків, що виготовляються високоенергетичним розмелюванням суміші металевих порошків. Композити можуть бути використані в технологіях створення нових функціональних матеріалів (В.В. Скороход – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича).

Нанобіотехнології і наноматеріали медичного призначення.

Синтезовані каліксарени, які є перспективними молекулярними платформами для створення ліків нового покоління – антитромботичних препаратів і засобів лікування патологій, пов'язаних з порушеннями іонного гомеостазу: гіпертензії, діабету, ішемії, гіпоксії, різноманітної природи нейропатії, слабкості дітородної функції і т.п. (С.О. Костерін, Е.В. Луговський – Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна; В.І. Кальченко - Інститут органічної хімії).

Створені установка і методики очищення плазми крові від вірусних інфекцій. В якості реагенту на присутні в плазмі крові віруси розроблений модифікований нанорозмірний магнетит з антитілами, які здійснюють функцію «ключ-замок». В якості модифікаторів магнетиту використана серія оксидів металів першої перехідної групи елементів, кремнію і алюмінію. На вхід

установки по різних каналах надходять плазма крові – «здорова» та інфікована вірусами, а також сам комплекс-реагент. У подальшому, суміш комплекс-віруси, яка прореагувала, виловлюється стінками колони з вбудованими в неї постійними магнітами. На вихід установки надходить «здорова», очищена плазма. Виявлено, що повне очищення крові відбувається при використанні в якості реагенту комплексу «магнетит-анатаз-ключ» (П.П. Горбик – Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка).

Розроблені протипухлинний препарат на основі наночастинок золота (~20 нм) і методика фотодинамічної терапії з використанням лазерного випромінювання ($\lambda=635$ нм). Виявлено, що у 50% піддослідних мишей саркома S180 зникає через два тижні після одного внутрішньовенного уколу препарату наночастинок золота з полісахаридами і подальшим опроміненням пухлини лазерним випромінюванням (В.Р. Естрела-Льопіс - Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д.Овчаренка).

Створено та впроваджено в клінічну практику пробіотик з нанорозмірними частинками золота «Окарин-Au». Основне призначення препарату – лікування хвороб на фоні дисбактеріозу кишечника (у тому числі сальмонельозу та ентероколітів): при онкологічних і туберкульозних станах; при автмінозах (особливо вітаміни В, С, К); при необхідності підвищення імунного статусу організму (З.Р. Ульберг, Т.Г. Грузіна – Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренко).

Розроблені: новий препарат з нанодисперсного кремнезему «Силікс» для використання в медицині (детоксикації організму); технологія отримання композиту нанозаліза з аскорбіновою кислотою, що володіє сильним противоанемічним ефектом (В.В. Туров – Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка; І.С. Чекман – Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця).

Створено ефективний сорбент цезію на основі лігніну, імпрегнованого каліксареном-крауном-6 (5.0%). Випробування по очищенню радіоактивної води з Чорнобильської зони показали, що її вихідна активність 630 Бк/л (100%) зменшується до рівня 359 Бк/л (56%) при очищенні тільки лігніном і знижується до значення 2 Бк/л (0,3%) при використанні сорбенту лігнін-каліксарен (В.І. Кальченко – Інститут органічної хімії).

Досліджені морфо-функціональні характеристики мезенхімальних стовбурових клітин (МСК) кісткового мозку щурів під дією наночастинок (НЧ-15 нм) золота. Встановлено, що додавання НЧ золота в концентрації водного розчину до 1,5 мкг/мл не призводять до зміни МСК кісткового мозку, тоді як при концентраціях наночастинок, що перевищують значення 3 мкг/мл, виявлено токсичний вплив на клітини, що проявляється в зниженні їх проліферативної активності та активації процесів апоптозу. Проведені дослідження розширюють існуючі уявлення про вплив НЧ золота на стовбурові клітини, а отримані дані можуть служити основою для використання НЧ золота в практиці відповідних клінік (А.М. Гольцев – Інститут проблем кріобіології і кріомедицини).

Мультифероїки фосфорвмісних халькогенідів металів для надщільних та надшвидких систем обробки інформації

Височанський Ю., Глухов К., Гриць В., Когутич А., Кундря М., Любачко В., Медулич М., Шипош Ю., Євич Р.

*Інститут фізики і хімії твердого тіла, Ужгородський національний університет,
Ужгород, Україна*

Для ущільнення енергонезалежного запису інформації широко досліджуються можливості використання сегнетоелектриків та мультифероїків, що при певних умовах володіють спонтанною поляризацією та спонтанною намагніченістю. На тепер для шаруватих кристалів сегнетоелектриків CuInP_2S_6 та $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ досягнуті нанометричні розміри доменів з контрольованою орієнтацією вектора спонтанної поляризації, що відкриває перспективи розвитку нових технологій для обробки даних [1,2]. Окрім розмірного фактору важливою проблемою є підвищення швидкості механізмів запису інформації. Увага зосереджується на використанні світлових імпульсів фемтосекундної тривалості для збудження кристалічних структур з метою швидкої переполяризації доменів у сегнетоелектричній фазі. Наявні імпульсні фемтосекундні лазери в поєднанні з методами фемтосекундної дифракції рентгенівських променів сприяють дослідженням динаміки ґратки кристалів при суттєвих відхиленнях кристалічної структури від рівноважного стану. Вивчення ангармонічної динаміки вказує на можливість реалізації надшвидкого перемикавання сегнетоелектричних доменів надкороткими лазерними імпульсами, що створюють високі напруженості електричного поля, близькі до міжатомних полів в кристалічних структурах. При цьому, завдяки короткій тривалості імпульсів, кристали не розігріваються, що запобігає їхньому руйнуванню. Раніше підтверджена [3,4] перспективність дослідження нерівноважних фемтосекундних процесів в сегнетоелектриках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ з оптимізованими властивостями для розробки нових надшвидких методів обробки даних.

В рамках наближення функціоналу електронної густини встановлено, що профіль локального потенціалу для флуктуацій спонтанної поляризації в сегнетоелектриках типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є трохямним і визначається вторинним ефектом Яна-Теллера [5,6]. Вивчена перебудова хімічних зв'язків в кристалах при виникненні спонтанної поляризації, отримані відомості про особливості ангармонізму динаміки ґратки, електрон-фононну взаємодію, ефекти електронних кореляцій, що визначають структурні стани кристалів в залежності від температури, тиску та хімічного складу. Встановлений зв'язок фононного ангармонізму (зокрема теплопровідності) і характеру структурних фазових переходів. Досліджені оптичні, напівпровідникові та сегнетоелектричні характеристики кристалів в залежності від нестехіометрії структури. Вивчено вплив гідростатичного та одновісного тисків на сегнетоелектричне впорядкування в трохмірних кристалічних ґратках типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та в

шаруватих кристалічних структурах типу SnP_2S_6 чи CuInP_2S_6 . Встановлені умови реалізації переходів напівпровідник – метал та існування стану полярного металу.

1. A. Dziaugys, K. Kelley, J.A. Brehm, L. Tao, A. Puretzky, T. Feng, A. O'Hara, S. Neumayer, M. Chyashvichyus, E.A. Eliseev, Ju. Banys, Y. Vysochanskii, F. Ye, B.C. Chakoumakos, M.A. Susner, M.A. McGuire, S.V. Kalinin, P. Ganesh, N. Balke, Sokrates T. Pantelides, A.N. Morozovska, P. Maksymovych. *Nature Communications*, 2020, v. 11, p. 3623-1 - 3623-7.
2. A. Belianinov, Q. He, A. Dziaugys, P. Maksymovych, E. Eliseev, A. Borisevich, A. Morozovska, J. Banys, Y. Vysochanskii, S. V. Kalinin. *Nano Lett.*, 2015, v. 15(6), p. 3808 - 3814.
3. S. Grubel, J. A. Johnson, P. Beaud, C. Dornes, A. Ferrer, V. Haborets, L. Huber, T. Huber, A. Kohutych, T. Kubacka, M. Kubli, S. O. Mariager, J. Rittmann, J. I. Saari, Y. Vysochanskii, G. Ingold, S. L. Johnson. *arXiv:1602.05435 [cond-mat.mtrl-sci]*, 2016.
4. M. Kubli, M. Savoini, E. Abreu, B. Burganov, G. Lantz, L. Huber, M.J. Neugebauer, L. Boie, V. Esposito, E.M. Bothschafter, S. Parchenko, S. Grubel, M. Porer, J. Rittmann, P. Beaud, U. Staub, M. Yabashi, Y. Tanaka, T. Katayama, T. Togashi, A.A. Kohutych, Y.M. Vysochanskii, S.L. Johnson. *Appl. Sci.*, 2019, v. 9, p. 525-1 - 525-11.
5. K.Z. Rushchanskii, Yu.M. Vysochanskii, D. Strauch. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, v. 99, p. 207601-1 - 207601-4.
6. K. Glukhov, K. Fedyo, J. Banys, Yu. Vysochanskii. *Int. J. Mol. Sci.*, 2012, v. 13, p. 14356 - 14384.

Наноструктура в ієрархії неоднорідностей аморфних речовин.

Іваницький В.П.

*Ужгородський національний університет, інженерно-технічний факультет
ivanvpr7@gmail.com*

Сучасні дослідження структури аморфного стану різних матеріалів лежать у різних площинах їхньої структурної ієрархії, до яких відносяться такі основні масштабні рівні: ближній порядок, проміжний порядок; мезоскопічне упорядкування; наноструктура; мікроструктура. На кожному з цих структурних рівнів інтенсивно проявляються різноманітні елементи стохастичної неоднорідності, котрі поділяються на два якісно різні види: дискретні неоднорідності атомної сітки та неоднорідності аморфної матриці як неперервного континууму.

З електронномікроскопічних досліджень випливає, що більшість аморфних матеріалів у тій або іншій мірі містять просторову флуктуацію контрасту. При аналізі наноструктури як критерій ступеня її неоднорідності доцільно використовувати величину середнього контрасту на мікрознімках між локальними ділянками з максимальною та мінімальною інтенсивністю „почорніння”. При цьому більш „темні” області зображень являють собою окремі утворення-зерна округлої форми із середніми розмірами 20 – 50 нм, оточені більш „світлими” ділянками-каналами зі середньою шириною 3 – 15 нм. Враховуючи просторовий масштаб даних структурних особливостей, їх відносять до наноструктурної неоднорідності аморфних матеріалів.

Нанонеоднорідність контрасту на електронномікроскопічних зображеннях визначається переважно такими основними факторами:

- різницею товщин різних ділянок досліджуваних зразків;
- різницею атомних густин цих ділянок;
- відмінністю хімічного складу різних ділянок. Це зумовлено тим, що знімки отримують у режимі формування зображень амплітудним контрастом, у який суттєвий вклад вносять електронні амплітуди розсіювання хімічних елементів;
- відмінністю мезоскопічної структури та проміжного порядку ділянок.

Сумарна дія цих факторів визначає прояв в аморфних матеріалах наступних видів мікроструктури.

1. На рівні неперервного континууму однорідна мікроструктура масштабів від кількох нанометрів до сотень мікрометрів в аморфних речовинах реалізується рідко і проявляється лише у стеклах з хорошою здатністю до склоутворення та у плівках, отриманих при критичних технологічних умовах. На зображеннях таких об'єктів відсутні варіації як амплітудного, так і фазового контрасту.

2. У матриці переважаючої більшості аморфних речовин спостерігаються різноманітні неоднорідності різної інтенсивності. За характером прояву їх можна розділити на два якісно різні типи: фазові та структурні. За видом

неоднорідної мікроструктури аморфні матеріали можуть бути фазово однорідні, але структурно неоднорідні, структурно однорідні, але фазово неоднорідні, одночасно мати обидва типи неоднорідностей.

Зокрема, для різних за хімічним складом аморфних речовин характерними можуть бути:

- нанонеоднорідність, на зображеннях якої проявляються нанорозмірні варіації контрасту різного ступеня;
- хвилеподібна горбисто-доменна;
- субструктурна мікронеоднорідна із топологічними утвореннями різної форми мікронних розмірів;
- гетерогенна, яка містить у своєму складі розділені між собою дві або кілька неупорядкованих фаз одного і того ж хімічного складу;
- гетерогенна неоднорідна, що містить в однорідній матриці однієї аморфної фази невеликі включення іншої аморфної фази, які можуть відрізнятися від основної матриці структурою, хімічним складом або і структурою і хімічним складом одночасно;
- гетерогенна аморфно-кристалічна у виді аморфної матриці з кристалічними включеннями, хімічний склад котрих співпадає або не співпадає зі складом аморфної матриці.

Крім цього реалізуються специфічні аморфно-полікристалічні мікронеоднорідні структури, у котрих частка кристалічної фази порівняна з часткою аморфної фази або і суттєво перевищує її.

Прояв певного типу неоднорідностей мікроструктури визначається як хімічним складом речовини, так і умовами її отримання та обробки.

Для прикладу, у аморфних плівках халькогенідів в основному реалізується нанонеоднорідна структура хвилястого, зернистого або лабіринтного типів. На електронномікроскопічних зображеннях вона проявляється у вигляді більш „темних” областей, оточених більш „світлими” ділянками. Розміри та контрастність прояву нанонеоднорідностей задаються хімічним складом речовини та технологічними параметрами осадження плівок. Хвилястий тип нанонеоднорідності утворюється переважно в плівках, що формуються при дуже великих швидкостях конденсації на підкладках із температурою рідкого азоту. При цьому нанонеоднорідності структури аморфних конденсатів халькогенідів у значній мірі зумовлюються зародковим механізмом перших стадій осадження плівок і послідуєчого їх стовпчикowego росту. Нанонеоднорідності у виді зерен та стовпчиків виявляються й у товстих шарах і їх наявність є важливою загальною структурною особливістю аморфних плівок халькогенідів.

Вплив технологічних умов осадження на наноструктуру аморфних плівок проявляється в наступних закономірностях:

- із ростом температури підкладки більш чіткою стає зерниста та лабіринтна нанонеоднорідність, тоді як хвиляста при цьому зникає;
- підвищення швидкості конденсації при використанні методів лазерного напилення зменшує нанонеоднорідність аж до переходу до повністю нанооднорідних плівок;

- на величину нанонеоднорідності сильно впливають мас-спектрометричний склад та енергетичний стан парової фази.

При цьому слід вказати, що відмічені вище закономірності, як правило, проявляються як тенденції, а не як чіткі правила, оскільки наноструктура формується при одночасній дії багатьох конкуруючих технологічних факторів і часто має стохастичний характер.

Загальною тенденцією формування структури аморфних речовин є утворення нанонеоднорідної матриці. Її особливості в багатьох деталях нагадують поведінку систем, які самоорганізуються на наномасштабному рівні внаслідок активізації зворотних зв'язків, обумовлених змінами сил міжатомної взаємодії в локальних ділянках матеріалу. За характером прояву нанонеоднорідної будови аморфні речовини часто також подібні фрактальним і кластерним структурам. Зміною технологічних параметрів отримання можна створити умови для керування в широких межах ступінню прояву таких структур аж до повного їх зникнення. Але в багатьох випадках реалізація того або іншого типу нанонеоднорідності в аморфних матеріалах може проявлятися як слабо контрольований стохастичний процес.

Для тонких аморфних конденсатів характер і величина нанонеоднорідності суттєво залежить від технологічних умов отримання. Як правило, збільшення температури випаровування матеріалу збільшує ступінь нанонеоднорідності. При одному і тому ж значенні температури випаровування ступінь нанонеоднорідності плівок може як збільшуватися, так і зменшуватися зі зміною хімічного складу. Така поведінка, як правило, корелює з концентраційним ходом ступеню перегріву пари відносно температур ліквідусу фазової діаграми відповідної системи. Тому одним із головних чинників, які визначають утворення неоднорідної наноструктури аморфних плівок при інших рівних умовах, можна вважати рухливість частинок пари, які конденсуються на підкладці. При цьому дана рухливість змінюється при зміні ступеню перегріву пари. Однак тут проявляється і помітна конкуруюча дія інших технологічних чинників, які визначають процеси росту плівки на підкладці: більш складний вплив температури випаровування на склад і енергетичну активацію частинок пари, підвищення імовірності реакцій асоціації багатоатомних комплексів на підкладці з більш простих частинок пари, тощо.

Слід відзначити, що подібна нанонеоднорідна структура спостерігається і у кристалічних конденсатах різних речовин. Як показують численні експериментальні дослідження, особливості нанонеоднорідності аморфних і кристалічних плівок досить схожі: стовпці або зерна, як правило, мають однакові розміри і орієнтацію на всій плівці; на процеси їх утворення суттєво впливають технологічні умови одержання конденсатів; формуванню більш однорідної структури сприяють збільшення кінетичної енергії частинок пари, зменшення тиску залишкових газів підковпачного об'єму та наближення напрямку поступлення парового потоку на підкладку до перпендикулярного площині підкладки. Відмічені тенденції вкладаються в загальну закономірність – процесу утворення стовпців та зерен сприяють ті технологічні фактори, які

зменшують рухливість адсорбованих частинок на підкладці і збільшують можливості проникнення домішок залишкових газів у матрицю конденсату.

При аналізі результатів експериментальних досліджень нанонеоднорідності плівок особливу увагу слід звертати на енергію частинок, які конденсуються. При дискретному методі температура випаровування суттєво вища, ніж при простому термічному осадженні. Відповідно, більшою є і енергія частинок, які потрапляють на підкладку. Цей фактор зумовлює підвищення рухливості адсорбованих частинок на підкладці і сприяє формуванню більш однорідної наноструктури. У результаті при термічному випаровуванні реалізується суттєво зерниста наноструктура, тоді як плівки, отримані дискретним методом, більш нанооднорідні. Ще більше роль підвищення енергетичної активності частинок пари проявляється в методах лазерного випаровування, у рамках яких утворюються конденсати з дуже малою ступінню прояву нанонеоднорідності.

Неоднозначним є вплив на ступінь нанонеоднорідності аморфних плівок лише температури їх конденсації або технологічних температур підкладки. При їх підвищенні в більшості випадків спостерігається ріст ступеня нанонеоднорідності аморфних конденсатів. Однак, в окремих аморфних речовинах проявлялася і протилежна поведінка. У той же час, у кристалічних плівках підвищення температури підкладки завжди зумовлює зменшення прояву зернистості та стовпчиковості наноструктури. Інші тенденції прояву цих властивостей в аморфних конденсатах свідчать про існування суттєвих відмінностей між процесами зростання, коалесценції та коагуляції окремих кристалічних і аморфних острівків на поверхні підкладки. Виявлення таких відмінностей є важливим завданням теоретичних і особливо експериментальних досліджень на майбутнє.

У структурі масивних халькогенідних стекол також реалізується цілий спектр різних нанонеоднорідностей, інтенсивність та характер прояву яких визначається умовами синтезу. Розглянемо їх на прикладі стекол трисульфиду миш'яку, які отримувались при різних температурах ізотермічної витримки розплаву $T_1 = 870$ К, $T_2 = 1120$ К, $T_3 = 1370$ К і швидкостях його охолодження $v_{o1} = 10^{-2}$ К/с, $v_{o2} = 1,5$ К/с, $v_{o3} = 1,5 \cdot 10^2$ К/с. Відмітимо, що перша технологічна температура на ~ 300 К вища температури плавлення кристалів As_2S_3 , а третя на ~ 100 К вища температури кипіння розплаву при нормальних умовах.

На основі аналізу особливостей електронномікроскопічних знімків та електронограм зразків таких матеріалів побудована Tv -діаграма впливу умов синтезу стекол $As_{40}S_{60}$ на їх наноструктуру (рис.1), яка містить п'ять областей: А – стекла із практично нанооднорідною структурою, в матриці яких наявні ефекти слабого фазового розділення; В – стекла із практично нанооднорідною однофазною матрицею; С – стекла із нанонеоднорідною зернистою однофазною матрицею; D – стекла із нанонеоднорідною двофазною аморфною матрицею; Е – стекла із нанонеоднорідною двофазною аморфно-кристалічною матрицею.

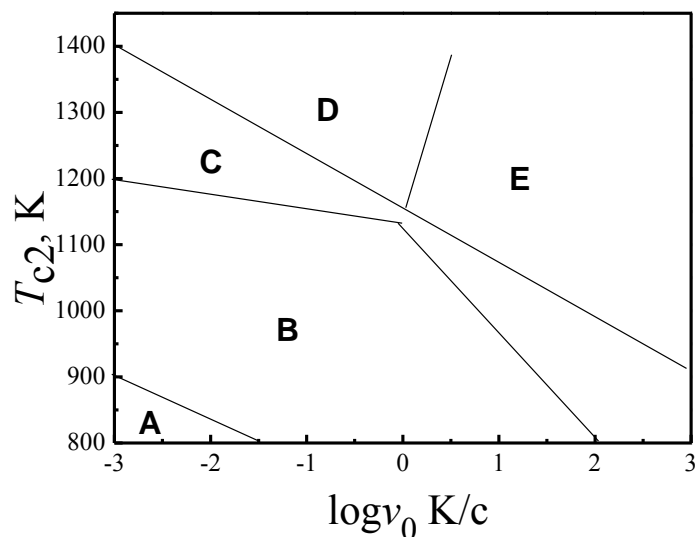


Рисунок 1 - Температурно-швидкісна діаграма впливу умов синтезу скла $As_{40}S_{60}$ на його наноструктуру

При низьких температурах розплаву формуються стекла з практично однорідною матрицею, у котрій проявляється слабка нанонеоднорідність із середніми розмірами зерен 15 – 20 нм. При низьких швидкостях охолодження в матриці утворюються також більш темні за контрастом включення середнім розміром 20 – 40 нм. Враховуючи, що електронोगрами таких стекел не вказують на присутність кристалічних фаз, дані включення являють собою локальні області фазового розділення, швидше всього збагачені миш'яком відносно до хімічного складу основної матриці. При збільшенні швидкості охолодження розплаву фазове розділення матриці вже не проходить, а ступінь нанонеоднорідності таких стекел залишається практично незмінним на рівні величин контрасту біля 0,1.

При підвищенні температури розплаву закономірності утворення нанонеоднорідної структури стекел трохи змінюються. По-перше, в таких зразках вже не спостерігаються процеси фазового розділення навіть при найменших швидкостях охолодження. По-друге, при малих v_0 розплаву ступінь нанонеоднорідності стекел значно менша ($K = 0,02 - 0,04$), у порівнянні із стеклами, отриманими охолодженням від менших температур. По-третє, в отриманих при високих швидкостях охолодження стеклах розміри нанозерен зменшуються в кілька разів і вже складають 3 – 5 нм. Ці закономірності зумовлюються як характером зміни структури розплаву трисульфиду миш'яку при варіації його температури, так і відмінностями процесів самоорганізації матриці скла при різних швидкостях охолодження розплаву. Зокрема, можна вважати, що при температурі 870 К розплав $As_{40}S_{60}$ хімічно більш гетерогенний, ніж при 1120 К, що сприяє його фазовому розділенню при повільному охолодженні.

Перегрів розплаву $As_{40}S_{60}$ вище температури кипіння приводить до утворення стекел із чітко вираженою гетерогенною матрицею. При різних швидкостях охолодження характер гетерогенності суттєво змінюється. При малих v_0 формуються двофазні стекла із приблизно однаковими частками обох

аморфних фаз і середніми розмірами областей фазового розділення 100 – 150 нм. Із підвищенням швидкості охолодження на два порядки ступінь гетерогенності матриці значно зменшується. В таких зразках переважає одна аморфна фаза, у котрій вкраплені ділянки іншої аморфної фази із середніми розмірами 5 – 10 нм. Ще більше підвищення v_0 веде до утворення аморфно-кристалічних зразків, про що свідчать як характер електронномікроскопічних зображень, так і електронограми даних об'єктів. Їх розшифровка вказує на виділення в аморфній матриці кристалів сірки α -модифікації ромбоєдричної сингонії. Така немонотонна поведінка наноструктури стекел може визначатися дисоціацією розплаву $As_{40}S_{60}$ при $T_3 = 1370$ К. При дуже високих швидкостях охолодження дисоційована структура заморожується і в ній кристалізуються окремі збагачені сіркою локальні області із середніми розмірами 50 – 60 нм. Частка кристалічної фази в таких зразках наближається до 10 %. При менших v_0 за часи охолодження до 1120 К (4 – 5 хвилин) ступінь дисоціації розплаву встигає зменшитись до такої міри, при якій виділення фази кристалічної сірки стає неможливим. У такій матриці встигає пройти лише незначне фазове розділення із збереженням аморфності структури. При повільному ж охолодженні фазове розділення досягає значних величин. Відмітимо, що різні за характером гетерогенності стекла мають якісно однакову зернисту наноструктуру своєї матриці. Особливості змін структури стекел, отриманих із розплавів з різною температурою, підтверджувалися і вивченням реплік, нанесених на їх протравлену поверхню.

Загальновідомо, що приповерхневі області стекел формуються в інших технологічних умовах і з більшими швидкостями охолодження, ніж їх об'єм, що може проявлятися у відмінностях неоднорідностей структури таких різних ділянок одного і того ж зразка. Дані ефекти також чітко проявляються при дослідженні стекел трисульфїду миш'яку.

Поверхня скла $As_{40}S_{60}$, отриманого із розплаву з температурою 870 К і при швидкості його охолодження $\sim 10^{-2}$ К/с, сильно закристалізована. На ній спостерігаються двомірні кристали, розміщені вздовж поверхні зразка. Подібні структурні утворення, але з меншим розміром, виявляються і у приповерхневій області. Незакристалізована частина поверхні утворена нанонеоднорідною аморфною матрицею, як і об'єм зразка. Для з'ясування товщини закристалізованої області були отримані відколки в перпендикулярній до поверхні площині. Їхні дослідження показують, що товщина сильно закристалізованого шару складає біля 250 нм. При цьому ступінь кристалічності поверхні складає 70%. Відразу за таким шаром починається смуга мікрокристалічних включень, частка яких різко зменшується по мірі просування в об'єм. Товщина цієї смуги не перевищує 2 – 3 мкм. У більш глибоких областях поверхні матриця скла нанонеоднорідна із окремими невеличкими включеннями, частка яких не перевищує 1 %. При цьому самі включення за характером їх контрасту і виду електронограм вже не можна віднести до кристалів.

Підвищення швидкості охолодження розплаву до $1,5 \cdot 10^2$ К/с приводить до утворення скла з нанонеоднорідною зернистою структурою поверхні,

подібною до об'єму. Однак, нанонеоднорідність поверхні має більш виражений характер. Нанозерна в ній чітко виділяються в аморфній матриці і за характером їх контрасту дану структуру можна вважати близькою до нанокристалічної.

Поверхневі області скла $As_{40}S_{60}$, отриманого при температурі 1120 К і швидкості охолодження розплаву 1,5 К/с та при температурі 1370 К і швидкості 10^{-2} К/с, мають наноструктуру, подібну об'єму зразка.

Крім цього, на електронномікроскопічних зображеннях поверхневих областей стекол трисульфиду миш'яку часто спостерігаються і різноманітні включення, розміщені, як правило, невеликими групами. Подібні картини у відколках, отриманих з об'єму зразків, виявляються дуже рідко. Сферичне розміщення включень у групах дозволяє припустити, що це є або забруднення, або певні особливі елементи структури розплаву. Захоплені силами поверхневого натягу в бульбашки пари, вони виносяться на поверхню, де застигають при закалці.

1. Physics and application of disordered materials / Ed. by M.Popescu. – Bucharest: JNOE publishing house, 2002. – 390 p.
2. Bakai A.S. Heterophase fluctuation in glass-forming liquids and random field Ising model // Cond. Mat. Phys. – 2020. – V.3. – P.675 – 681.
3. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Лысов В.И. Кластерные и нанокластерные материалы. – Киев: Академперіодика, 2007. – 539с.
4. Ivanitsky V.P., Dalekorej A.V., Kovtunenکو V.S., Stoika M.V. Modelling the Initial Stages of Condensation of As-S Atomic Clusters // Journal of nano- and electronic physics - 2018. - V. 10, № 3. – P.03012-1 - 03012-9.

Features of thin film materials for thermoelectricity on the case of PbCdTe ternary system

Nykyruy L.¹, Naydych B.¹, Chernikova O.², Yavorsky R.¹, Tsymbalyuk T.¹, Yavorsky Y.¹

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine
Kryvyi Rih National University, Kryvyi Rih, Ukraine

1. Introduction

IV-VI semiconductor films are promising materials for detectors and sources of the IR range of the optical spectrum and thermoelectric devices [1]. The main factor that determines the performance of the devices structures is the defect subsystem of the crystal structure of the base material, which in turn is determined by the technological factors of the growing process. Among the IV-VI materials, special attention is paid to narrow-band materials (~ 0.2 eV) PbTe, SnTe [2,3] and solid solutions on their base.

The study of the structure of solid solutions depending on the technology modes is important for understanding the mechanisms of formation of interfaces, dislocations or other disorders of the structure. It is the strategy of the form of interfaces that leads to increased phonon scattering and reduced thermal conductivity, which allows to create materials with high thermoelectric characteristics. For these reasons, it is important to study in detail the microstructure of the solid solution, in particular, the analysis of the formed defects, interfaces, nanoscale inclusions, the study of patterns associated with the periodicity of such defects and inclusions. The most accurate method for such needs is the use of transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) [4].

The study of a solid solution of the PbCdTe type is relevant for a variety of reasons [5]. Cd has limited solubility in the basic compound PbTe [6,7]. This provides a certain range of values of the charge carriers concentration. In addition, the base material PbTe is characterized by high values of the dielectric constant (~ 400), which reduces the contribution of the scattering of carriers on the impurity ions and reduces the effective mass of the main charge carriers. It is possibility to smoothly adjust the width of the band gap by changing the composition of the solid solution. Therefore, the selection of the optimal composition allows to obtain material in which the contribution of non-basic charge carriers to the total electrical conductivity will be minimized, which will ensure its high values.

The effect of changing of composition of the solid solution is differentiated depending on the influence of the formed nanostructures. Thus, it is possible to determine the role of nanoscale defects in lattice thermal conductivity mechanisms for extruded samples. Accordingly, the understanding of the correlation between the elements of the microstructure and the associated scattering of phonons extends to the nanostructured defects of the system under study [8,9].

For film compounds, additional effects related to the choice of substrate material or deposition processes can be applied by varying the thickness of the material and the deposition rate. In particular, after prolonged thermal exposure,

which is characteristic of thermoelectric devices, the nature of the substrate material should be taken into account, as it has a coefficient of thermal expansion different from the base material. For example, in [10] proposes to reduce the effect of such "film-substrate" heterogeneity through the use of an epitaxial buffer layer (eg, ZnTe, CdTe), which acts as an intermediate between the lattice deposited base material and the substrate.

The nature of atomic defects in thin-film material is insufficiently studied. Problems related to the study of defects in thin films of Lead and Cadmium Tellurides, as well as the development of physical principles for controlling the type and concentration of point defects are relevant. The homogeneity range of Cadmium Telluride is completely on the chalcogen side. Excess tellurium causes p-type conductivity. Thus, when growing a CdTe film, defects of predominantly acceptor type are formed.

Such analysis indicates promising ways to create economically competitive and highly efficient material, the technology of which is shown in this paper: the creation of thin-film systems based on solid solutions with simultaneous substitution in cationic sublattices with the possibility of dimensional effects.

2. Experiment

Chemical analysis of the $Pb_{0.9}Cd_{0.1}Te:Pb$ (3 at.%) film was performed using X-ray fluorescence spectra. Identification of chemical elements was carried out by the energies at which the main peaks in the spectrum are observed and compared them with tabular data. No additional chemical elements were detected in the studied film. Background peaks correspond to the chemical composition of the mica substrate [8,11,12]. The mass ratio of $Pb : Cd : Te$ for the film $Pb_{0.9}Cd_{0.1}Te:Pb$ on a substrate of mica-muscovite may indicate the presence of Pb nanoinclusions (relative error ~ 3%) (Table 1).

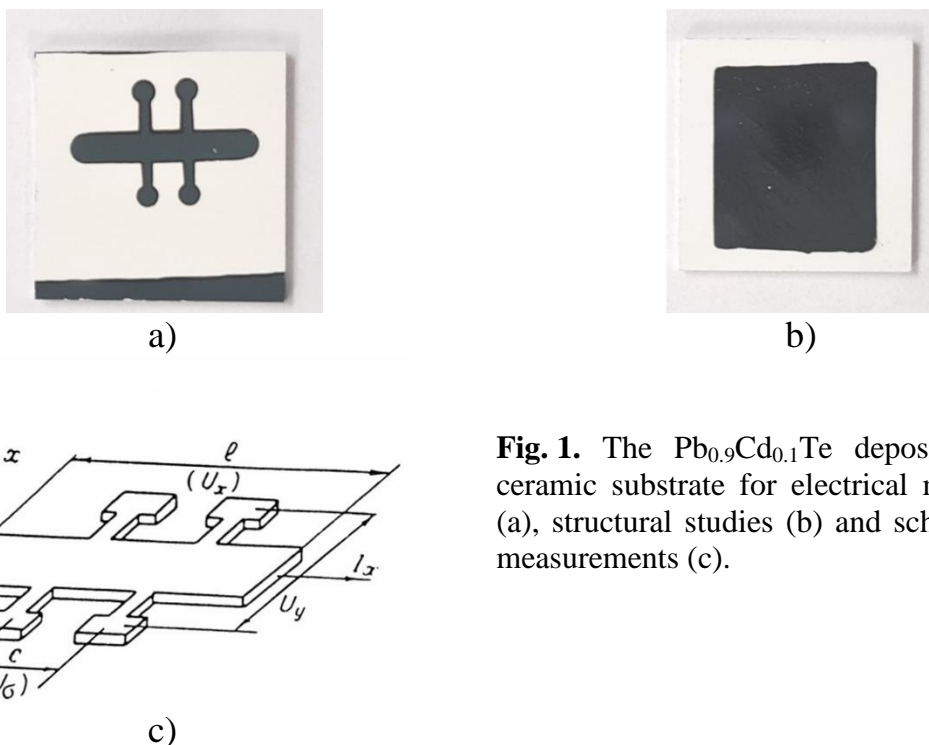


Fig. 1. The $Pb_{0.9}Cd_{0.1}Te$ deposited film on ceramic substrate for electrical measurements (a), structural studies (b) and scheme for Hall measurements (c).

Thermoelectric coefficients (Seebeck coefficient S , specific electrical conductivity σ , Hall carrier concentration p , charge carrier mobility μ) were measured in the temperature range (290-390) K by the 4-probe method in constant magnetic field. Silver was precipitated to form ohmic contacts. The current through the sample was ≈ 1 mA. The magnetic field with induction of 1.2 T is directed perpendicular to the plane of the film [3]. The measurement error did not exceed 5%.

Table 1.

Mass content of elements of the $Pb_{0.9}Cd_{0.1}Te:Pb$ (3 at.%).

Element	Mas. at. %
8O	0.578±0.115
48Cd	11.463±0.141
52Te	25.691±0.415
82Pb	62.268±0.366

The Seebeck coefficient is measured on a constructed automated installation. The set temperatures of both hot and cold water are maintained by the microcontroller using the developed thermostats. The water is heated using an electric heater. The cooling thermostat is designed on the basis of 12 V Peltier elements. The power in the heating and cooling mode is set up independently by PWM modulation using a proportional-integral-differential temperature stabilization algorithm. To minimize interference, both the heater and the Peltier elements are switched on via LC filters. The feedback is carried out using digital temperature sensors with I2C interface. The heat removed from the hot side of the Peltier elements is carried out by an air fan. Both thermostats maintain the set temperature with an accuracy of 0.1 °C.

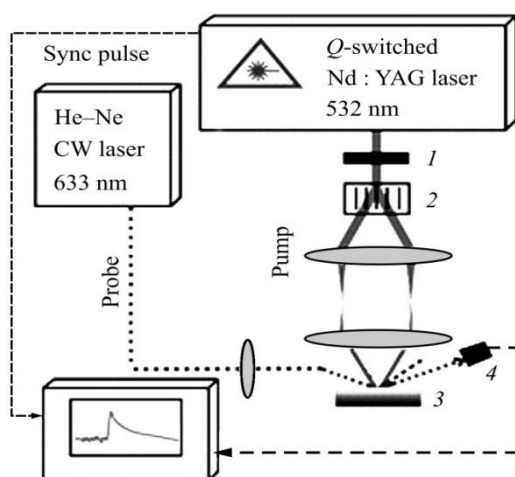


Fig. 3. Set up for measurements of thermal conductivity. 1 - attenuator, 2 - diffraction light splitter, 3 - sample, 4 - photodetector.

The layout of the experimental setup for the investigation into the thermal properties of the films is shown in Fig. 3. Investigation into heat transfer is carried out by the method of transient gratings, which suggests that the sample absorbing the light is excited by two mutually interfering beams of laser radiation [1]. The spatial-periodic effect on the sample forms a transient diffraction grating in it, which is

probed by a continuous laser. The damping kinetics of the diffraction signal is subjected to investigation.

3. Results and discussion

The main parameter that characterizes the mechanisms of electronic transport is Hall mobility. It decreases rapidly with temperature (Fig. 2,a). The temperature dependence of the carrier mobility in the coordinates of $\ln \mu$ on $\ln T$ will be straight line (Fig. 2, b). It is seen that the slope is very close to $-5/2$ for all studied compositions. This angular coefficient is most common for PbTe compounds at high concentrations and temperatures above 300K [7]. For non-degenerate statistics of current carriers, the carrier mobility (in this case - holes) due to scattering by long-wave acoustic phonons is determined by the expression

$$\mu \sim m^{-5/2} T^{-3/2} \quad (1)$$

It should be noted that the effective mass of PbTe also increases with increasing temperature according to the law of $m^{0.4}$ for holes [1] for the studied temperature range 300-400 K. This is due to the fact that with increasing temperature number of carriers also increases with high energy, and hence with a relatively large effective mass. Given the dependence of the effective mass on temperature, we arrive at an exponent of $-5/2$. That is, the dominant mechanism of the scattering of current carriers is the scattering by acoustic phonons.

Thermoelectric parameters (Seebeck coefficient, specific electrical conductivity, Hall carrier concentration, carrier mobility) of thin films of the ternary system $\text{Pb}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Te}:\text{Pb}$ (3 at.%) Such investigated provides in the region of room temperatures.

We can also note that the surface of the studied films is quite smooth (Fig. 3), however, during deposition, probably formed separate phases enriched in Pb, Cd and Te.

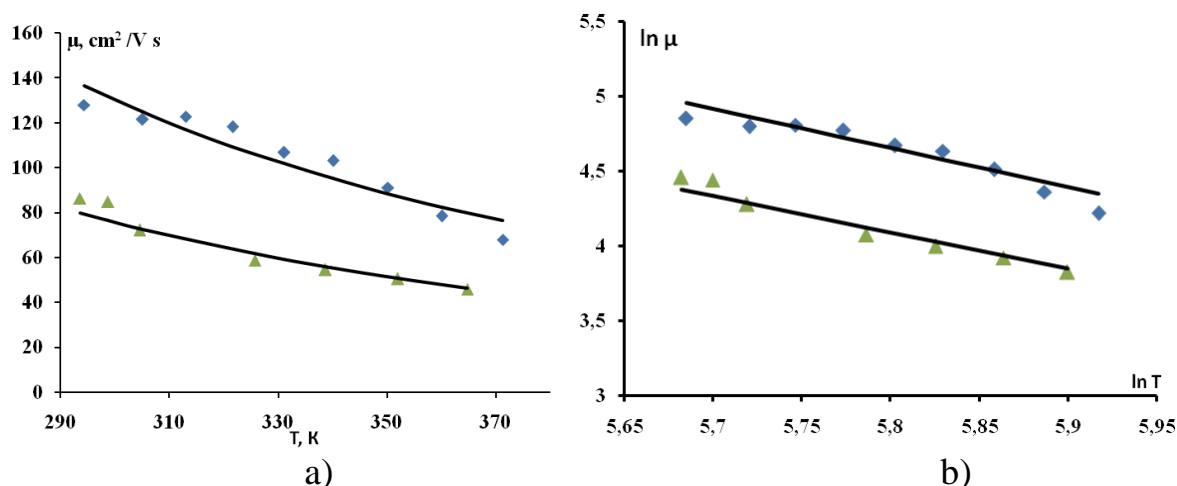
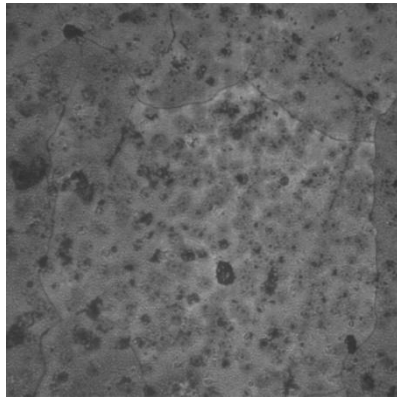


Fig. 2. The dependences of Hall mobility μ on temperature T (a) and logarithm of mobility $\ln \mu$ on $\ln T$ (b) for composition films:
 ▲ – PbTe, ◆ – PbCdTe:Pb, on fresh chips (0001) mica-muscovite. Points – experiment, lines – approximation by formula (1).

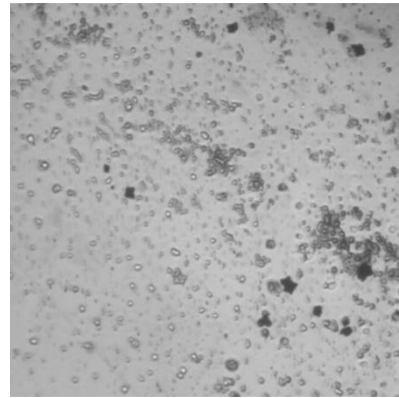
Table 2.

Parameters of the studied films of the PbCdTe system.

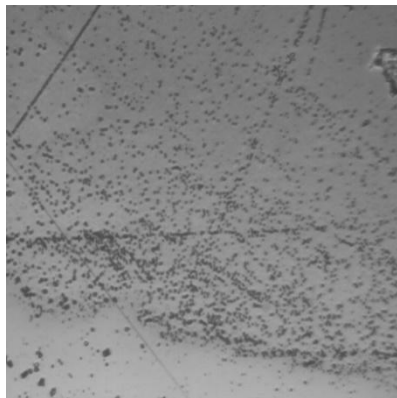
Composition	No of sample	Thickness	The average size of the inclusions on the surface
PbCdTe:Pb	4	405	1.2 μm
PbCdTe:Pb	5	340	1.1 μm



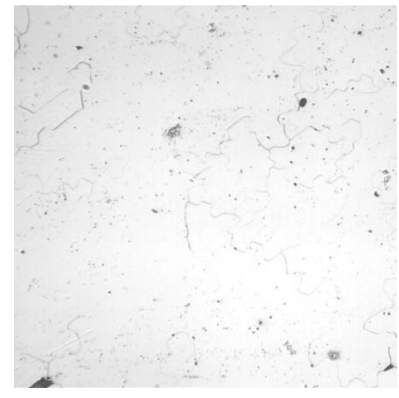
PbCdTe N4_1x 100



PbCdTe N5



PbCdTe N5_3x 400



PbCdTe N5_3 x 100

Fig. 3. The $Pb_{0.9}Cd_{0.1}Te:Pb$ (3 at.%) surface by hardmeter Nexus 402A.

3.1. Thermoelectric characteristics of thin films.

For the studied films there is shown an increasing of the thermoelectric power $S^2\sigma$ and the Seebeck coefficient S with increasing temperature (Fig. 4) for the studied compositions. Moreover, the PbCdTe:Pb films have a higher thermoelectric figure of merit at temperatures of 300–350 K due to high conductivity values compared to pure lead telluride.

Since the nature of the behavior of the curves of the Seebeck coefficient and concentration for samples of any compositions is different, and the describe of the dependences $S(T)$ will provide, assuming that the statistics of charge carriers in the film can be degenerate or nondegenerate.

For the nondegenerate case, and for the case if the concentration, effective mass and scattering parameter r do not depend on temperature, then the Seebeck coefficient S is defined as

$$S = \frac{3}{2} \frac{k_B}{e} \ln T + const, \quad \frac{3}{2} \frac{k_B}{e} = 129_{mKB} / K \quad (2)$$

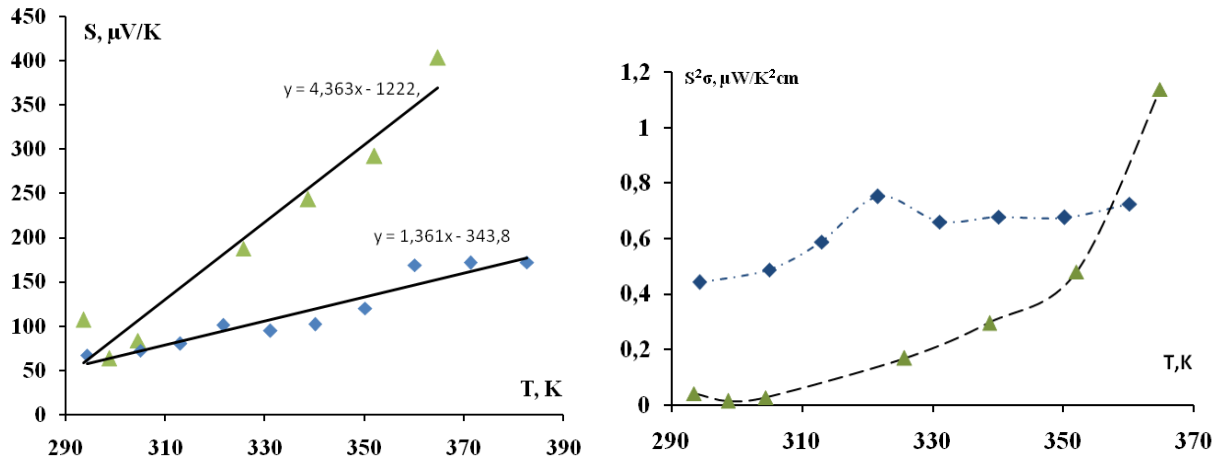


Fig. 4. The dependence of the Seebeck coefficient (a) and specific thermoelectric power $S^2\sigma$ (b) on temperature T for composition films: \blacktriangle – PbTe, \blacklozenge – PbCdTe:Pb deposited on (0001) mica-muscovite.

For degenerate statistics of charge carriers, the Seebeck coefficient increase in proportion to temperature:

$$S = \frac{2\pi^{2/3} k_B^2 m^* (r + 3/2)}{3^{5/3} e \hbar^2 p^{2/3}} \cdot T + const. \quad (3)$$

For thin films PbTe and PbCdTe: Pb deposited on fresh chips (0001) mica-muscovite the electron gas of the current carriers is degenerate, because the Seebeck coefficient increases in proportion to the temperature T .

3.2. The behavior of the effective mass of charge carriers as an energy characteristic of the material

The effective mass of carriers m^* was calculated using both a parabolic model of energy bands and measured values of the Seebeck coefficient (S) and carrier concentration (n). The Fermi energy (μ) was estimated by equation (6), choosing $\lambda = 0$ (scattering by acoustic phonons), where $F_j(\mu)$ are the Fermi integrals given by equation (5). The effective mass of the hole was determined from equation (7).

$$S = \frac{k_B}{e} \left(\frac{(2+\lambda)F_{1+\lambda}(\mu)}{F_\lambda(\mu)} - \mu \right) \quad (4)$$

where the Fermi integrals $F_j(\mu)$ are defined as

$$F_j(\mu) = \int_0^\infty \frac{\beta^j d\beta}{1 + e^{(\beta - \mu)}} \quad (5)$$

here μ is the reduced Fermi energy

$$\mu = \frac{E_F - E_V}{k_B T} \quad (6)$$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2k_B T} \left(\frac{n}{4\pi F_{1/2}(\mu)} \right)^{2/3} \quad (7)$$

For convenience, in [13] present a convenient value – weighted mobility, which approximates the exact model of Drude-Sommerfeld of the free electron:

$$\mu_w = \frac{3\hbar^3 \sigma}{8\pi e (2m_e k_0 T)^{3/2}} \left[\frac{\exp\left[\frac{|S|}{k_0/e} - 2\right]}{1 + \exp\left[-5\left(\frac{|S|}{k_0/e} - 1\right)\right]} + \frac{\frac{3}{\pi^2} \frac{|S|}{k_0/e}}{1 + \exp\left[5\left(\frac{|S|}{k_0/e} - 1\right)\right]} \right]. \quad (8)$$

The analytical expression for the weighted mobility allows to obtain its value on the basis of the measured values of the Seebeck coefficient S and the specific electrical conductivity σ .

In the free electron model, the weighted mobility is a property of the material (depending on temperature) that does not depend on doping, whereas drift mobility depends on doping due to the concentration of free charge carriers n . Usually, the weighted mobility μ_w is associated with the drift mobility μ by the ratio:

$$\mu_w = \mu \left(\frac{m^*}{m_e} \right)^{3/2}, \quad (9)$$

where m^* is the effective mass of the density of states, m_e is the mass of electron. Since the density of electronic states is proportional to $m^{*3/2}$, then, accordingly, the mobility μ_w can also be called electron mobility the weighted by the density of electronic states.

It is known that the transport of holes in PbTe and $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ is regulated by two valence bands: light holes with minima at L points of the Brillouin zone and heavy holes near points Σ of the Brillouin zone (Fig. 5) [1,7] Valence bands of light holes in PbTe and $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ are non-spherical and non-parabolic. Nonsphericity is due to the location of the minima of the zones at the point L , while nonparabolicity is due to small values of the band gap E_g and strong $\mathbf{k}\text{-p}$ interaction with the conductive band. Since the general symmetry is cubic (structure of the NaCl type), the analysis of scattering mechanisms can be limited to one spherical energy band with corresponding nonparabolicity. In the $\mathbf{k}\text{-p}$ approximation, such a two-band model is described by the law of disperse

$$E = -\frac{E_g}{2} + \left(\left(\frac{E_g}{2} \right)^2 + \frac{E_g \hbar^2 k^2}{2m^*} \right)^{1/2} \quad (10)$$

However, the calculation indicated a complete coincidence of the energy values calculated by expression (10) with the representation of the quadratic dispersion law:

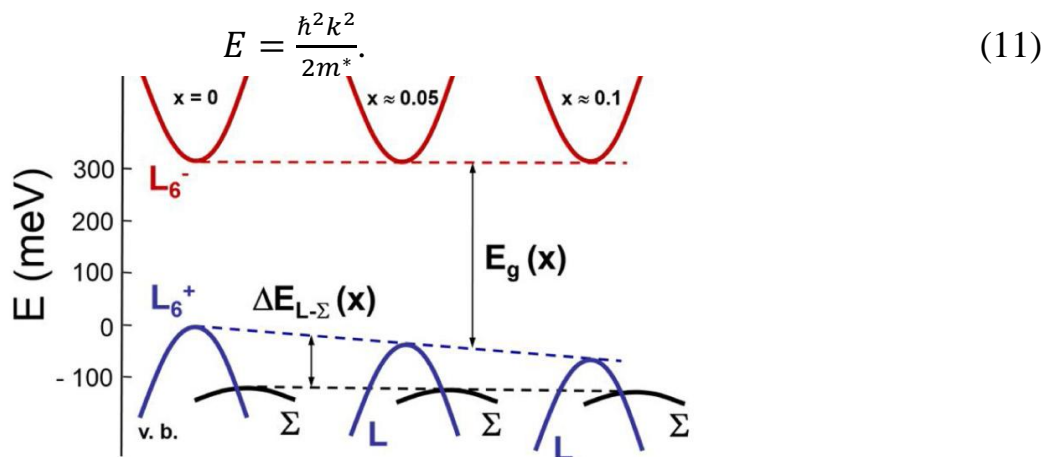


Fig. 5. Band structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ with changing of Cd component at 300 K [26].

To analyze the scattering mechanisms, it is convenient to investigate the temperature behavior of the Seebeck coefficient and carrier mobility. According to [14], the expression for the Seebeck coefficient can be written as

$$S = \pm \frac{k_0}{e} \left(\frac{\left(r + \frac{5}{2}\right) F_{r+\frac{2}{3}}(\eta)}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{r+\frac{1}{2}}(\eta)} - \eta \right)$$

$$p = 4\pi \left(\frac{2m^*k_0T}{h^2} \right)^{3/2} F_{\frac{1}{2}}(\eta)$$

where $F_n(\eta)$ is Fermi integral:

$$F_n(\eta) = \int_0^\infty \frac{\chi^n}{1+e^{\chi-\eta}} d\chi, \quad (12)$$

η is specific level of Fermi, $\eta = \frac{E_F}{k_0T}$.

Effective mass can be rewrite:

$$m^* = \frac{h^2}{2k_0T} \left(\frac{p}{4\pi F_{\frac{1}{2}}(\eta)} \right)^{2/3} \quad (13)$$

$$E_F = k_B T \ln \left(\frac{n}{N_c} \right). \quad (14)$$

Із виразів (8) і (9) легко можна отримати значення ефективної маси носіїв заряду, яка має порядок (0,16÷0,18) m_0 . Ці значення добре корелюють також із розрахованими за виразом (13).

From expressions (8) and (9) it is easy to obtain the value of the effective mass of charge carriers, which has the order of (0.16÷0.18) m_0 . These values also correlate well with those calculated by expression (13).

Conclusions

1. Thin films $Pb_{0.9}Cd_{0.1}Te:Pb$ (3 at.%) were synthesized and deposited for the first time for thermoelectric application. Temperature and time modes of the corresponding technological cycles are determined.

2. Optimized technological parameters for deposition of thin films multicomponent compounds based on $PbTe$ by PVD in order to obtain a high thermoelectric quality factor. To measure the Seebeck coefficient in thin films at a temperature of $T \sim 300$ K, an installation was developed that provides the accuracy of measuring the Seebeck coefficient at the level of 1%.

3. A complex study of transport properties (Hall coefficient R_H , Seebeck coefficient S , electrical conductivity σ , thermoelectric power factor $S^2\sigma$) in a range of room temperatures (300 - 400 K) for $PbCdTe$ films is carried out. The value of the effective mass m^*/m_0 varies from 0.18 to 0.24, which is close to the value of bulk crystalline materials $n-PbTe$. Scattering on acoustic phonons is the dominant electronic scattering mechanism for investigated films.

4. The *ab initio* calculation methods for the $Pb_{32}Te_{32}$ cluster model were used to study the process of rooting a Cadmium atom into solid solution. The most energetically advantageous for Cd atoms is substitution the Pb position with the formation of four bonds. It is shown that the surface plays a crucial role in describing the properties of the system due to the small size of the studied film structures. A cluster constraint of 64 atoms to describe the temperature dependences of specific

heat at constant pressure C_p and constant volume C_v allows reliable qualitative and quantitative results to be obtained without the need for more cumbersome clusters.

This study particularly was supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine as the project for young scientists “Technology of thin-film thermoelectric micromodules based on multicomponent compounds with quantum-size effects”.

1. Yu. I. Ravich, B. A. Efimova, I. A. Smirnov, *Semiconducting Lead Chalcogenides*, Plenum Press, New York, 1970.
2. Freik, D.M. et al. 1998. Intrinsic point defects in vapor-grown SnTe thin films. *Inorganic materials*, 34(1), pp.23-25.
3. Dzungza, B. et al. (2020). Transport and thermoelectric performance of n-type PbTe films. *Physica B: Condensed Matter*, 588, 412178.
4. Ahn, K. et al. 2013. Enhanced thermoelectric properties of p-type nanostructured PbTe–MTe (M= Cd, Hg) materials. *Energy & Environmental Science*, 6(5), pp.1529-1537.
5. Pei, Y., LaLonde, A.D., Heinz, N.A. and Snyder, G.J., 2012. High thermoelectric figure of merit in PbTe alloys demonstrated in PbTe–CdTe. *Advanced Energy Materials*, 2(6), pp.670-675.
6. Bukala, M. et al. (2012). Structural and electronic properties of $Pb_{1-x}Cd_xTe$ and $Pb_{1-x}Mn_xTe$ ternary alloys. *Physical Review B*, 86(8), 085205.
7. Ch. M. Jaworski et al., *Phys. Rev. B* 87, 045203 (2013).
8. Nykyruy, L. et al. (2019). Low-dimensional systems on the base of PbSnAgTe (LATT) compounds for thermoelectric application. *Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures*, 106, 10-18.
9. Lo, S.H., He, J., Biswas, K., Kanatzidis, M.G. and Dravid, V.P., 2012. Phonon scattering and thermal conductivity in p-type nanostructured PbTe–BaTe bulk thermoelectric materials. *Advanced Functional Materials*, 22(24), pp.5175-5184
10. Taylor, P.J., Morgan, B., Dhar, N.K. and Chen, Y., *MRS Online Proceedings Library Archive* (2007), 1044.
11. Yavorskyi, R. et al. (2019). Structural and optical properties of cadmium telluride obtained by physical vapor deposition technique. *Applied Nanoscience*, 9(5), 715-724.
12. E.V. Ivakin, I.G. Kisialiou, L.I. Nykyruy, Y.S. Yavorsky, Optical studies of heat transfer in thin films PbTe:Bi(Sb), *J. Semicond.* 52 (2018) 169-174
13. G. Jeffrey Snyder et al. *Weighted Mobility*, *Adv. Mater.* 2020, 2001537.
14. Parashchuk, T., Horichok, I., Kosonowski, A., Cherniushok, O., Wyzga, P., Cempura, G., ... & Wojciechowski, K. T. (2021). Insight into the transport properties and enhanced thermoelectric performance of n-type $Pb_{1-x}Sb_xTe$. *Journal of Alloys and Compounds*, 860, 158355.

Colloids of noble metals: synthesis, characterization, application

Iuliia Mukha, Nadiia Vityuk, Anna Eremenko

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine,
iu.mukha@gmail.com*

Alina Khodko, Natalia Kachalova

Institute of Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Anna Lyberopoulou, Hector Katifelis, Maria Gazouli

*Laboratory of Biology, Medical School, National and Kapodistrian University of Athens, Athens,
Greece*

Tymish Ohulchansky, Oksana Chepurna

*College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong,
P.R. China.*

Andriy Chmyrov, Vasilis Ntziachristos

*Helmholtz Zentrum München, Institute of Biological and Medical Imaging, Neuherberg, Germany;
School of Medicine, Technical University of Munich, Munich, Germany*

Storozhuk Ludmyla

*Department of Physics & Astronomy / Healthcare Biomagnetic and Nanomaterials Laboratory,
University College London, London, UK*

Yuriy Yanish, Sophia Zaletok

*R.E. Kavetsky Institute of Experimental Pathology, Oncology and Radiobiology, National Academy
of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

Maria Malysheva, Vasyl Pivovarenko

Department of Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Natalia Rusinchuk, Valeri Lozovski

Institute of High Technologies, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

The work is focused on the developing polyfunctional nanostructured materials based on noble metals in the presence of a biocompatible bifunctional agents – the essential amino acid tryptophan (Trp) and sodium citrate for the reduction of metal ions and stabilization of formed nanoparticles (NPs), the defining of regularities of formation and stabilization of colloids of nanosized metals. Experimental approaches for the directed chemical and photochemical synthesis of nanoparticles of silver and gold, their bimetallic compositions, as well as magneto-plasmonic nanocomposites [Fe₃O₄/M] in an aqueous medium have been developed, and biologically active nanosystems with controlled optical properties and morphology have been obtained.

Key words: metal nanoparticles, localized plasmon resonance, nanoscale systems, gold, silver, bimetallic, nanoparticles of the alloy and core-shell type, tryptophan, sodium citrate, biological activity, magneto-plasmonic nanocomposites.

Therapeutic and diagnostic nanomedicine are promising and rapidly developing areas of nanotechnology. In recent years, researchers in the field of diagnostic nanomedicine have paid special attention to the creation of multifunctional

nanocomposites for molecular recognition and visualization of pathological formations in early stages, while in the field of therapeutic nanomedicine – to the development of prototypes of nano drugs for targeted treatment of a variety of diseases, especially in oncology.

Cancer is a large-scale problem worldwide. According to the State Statistics Service of Ukraine, malignant neoplasms (cancer) are the second leading cause of death in Ukraine after cardiovascular disease.

The potential of noble metals as anticancer smart agents for targeted drug delivery, molecular diagnostics, biomolecular imaging, and individual therapy of various diseases is constantly growing [1, 2]. Moreover, there is confirmation of the results of basic research in clinical practice, and drugs based on nanosized gold are already used in such methods as hyperthermia and immunotherapy [3].

The following study is mainly focused on the development of functional nanoscale systems based on gold, silver, and their bimetallic compositions for biomedical use, in particular for the treatment of cancer, considering therapeutic and possible toxic effects of nanosized metals.

Noble metals nanoparticles have a specific bright color. It is caused by the phenomenon of plasmon resonance (localized surface plasmon resonance - LSPR). Due to the LSPR, absorption bands of nanosized gold and silver are observed in the visible range of the spectrum.

The characteristics of the band, like intensity and the position of its maximum, first of all depend on the properties of the metal from which the nanoparticle is formed (content). The main LSPR band can be shifted when the particle size changes. Also, the shape of the band (width and additional bands) depends on the shape of the particles and their self-organization in the system. Thus, the changes in the system of metal nanoparticles and related processes can be tracked by the changes in the LSPR band.

Gold and silver nanoparticles can be obtained both in a liquid and on the surface of various solid carriers. For therapeutic use in most cases, nanoparticles must be in a colloidal state in an aqueous medium.

Typically, for the synthesis of metal nanoparticles in colloids, strong reducing agents of metal ions (like sodium tetrahydroborate (NaBH_4)) and particle stabilizers in the form of surfactants (like sodium dodecyl sulfate (SDS) or cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)) are used. Such reagents make it possible to obtain stable colloidal systems of nanosized metals, but at the same time, they can cause toxic effects.

In the work, we replaced the traditional metal ion reducer and particle stabilizer with a biocompatible component – the essential amino acid tryptophan, which plays a dual reducing and stabilizing function [4].

This allowed to improv a number of biological parameters during *in vivo* animal studies. In particular, when using a bimetallic silver/gold composition in mice with Lewis lung cancer, a decrease of the size and weight of the primary tumor and the average size of metastases were observed, as well as an increase in survival of animals in general. Also, the use of tryptophan resulted in reducing the hepato- and nephrotoxic effects of the nanocomposite [5].

The promising results on biological effects of nanoparticles, obtained in the presence of tryptophan, encouraged the improvement of experimental methods of their synthesis in order to increase the stability of colloidal solutions and determine the optimal composition of particles to achieve their highest biological efficiency. Thus, the method was developed to obtain a number of colloidal systems of silver/gold nanoparticles, and an important problem of stabilization of metal NPs in such systems is solved and long-term stability of colloids under normal conditions (more than 3 years) is achieved.

The pH of the medium of the initial components is the main factor influencing the properties of the formed NPs, in particular optical properties (localized surface plasmon resonance band characteristics), surface charge (zeta-potential) and size distribution. This is due to the existence of tryptophan in cationic, neutral and anionic states formed at different pH, as well as the formation of metal hydroxocomplexes, which, in turn, affects the redox process. It was shown that in order to obtain the most stable nanoparticles with the narrowest size distribution, the chemical reduction of metal ions should be carried out in the initial alkaline medium at boiling temperature, when the LSPR band was intensive and narrow (Fig.1) [6, 7].

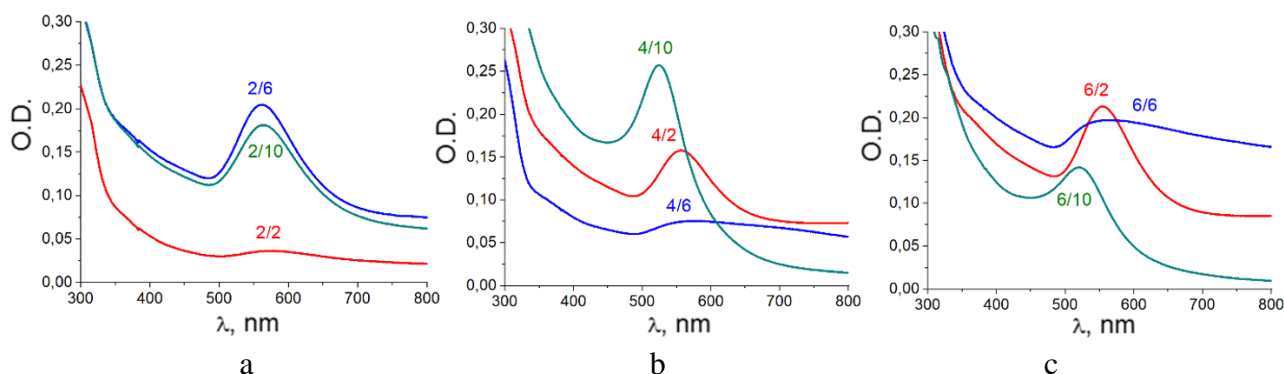


Figure 1 - Absorption spectra of nanoscale Au/Trp systems in the LSPR region, obtained using different combinations of acidity of the initial reagents, marked as "pH (HAuCl₄)/pH(Trp)", namely at pH(HAuCl₄) = 2 (a) , 4 (b) and 6 (c).

In the studied systems, spherical particles with an average size up to 30 nm are formed, which is confirmed by electron microscopy. According to absorption spectroscopy and mass spectrometry, it was determined that the transformation of tryptophan in such systems occurs through the kynurenine pathway, similar to the conversion of the amino acid in the human body. That is, both tryptophan and its oxidation products are biocompatible and affect in reducing the toxicity of nanoobjects [7].

The developed experimental method was used for the synthesis of bimetallic silver/gold nanoparticles as a potentially more efficient therapeutic agents. The optimal experimental conditions for the synthesis of the number of stable bimetallic nanoparticles of the alloy type with different metal ratios [8] were determined. It was demonstrated that the composition of nanoparticles is a key factor that determines the optical properties of the system.

Colloidal solutions of nanosized metals have a characteristic yellow (for silver) and red (for gold) color (Fig. 2a). In the absorption spectra the maxima of the LSPR bands of metals are located in the visible region of the spectrum at 420 and 525 nm, respectively (Fig. 2b).

In the case of bimetallic nanoparticles of silver/gold (Ag/Au) of alloy type, the maximum of the LSPR band is located between the maxima of the bands of individual metals and depends on their content in the particle. The position of the LSPR band shifts to the long-wavelength region from silver to gold gradually, in accordance with the decrease in the molar ratio of metals in the nanoparticle (Au:Ag = 3:1, 1:1 and 1:3), that is accompanied by a sequential color change from yellow to red.

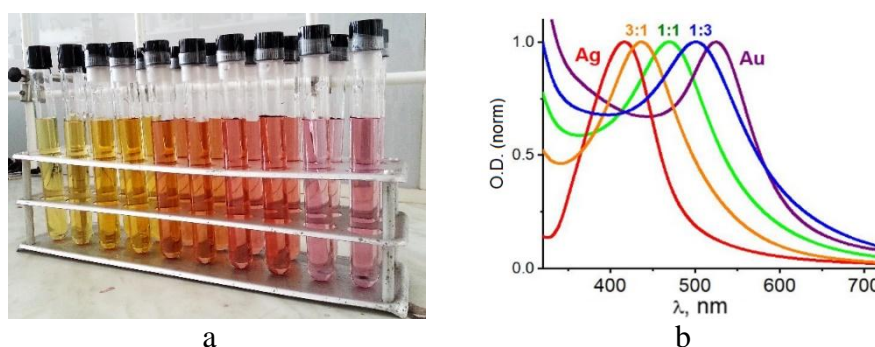


Figure 2. Optical properties of noble metal colloids: color (a) and absorption spectra (b) of mono- and bimetallic Ag/Au nanoparticles.

The dependence of the biological activity of nanoparticles (anticancer effect) on the content of gold and silver in the particle was revealed. In particular, *in vitro* studies on three cancer cell lines and control group of cells showed that among the obtained samples of mono- and bimetallic nanoparticles with different ratios of gold and silver, the bimetallic Ag/Au particles with a metal ratio of 3:1 showed the maximum anti-cancer effect. and can be a promising basis for the development of prototypes of antitumor nanopreparations [9-11].

It is shown that the use of polymer pluronic F68 used during the synthesis as an additional stabilizer allows increasing the metal content in the nanoscale system up to 40 times ($C_M = 4 \cdot 10^{-3} M$), which corresponds to the value of 0.4-0.8 mg/ml of metal, when particles do not lose nanoscale (Fig. 3) and retain the initial optical characteristics [12].

Bimetallic AgAu nanoparticles of the core-shell type were obtained using the method of sequential reduction of metal ions. Such NPs are characterized by the presence of a single LSPR band in the absorption spectra, and its position depends on the distribution of metals within the NPs.

The formation of a metal shell on the surface of another particle is evidenced by the appearance of a new absorption band of LSPR after the disappearance of the absorption band of the preformed core. This process occurs for both the Ag_{core} Au_{shell} and Au_{core} Ag_{shell} systems.

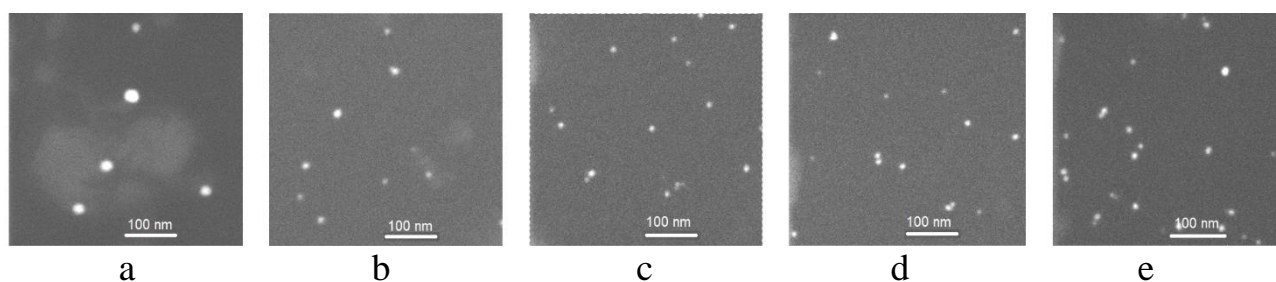


Figure 3 - SEM images of nanoparticles in concentrated metal systems: Ag NPs (a), AgAu NPs (3: 1) (b), AgAu NPs (1: 1) (c), AgAu NPs (1: 3) (d) and Au NPs (d). The scale is 100 nm.

It is shown that the composition and topology of NPs are factors that determine their antitumor activity. It was found that in the conditions of *in vitro* and *in vivo* experiment (with mouse Lewis lung cancer), the most effective bimetallic NPs were AuAg(3:1) and Ag_{core}Au_{shell}, that can become the basis of effective antitumor nanomaterials [13].

Since tryptophan is a photoactive molecule that has a band maximum in the ultraviolet range of the absorption spectrum, a method of photochemical reduction of metal ions in the presence of tryptophan using ultraviolet irradiation with $\lambda = 280$ nm is proposed to obtain low-toxic and highly efficient metal NPs, including nanostructures of the core-shell type. UV light activates the redox process at lower temperatures due to the excitation of photoactive indole moiety of Trp. It was shown that this approach allows accelerating the process of NPs formation up to 2-10 times (compared to chemical reaction), depending on the experimental conditions (irradiation power, exposure time and temperature), and obtain stable nanosized metal systems with defined particle size (25-50 nm), due to the influence on the initial stage of the process - the reduction of metal ions (Fig. 4) [14, 15].

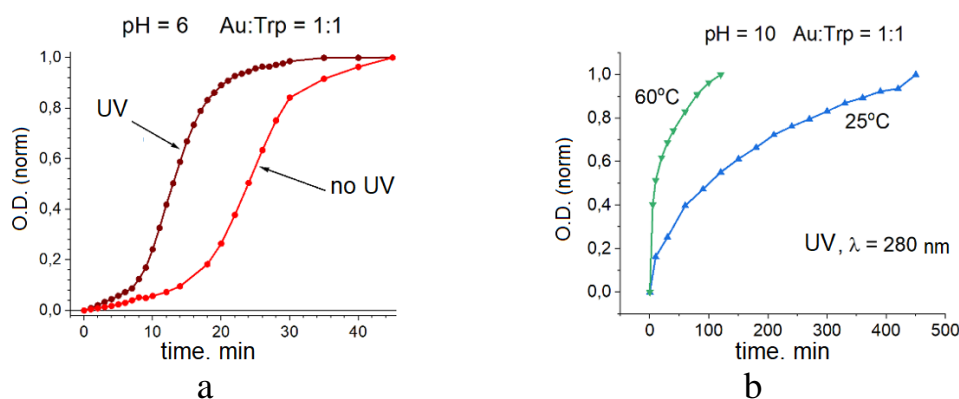


Figure 4 – The dependence of the intensity of the absorption band of gold NPs on the reaction time carried out in neutral (a) and alkaline (b) media at the ratio of reagents $v(\text{Au}):v(\text{Trp}) = 1:1$.

The activity of Au NPs in biomedical processes (as well as their toxicity) strongly depends on the size and association of particles in colloids. In its turn, the morphology and stability of Au NPs are greatly affected by experimental approaches and parameters of the reaction. Even classical procedures of obtaining of Au NPs like “citrate method” can be a challenge.

It was established that, when using biocompatible organic molecules to obtain metal nanoparticles (tryptophan, sodium citrate) in colloids and stabilize them

through the charge on the surface of particles, the involvement of functional groups of molecules simultaneously in three processes should be taken into account – reduction of metal ions, their binding to the Au NPs surface and charge formation to stabilize due to electrostatic repulsion. The key factor affecting the mechanism of particle formation is the pH of the medium (Fig. 5), according to its value, there is a change in the ratio of protonated and deprotonated forms of reducing agent (simultaneously stabilizer) and the composition of ligands (hydroxide anions) in the complex structure of the metal.

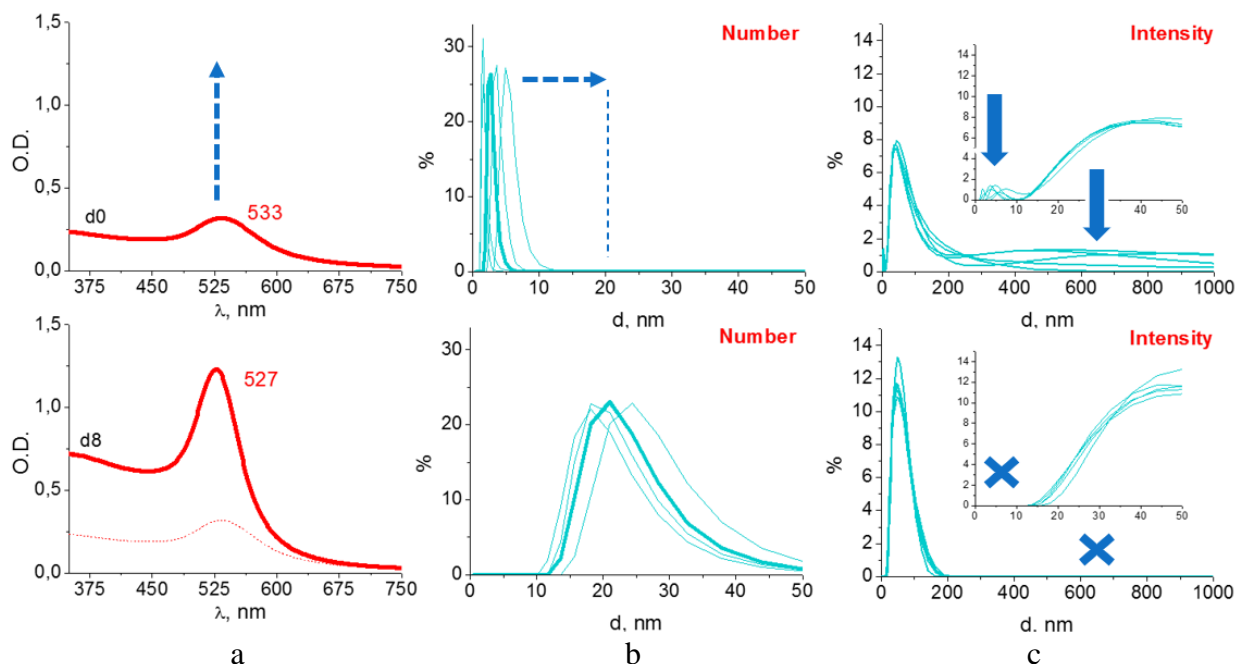


Figure 5 – Absorption spectra of Au NPs obtained by citrate method (a) and DLS size distribution of particles by number (b) and intensity (c) bases after the synthesis (top) and after a week of storage (bottom).

The effect called “plasmon coupling”, which appears as a change of color of a noble metal system when nanoparticles interact with each other, can be used in medicine for diagnostic purposes. The association (or aggregation) of gold nanoparticles causes superposition and amplification of electric fields at the points of their interaction and, as a consequence, shifts the absorption band maximum of the system in the long-wavelength region of the spectrum. The red shift of the LSPR band was demonstrated for gold nanoparticles, obtained with sodium citrate, during their interaction through thiol-containing compounds that served as a bridge between nanoparticles [16].

The possibility of using gold and silver nanoparticles in colloids was investigated to detect polyamines, namely spermine and spermidine, as a marker of human prostate cancer. Metal nanoparticles, prepared in colloids in the presence of sodium citrate and tryptophan, were used to combined spectroscopic and colorimetric detection of spermine (spn) in the presence of extremely high concentrations of spermidine (spd), based on the shift of the absorption band maximum of metal (Fig. 6) as a result of the interaction with the target molecule (through the polyamine

bridges) [17].

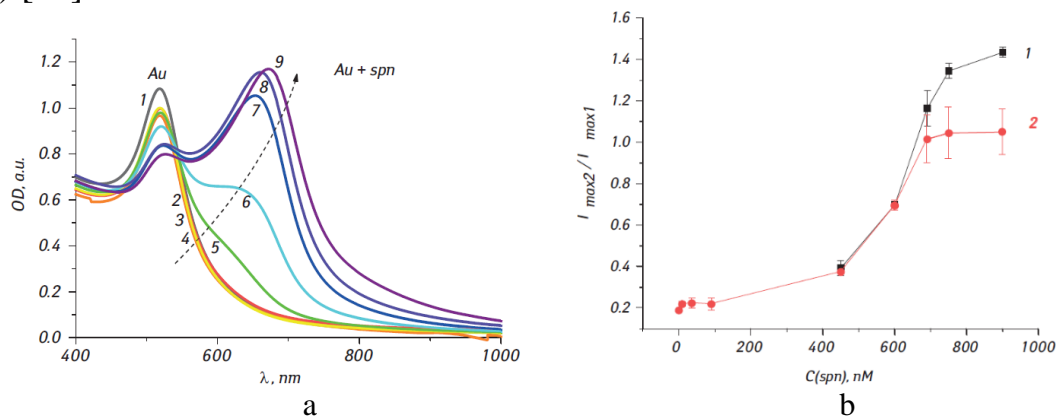


Figure 6 – Absorption spectra of Au NPs interacting with spn (a): curve 1 — control solution of Au NPs, 2 — AuNPs/spn systems with spn content of 9; 3 — 36; 4 — 90; 5 — 450; 6 — 600 ; 7 — 690; 8 — 750; 9 — 900 nM; the spn calibration curves (dependence of the ratio of absorption intensities $I_{\max 2} / I_{\max 1}$ of the LSPR band maxima $\lambda_{\max 2}$ and $\lambda_{\max 1}$ on the spn content), where curve 1 was calculated using intensities of LSPR bands defined in their maxima ($I_{\max 2} / I_{\max 1}$), curve 2 was calculated using intensities of LSPR bands at fixed position, namely at $\lambda_{\max 1} = 520$ and $\lambda_{\max 2} = 620$ nm ($I_{\text{spn}} / I_{\text{Au}}$).

The long-wavelength shift of the absorption band of gold nanoparticles makes it possible to use the near-infrared light for therapeutic purposes, in particular in the method of hyperthermia for heating the nanosystem (photothermal effect). Thus, the combination of optical properties of the noble metal and the magnetic properties of iron oxide will allow the creation of magnetically controlled plasmonic nanosystems adapted to the near-infrared range.

Based on the developed chemical and photochemical methods for the synthesis of plasmonic nanoparticles, the magneto-plasmonic nanocomposites (MPNCs) were developed [18, 19]. The presence of nanosized iron oxide allows the magnetic field induced concentration of MPNCs with further increase of the optical response of obtained systems in the long-wavelength region (at 800-1000 nm) due to the formation of MPNCs aggregates. It was demonstrated *in vitro* that laser irradiation of MPNCs [$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$] with a core-satellite structure attached to the surface of HeLa cancer cells leads to the photothermal effect of gold. (Fig. 7) [20].

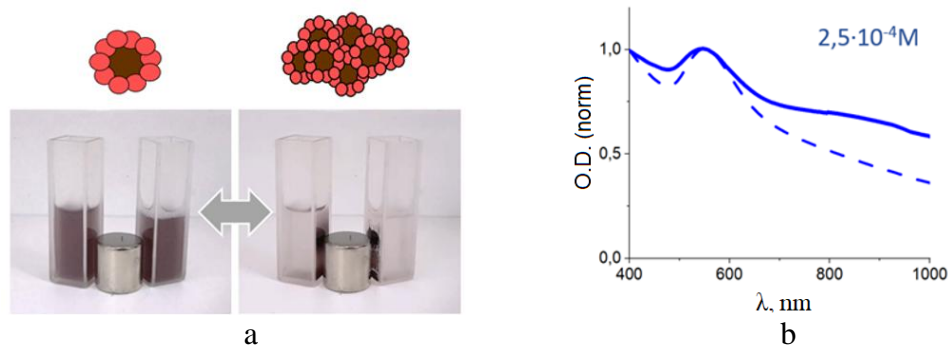


Figure 7 – Magnetophoretic effect of core-satellites $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ nanocomposites during 5 min exposure under magnet (a) and magnetic field induced changes in absorption spectra of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ nanocomposites (normalized absorbances), obtained by photochemical method in the presence of magnetic field (solid curves) or without it (dashed curves).

Therefore, as a result of the conducted studies, experimental methods were developed and worked out, which open ways for the creation of a functional nanopreparation on the basis of silver and gold nanoparticles for complex therapy of oncological diseases. The use of a biocompatible reducing agent/stabilizer - an essential amino acid of tryptophan can reduce the toxic effects of nanosystems, while the core of iron oxide will allow targeted delivery of the drug to a specific area of the body applying a magnetic field, and further near-infrared irradiation. Optimal conditions were found to produce metal nanoparticles with tunable size and prolonged stability.

1. Sztandera K., Gorzkiewicz M., Klajnert-Maculewicz B. Gold Nanoparticles in Cancer Treatment. *Mol. Pharm.* 2019. 16(1): 1. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.8b00810>
2. Grumezescu A.M. (Ed.) *Nanobiomaterials in Cancer Therapy. Applications of nanobiomaterials.* Vol. 7. Elsevier, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00383-5>
3. Shi J., Kantoff P.W., Wooster R., Farokhzad O.C. Cancer nanomedicine: progress, challenges and opportunities. *Nat. Rev. Cancer.* 2017. 17(1): 20. DOI: <https://doi.org/10.1038/nrc.2016.108>
4. Mukha Iu., Vityuk N., Khodko A., Severynovska O., Eremenko A. Structural characterization of gold nanoparticles generated through the use of tryptophan. *Functional Materials.* 2020. V.27 (4). P.794–799.
5. Shmarakov I.O., Mukha Iu.P., Karavan V.V., Chunikhin O.Yu., Marchenko M.M., Smirnova N.P., Eremenko A.M. Tryptophan assisted synthesis reduces bimetallic gold/silver nanoparticle cytotoxicity and improves biological activity. *Nanobiomedicine.* 2014. 1:1-10. DOI: <https://doi.org/10.5772/59684>
6. Вітюк Н.В., Муха Ю.П., Махно С.М., Єременко Г.М., Смирнова Н.П. Стабілізація наночастинок срібла у присутності триптофану. *Поверхність.* 2015. В.7 (22). С.222–226.
7. Mukha Iu., Vityuk N., Severynovska O., Eremenko A., Smirnova N. The pH-dependent structure and properties of Au and Ag nanoparticles produced by tryptophan reduction. *Nanoscale Res. Let.* 2016. 11:101-107. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1318-8>
8. Vityuk N., Mukha Iu., Grodzyuk G., Eremenko A. Bimetallic gold/silver alloy nanoparticles prepared in the presence of tryptophan. *Поверхність (Surface).* 2016. 8: 118–122.
9. Mukha Iu., Vityuk N., Grodzyuk G., Shcherbakov S., Lyberopoulou A., Efstathopoulos E.P., Gazouli M. Anticancer effect of Ag, Au, and Ag/Au bimetallic nanoparticles prepared in the presence of tryptophan. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2017. 17(12): 8987–8994. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.14106>
10. Katifelis H., Lyberopoulou A., Mukha Iu., Vityuk N., Grodzyuk G., Theodoropoulos G. E., Efstathopoulos E. P., Gazouli M. Ag/Au bimetallic nanoparticles induce apoptosis in human cancer cell lines via P53, CASPASE-3 and BAX/BCL-2 pathways. *Artificial Cells, Nanomed. Biotechnol.* 2018. 46(sup3): S389–S398. DOI: <https://doi.org/10.1080/21691401.2018.1495645>
11. Katifelis H., Mukha I., Bouziotis P., Vityuk N., Tsoukalas C., Lazaris A.C., Lyberopoulou A., Theodoropoulos G.E., Efstathopoulos E.P., Gazouli M. Ag/Au Bimetallic Nanoparticles Inhibit Tumor Growth and Prevent Metastasis in a Mouse Model. *Int. J. Nanomed.* 2020. V.15. P.6019–6032.
12. Муха Ю.П., Вітюк Н.В., Єременко Г.М., Скорик М.А. Стабілізація наночастинок металів у висококонцентрованих колоїдних системах. *Поверхня.* 2020. В.12 (27). С.337–345.
13. Shmarakov I., Mukha Iu., Vityuk N., Borschovetska V., Zhyshchynska N., Grodzyuk G., Eremenko A. Antitumor Ac-tivity of Alloy and Core-Shell-Type Bimetallic AgAu Nanoparticles. *Nanoscale Res. Let.* 2017. 12(1): 333-10. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2112-y>

14. Mukha Iu., Vityuk N., Khodko A., Kachalova N., Fedyshyn O., Malysheva M., Eremenko A. Photo- and temperature-dependent formation of tryptophan/silver nanoparticles. *Res. Chem. Interm.* 2019. 45(8): 4053–4066. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03890-5>
15. Mukha Iu., Khodko A., Vityuk N., Severynovska O., Pivovarenko V., Kachalova N., Smirnova N., Eremenko A. Light-driven formation of gold/tryptophan nanoparticles. *Appl. Nanosci.* 2020. V.10. P. 2827–2833.
16. Khodko A., Kachalova N.; Scherbakov S., Eremenko A., Mukha Iu. Effects of photochromic furan-Based dia-rylethenes on gold nanoparticles aggregation. *Nanoscale Res. Let.* 2017. 12(1): 271. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2044-6>
17. Yu.V. Yanish, S.P. Zaletok, N.V. Vityuk, Yu.P. Mukha. Application of gold and silver nanoparticles for selective assay of spermine in mixture with spermidine. *Experimental Oncology*. – 2021. – V. 43. – P. 77–81. <https://doi.org/10.32471/exp-oncology.2312-8852.vol-43-no-1.15609>
18. Pylypchuk Ie. V., Mukha Iu. P., Vityuk N. V., Szczepanowicz K., Storozhuk L. P., Eremenko A. M., Warszyński P., Gorbyk P. P. Tryptophan-Stabilized Plasmonic Fe₃O₄/Ag Nanoparticles. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanophoton-ics, Nanooptics, Nanobiotechnology, and Their Applications. Proc. NANO 2018. Vol. 222.* Springer Cham., 2019. P. 417–430. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_28
19. Hector Katifelis, Iuliia Mukha, Anna Lyberopoulou, Nadiia Vityuk, Matina Grammatikaki, Ievgen Pylypchuk, Foivos Lazaris, Liudmyla Storozhuk, Vassilios Kouloulis, Maria Gazouli. In vitro effect of hyperthermic Ag and Au Fe₃O₄ nanoparticles in cancer cells. *JBUON.* 2020. V.25 (2). P.1212–1218.
20. Iu. Mukha, O. Chepurna, N. Vityuk, A. Khodko, L. Storozhuk, V. Dzhagan, D.R.T. Zahn, V. Ntziachristos, A. Chmyrov, T.Y. Ohulchansky. Multifunctional Magneto-Plasmonic Fe₃O₄/Au Nanocomposites: Approaching Magnetophoretically-Enhanced Photothermal Therapy. *Nanomaterials*. – 2021. – V.11(5). – P.1113. <https://doi.org/10.3390/nano11051113>

Acknowledgements.

This work was partially supported by National Research Foundation of Ukraine (Project 2020.02/0352) and National Academy of Sciences of Ukraine (grants of NAS of Ukraine for the research laboratory/group of young scientists of NAS of Ukraine for conducting investigations in priority directions of science and technology development (Project 29/2019)), and was performed within the research programs of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine.

Methods for creating nanoscale elements by optical radiation

Kryuchyn A.A.¹, Petrov V.V.¹, Rubish V.M.¹, Melnik O.G.¹, Kostyukevych S.O.²

¹*Institute for Information Recording, NAS of Ukraine 2, Shpak str., 03113 Kyiv, Ukraine*

²*V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine 41, prospect Nauky, 03028 Kyiv, Ukraine*

Introduction

Lithography is one of the key technological processes in the production of semiconductor integrated circuits, storage devices and precision devices for optics and micromechanics. Laser lithography, near-field and probe technologies, and radiation exposure methods are widely used to create nanoscale structures. Among the methods of obtaining nanoscale structures, it is necessary to note laser lithography, which allows to carry out mask less image formation in the photoresist layer on the surface of the substrate with a laser beam. Research in the development and manufacture of nanostructures for various purposes is largely determined by the level of development of technologies that allow atomic accuracy to obtain nanostructures of the required configuration and dimension, as well as a comprehensive diagnosis of the properties of nanostructures. Modern methods of nanoscale optical recording are based on the use of various methods, including photoinitiation with high beam intensity. A significant limitation on the size of the elements is due to the ability to focus optical radiation to sizes smaller than the diffraction limit. Many technical solutions are proposed and developed to realize the possibilities of optical nanolithography. Special photosensitive materials can be used to form nanosized structures with focused laser radiation. Among these materials should be noted inorganic resist based on films of chalcogenide glassy semiconductors (ChGS). The use of these materials is based mainly on their sensitivity to various types of radiation, which cause phase and structural changes in ChGS films, and transparency in the infrared range. The diffraction nature of light prevents us from achieving sub-diffraction or nanometre resolution in an optical beam lithography system. It is necessary to develop special recording methods based on nonlinear interaction with photosensitive materials and conversion of the energy of incident radiation.

1. Using the method of thermolithographic recording for the formation of submicron structures.

The recording of elements on photosensitive materials is carried out by a focused beam with a non-uniform intensity distribution (usually with a Gaussian intensity distribution) and this allows on a photosensitive material with a nonlinear exposure characteristic to record elements smaller than the diameter of the focused beam. One of the first experiments on recording on a semiconductor-metal material with a nonlinear exposure characteristic showed the possibility of reducing the size of the elements recorded by laser radiation by 2-3 times compared to the diameter of the laser beam measured at $1/e$ [1]. formed on the films of chalcogenide vitreous semiconductors was determined mainly by the resolution of the optical focusing

system and the accuracy of the automatic focusing system. Previous analysis showed that microrelief structures on ChGS films, the width of which is less than the resolution of diffraction-limited optics, can be created using the thermolithographic recording mode. Local heating of the film in the recording area by radiation with a non-uniform intensity distribution allows to reduce the size of the prints by selecting the recording mode [3,4].

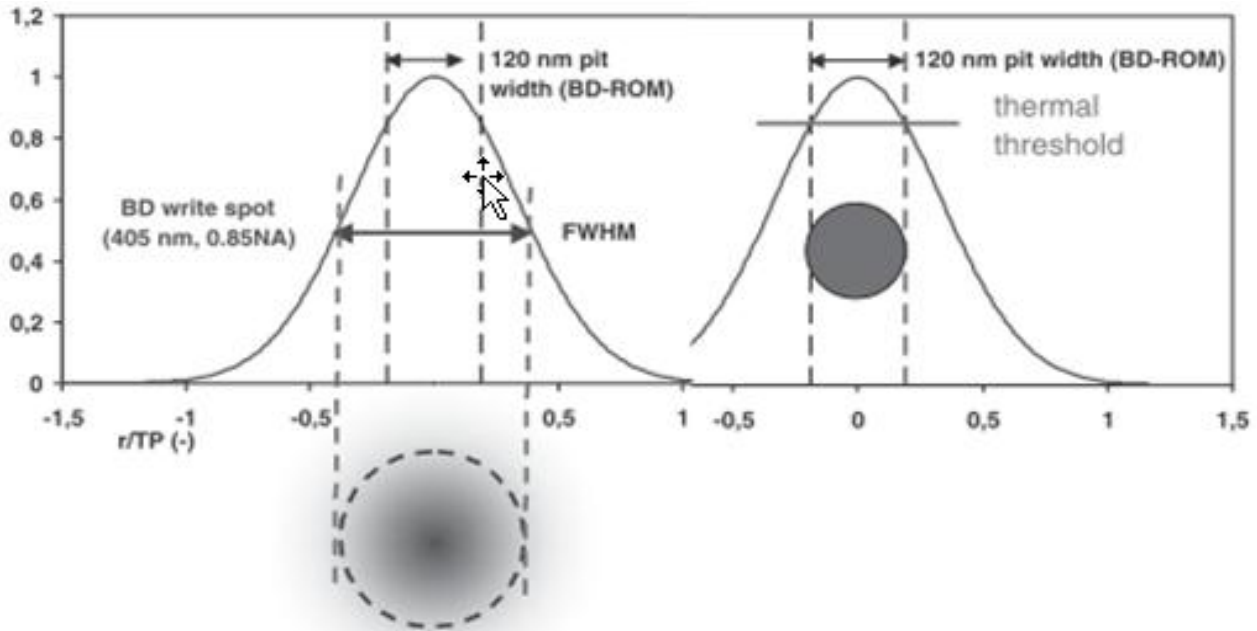


Fig.1.Principle of thermolithographic recording [5]

The creation of micro- and nanorelief structures by focused laser radiation on films of chalcogenide glassy semiconductors is facilitated by the nonlinearity of the exposure characteristic associated with local heating of the material in the recording area and the generation of a large number of electron-hole pairs. The effect of increasing the photosensitivity of ChGS films in the process of pulsed irradiation has been observed by many researchers [3,4,6]. On photoresists based on , radiation with a wavelength of 405 nm can record relief images with an element width of 0.3–0.8 μm [2, 7]. Obtaining the sizes of the marks smaller than the diffraction limit (the diameters of the labels are approximately 1/10 of the focused light spot) is explained by the nonlinear absorption of a thin film of radiation with a Gaussian intensity distribution [8-10]. The minimum size of elements recorded on films of chalcogenide semiconductors with phase transitions by thermolithography was 100nm [10]. The use of this technology was of interest for optical disc recording systems in CD, DVD, BD [2,7] and the creation of diffractive optical elements [2]. Examples of thermolithographic recording on chalcogenide semiconductor films are shown in Fig. The recording beam diameter was 1.0 mm. Elements 0.7-0.8 μm wide were recorded [2,11].

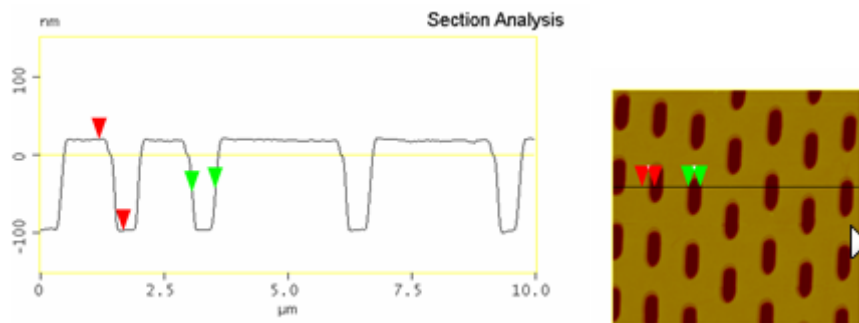


Fig. 2a. The relief microstructure on the positive inorganic photoresist GeSe₂. [11]

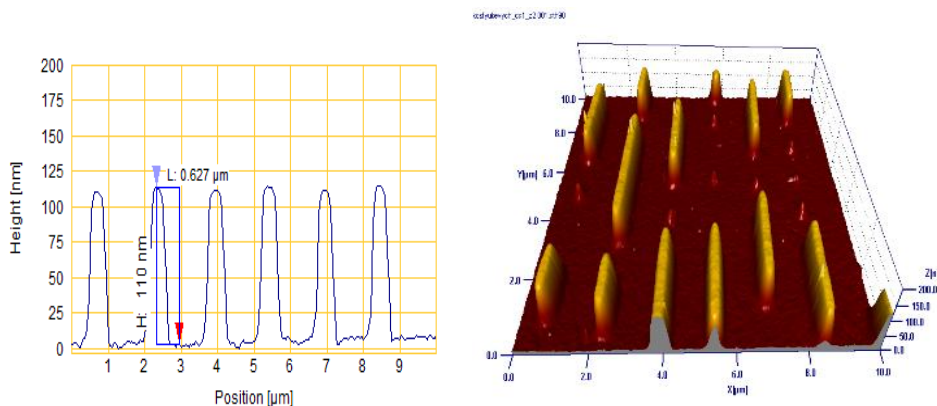
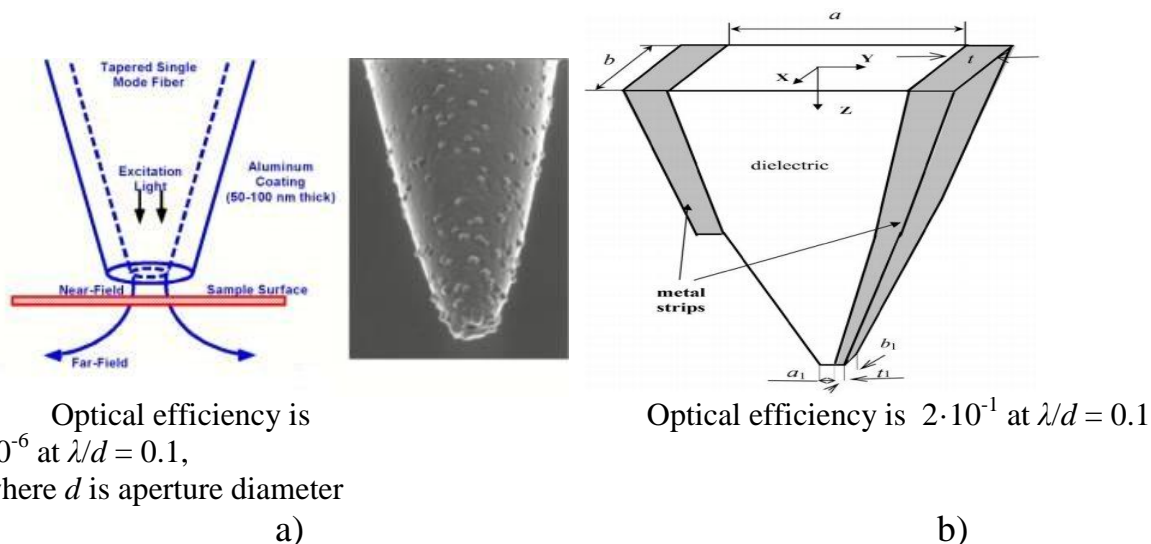


Fig. 2b. The relief microstructure on the negative inorganic resist As₂S₃ [2]

Limitations of the thermolithographic recording mode are associated with a significant effect of fluctuations in the power of laser radiation on the size of the elements recorded on nonlinear photosensitive material. The formation of nanoscale relief structures on thin films of chalcogenide glassy semiconductors by diffraction-limited optical systems is problematic.

Use of near-field optical radiation focusing systems for the formation of submicron structures.

For the formation of nanoscale elements and structures, it was proposed to use near-field systems for focusing optical radiation. Lines with a width of 100 nm and a depth of 23 nm on the As₂S₃ film were recorded with a near-field probe with an aperture of 120 nm [6]. The main disadvantage of recording by this method is the low scanning speed (100 μm / s), which is due to the low efficiency of near-field probes based on conical optical fibers [6,12]. The situation with the use of near-field probes for recording nanoscale elements on inorganic resistors may change with the creation of new more efficient probes for focusing laser radiation, in particular, microstrip pyramidal probes [12]. Images of different types of probes are shown in Fig.3. The near-field scanning optical microscopy (SNOM) with a microstrip probe was proposed for significant improvement of optical efficiency. One of possible types of a microstrip probe is the pyramid-type microstrip probe (PTMP) (see schematic drawing in Fig. 3). Microstrip pyramidal probes are much more efficient than conical near-field probes.



Optical efficiency is 10^{-6} at $\lambda/d = 0.1$, where d is aperture diameter

Optical efficiency is $2 \cdot 10^{-1}$ at $\lambda/d = 0.1$

Fig. 2. a) Most commonly used near-field tapered fiber probe, b) Near-field probe based on optical plasmon microstrip line (optical microstrip probe)

The pyramid-type microstrip probe (PTMP) has a transparent pyramid-like core with a truncated corner. Metal strips coat two opposite sidewalls of the pyramid. The transparent body and two metal strips form a tapering microstrip line, similar to an ordinary microstrip line where two opposite sides of a dielectric rectangular slab are coated with metal films, as shown in Fig. 2. The incident beam (either a focused beam or a dielectric waveguide mode) couples to the probe through its wide end, and propagates along the probe, reaching the narrow end that forms the aperture. The light passing through the narrow end interacts with the scanned sample. In far-infrared band metal strips can be represented with high accuracy as perfect conductors which can support quasi-TEM wave which has no cut-off size. The incident light should have electric field polarization orthogonal to the metal strips in order to excite the quasi-TEM mode that has no cut-off size. A microstrip probe has a significant advantage over a conventional near field probe in far field transmission coefficient, especially for the small aperture size ($a < 100$ nm) since it decreases with decrease of the aperture size as a square of the aperture diameter.

The use of nanocomposite photosensitive materials, the formation of images on which is carried out using the methods of nanoplasmonics.

To form nanoscale structures, it is proposed to change the structure of the thin-film recording medium - it is proposed to move from homogeneous films to granular films [14]. The Super-RENS design has significant opportunities for the creation of superdense recording systems, in which a layer of precious metal oxides (AgOx, PtOx and PdOx) was used instead of the Sb layer. Irradiation of the oxide layer led to the decomposition of the oxide and the formation of a layer of metal nanoparticles. The process of chemical decomposition occurs in the temperature range from 400 ° C to ~ 500 ° C. Surface plasmons, excited by light on the formed nanoparticles of precious metals, generate optical near-field radiation, which is exposed to the photosensitive layer. The structure of such a medium is shown in Fig. 4 [14].

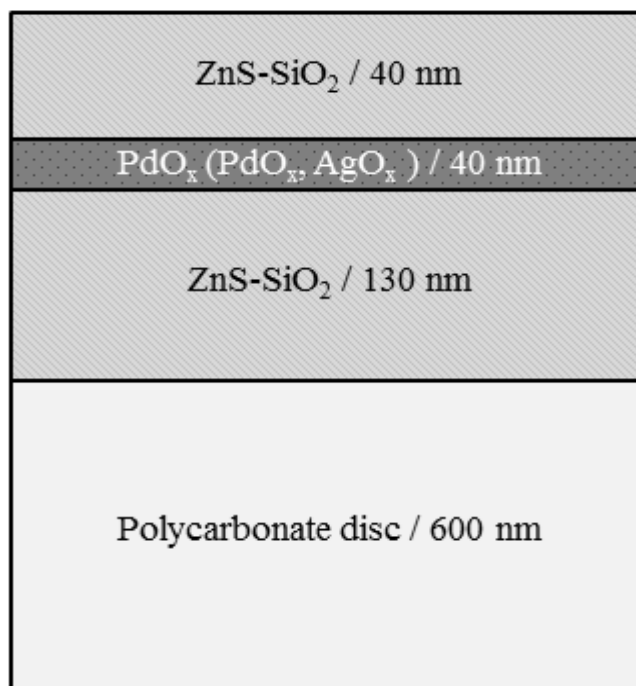


Fig. 4. The structure of the media made by technology Super-RENS using precious metal oxides [14]

The media with the Ag₂O layer were studied in the most detail. The Ag₂O layer in the Super-RENS carrier plays the role of the center of strong light scattering in the local region of the multilayer carrier. The optical near field, which is created around the scattering center with Ag₂O, is 40 times stronger than the field created by the antimony layer [15]. Studies have shown that the higher efficiency of high-resolution super-RENS disks with an AgO_x layer is associated with the formation of localized surface plasmons by silver clusters dissociated from the AgO_x layer. The diameter of the silver nanoparticles was approximately 4 nm. The density and distribution of dissociated silver nanoparticles are affected by the intensity of focused laser radiation. Localized surface plasmons improve the reading efficiency in such media [16].

The technology of excitation of metal nanoparticles and the use of optical near-field radiation for the exposure of photosensitive layers has proved to be quite effective and continues to develop in the creation of new types of media for recording nanoscale structures. Schematic representation of the information carrier with a layer of nanoparticles of precious metals is shown in Fig. 5.

Nanoparticles of noble metals with sizes of the order of tens of nanometers can have a significant impact on the processes of recording information in different types of optical and magnetic media.

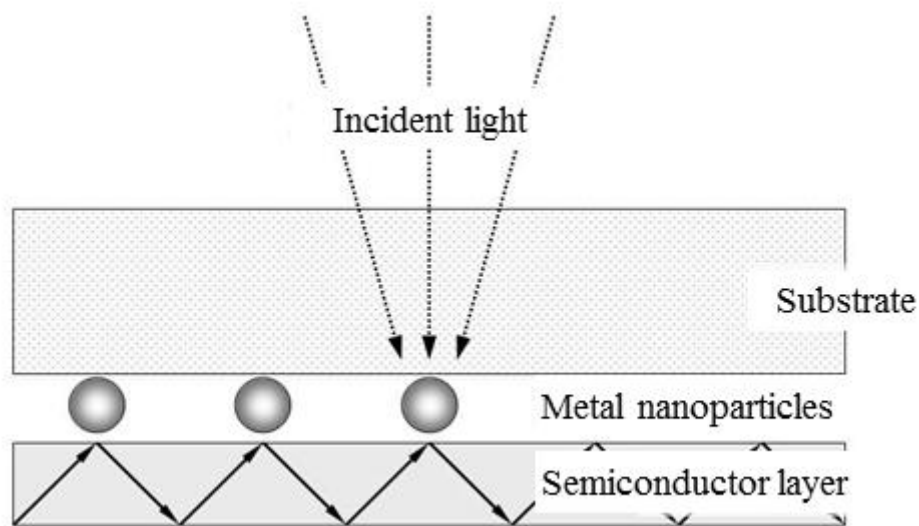


Fig. 5. Information carrier with a layer of noble metal nanoparticles

Another approach to creating superdense media is to use granular nanoscale particles. The formation of a recording layer by isolated nanometer-sized dots is very effective in suppressing thermal diffusion and allows increase the recording density. Nanodot media would be very effective in combination with a plasmonic electrical field produced on the tip of a tiny metal antenna, e.g., a silver alloy plate, around 100 nm in length and 20 nm thick in response to laser exposure. The near-field light is confined to a narrow region between the nanodot, and the antenna closely placed above it with a gap of 10-20 nm. The image of the granular restorative center is shown in Fig. 6 [13].

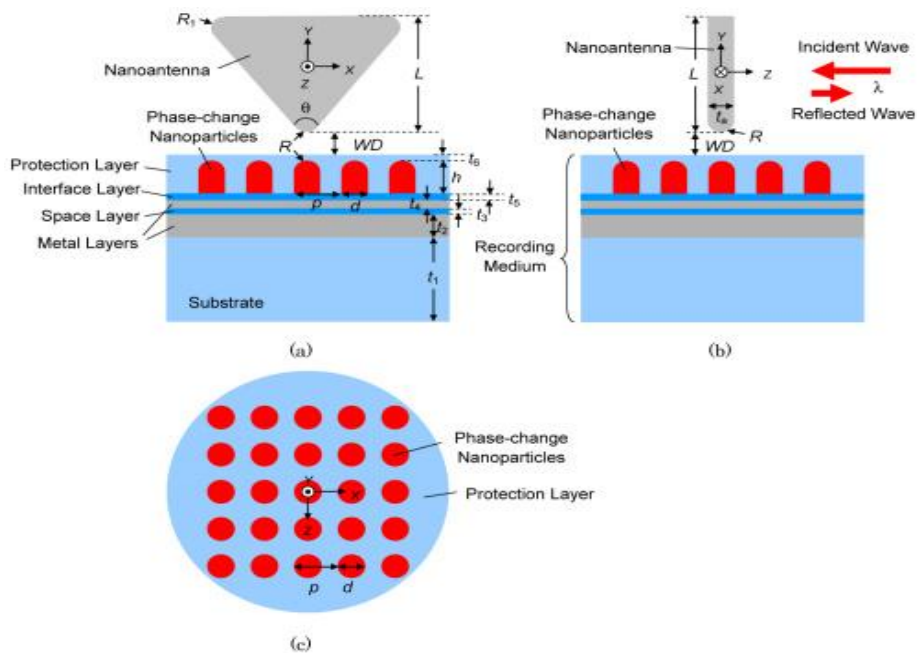


Fig. 6. Construction of a nanoantenna and a recording medium with phase-change nanoparticles and dual metal layers in the proposed high-density optical memory system: cross-sectional views on (a) XY plane at $z = 0$, (b) YZ plane at $x = 0$, and (c) medium with 5 x 5 square arrayed nanoparticles on XZ plane. [13].

Scientists from Australia and China jointly proposed a simple and broadly applicable method based on resonance energy transfer from lanthanide-doped upconversion nanoparticles to graphene oxide for nanoscale optical writing. The transfer of high-energy quanta from upconversion nanoparticles induces a localized chemical reduction in graphene oxide flakes for optical writing, with a lateral feature size of ~ 50 nm (1/20 of the wavelength) under an inhibition intensity of 11.25 MW/cm². Upconversion resonance energy transfer may enable next-generation optical data storage with high capacity and low energy consumption, while offering a powerful tool for energy-efficient nanofabrication of flexible electronic devices[17]. The principle of the proposed recording method is shown in Fig. 7.

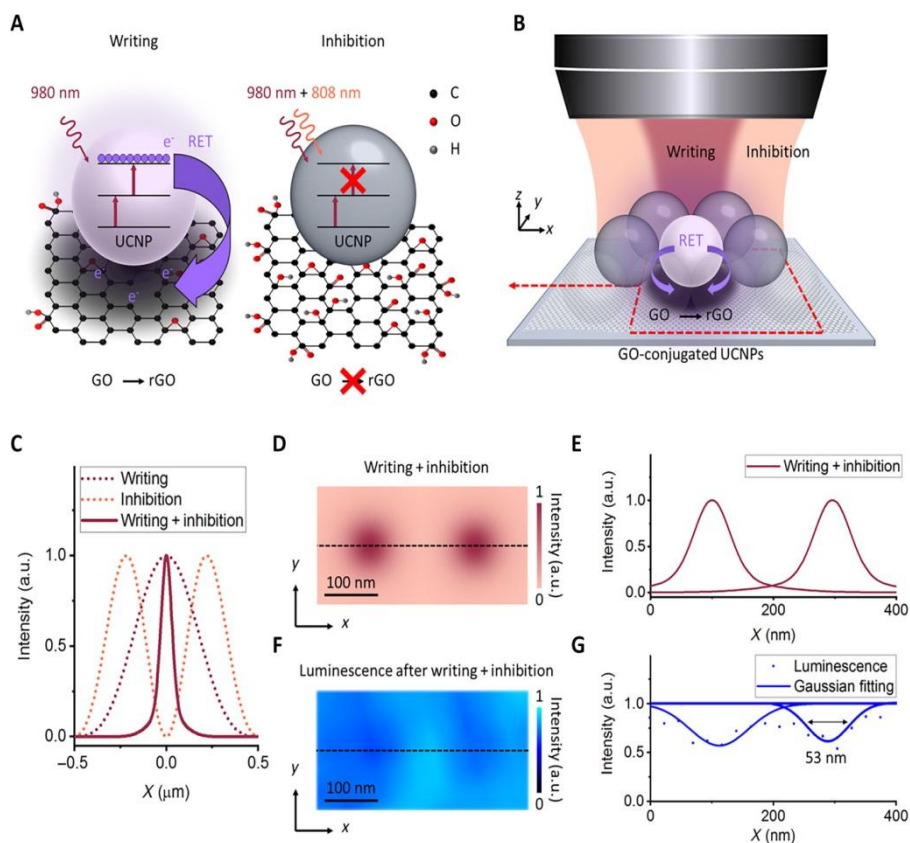


Fig. 7 Principle of nanoscale resonance energy transfer (RET) optical writing on a graphene oxide (GO)-conjugated Lanthanide-doped upconversion nanoparticles (UCNPs) nanocomposite [17].

(A) The writing beam induces GO reduction through RET of high-energy quanta from Lanthanide-doped upconversion nanoparticles (UCNPs), while the inhibition beam inhibits GO reduction through suppression of high-energy quantum generation in UCNPs. (B) The experimental setup of a dual-beam super-resolution configuration that enables writing of subdiffraction features on the nanocomposite. (C) Simulated intensity distribution of the 980-nm writing beam with a Gaussian shape (writing), the 808-nm inhibition beam with a doughnut shape (inhibition), and their spatial overlap (writing + inhibition) along the radial direction in the focal plane. (D) Simulated intensity distribution on the nanocomposite irradiated with the dual-beam super-resolution configuration (writing + inhibition) with a writing beam intensity of 0.13 MW/cm² and an inhibition beam intensity of 11.25 MW/cm². (E)

Simulated intensity profile along the dashed line in (D). (F) The 450-nm upconversion luminescence emission intensity from the nanocomposite after irradiation with the dual-beam super-resolution configuration (writing + inhibition). (G) Intensity profile along the dashed line in (F). [17].

Super-resolution photoinduction-inhibition nanolithography

It is proposed to use two-beam exposure systems to form nanoscale structures. There are significant problems in the choice of materials with large two-photon absorption cross-section, high mechanical strength and sufficient photoinhibition function for the implementation of two-sided optical lithography based on the polymerization and photoinhibition strategy [18-21]. Compared with single-beam optical lithography, two-beam optical lithography utilizes a doughnut-shaped inhibition beam to inhibit the photopolymerization triggered by the writing beam at the doughnut ring, leading to reduced feature size and improved resolution (Fig. 8).

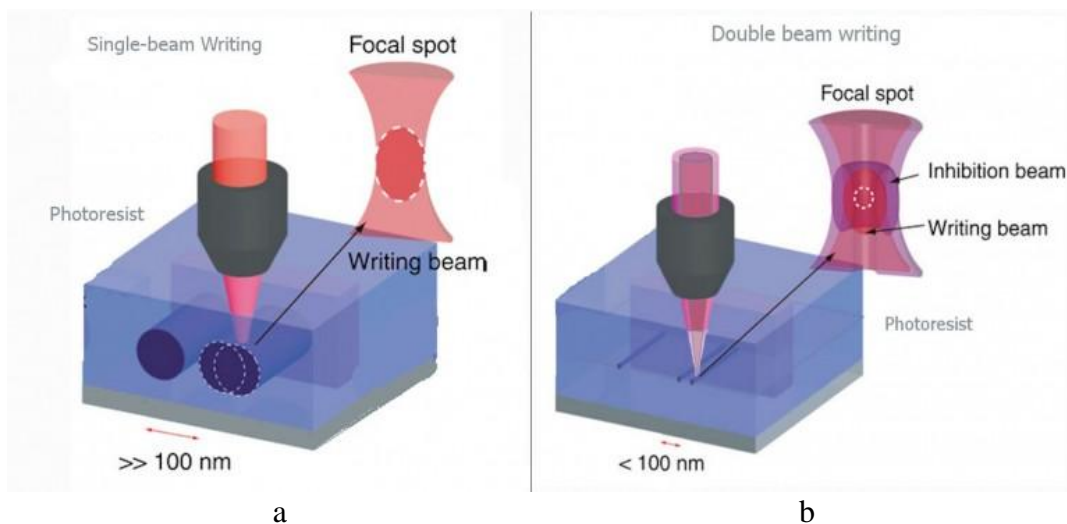


Fig. 8. Comparison of the effective region of polymerization for a one-color laser spot and for a two-color photoactivation/photoinhibition laser spot (Image: Swinburne University of Technology) [19]

Two-beam optical lithography which utilizes a doughnut-shaped inhibition beam to inhibit the photopolymerization triggered by the writing beam at the doughnut ring, leading to reduced feature size and improved resolution. Although both focused writing and inhibition beams result in the spot size limited by diffraction, the fabricated feature size and resolution by two-beam optical lithography can break the limit defined by the diffraction spot size of the two focused beams. In fact, the smallest feature size and the highest resolution are limited by the mechanical strength of the solidified material, which can be far beyond the diffraction limit provided that an appropriate photoresin with high mechanical strength can be developed [19]. Chemical and physical processes driven by multiphoton absorption make possible the fabrication of complex, 3D structures with feature sizes as small as 100 nm.

Although both focused writing and inhibition beams result in the spot size limited by diffraction, the fabricated feature size and resolution by two-beam optical lithography can break the limit defined by the diffraction spot size of the two focused

beams. In fact, the smallest feature size and the highest resolution are limited by the mechanical strength of the solidified material, which can be far beyond the diffraction limit provided that an appropriate photoresin with high mechanical strength can be developed. But this breakthrough has not yet been achieved. The Australian researchers demonstrate 3D deep sub-diffraction optical lithography with 9 nm (1/42 for the wavelength of the inhibition beam) feature size and 52 nm (1/7) two-line resolution in a resin that can efficiently harness two-photon polymerization (2PP) and single-photon inhibition [19]. The key to 3D deep sub-diffraction optical lithography is the development of a unique material with two chemical activation channels. One is for photopolymerization and the other is for photoinhibition. For this aim, the material should be designed to satisfy the following requirements. First, it should include an initiator that is highly photosensitive to two-photon absorption generated by a writing beam, which allows for the near-threshold fabrication. Accordingly, it is possible to achieve a minimum degree of photopolymerization required for building solidified structures with a feature size smaller than the focal spot of the writing beam. Second, it should exhibit an effective inhibition of the two-photon photopolymerization (2PP) process, which is achieved by a doughnut-shaped inhibition beam in a wavelength region different from the writing beam. The cross excitation between the writing and the inhibition beams, which means the excitation of the inhibitor by the writing beam or the excitation of the initiator by the inhibition beam, should be avoided. Third, the threshold intensity I_{th} for the writing beam to generate 2PP should be as low as possible to avoid photodamage and uncontrolled thermal process. Fourth, it should exhibit the sufficient mechanical strength so that the structures fabricated at the near-threshold condition can survive during the wash-out developing process and withstand the unavoidable stress [19].

Conclusions

Increasing the resolution of recording media based on vitreous chalcogenide semiconductors can be achieved by choosing the recording modes and composition of glasses, in which the most pronounced nonlinearity of the exposure characteristics of photosensitive material, as well as the introduction into the structure of recording media nanoparticles of noble metals.

1. Крючин А.А., Петров В.В. Влияние нелинейности регистрирующей среды на плотность записи информации в оптических запоминающих устройствах / Квантовая электроника. — 1997. — Т. 4, № 1. — С. 188–190.
2. Kryuchyn A.A., Petrov V.V., Kostyukevych S.O. High density optical recording in thin chalcogenide films. *J. Opt. and Advanc. Mat.* 2011. Vol. 13. No. 11–12. P. 1487–1492.
3. Петров В.В. Крючин А.А. О светочувствительности систем на основе стеклообразных халькогенидных полупроводников при высокой мощности облучения / В.В. Петров, А.А. Крючин // Квантовая электроника. — 1974. — Т. 1, № 12. — С. 2618–2620.
4. Костышин М.Т., Костюкевич С.А. Поведение светочувствительной системы Ag-As₂S₃ при облучении импульсным лазерным излучением большой мощности / М.Т. Костышин, // Укр. физ. журн. — 1981. — Т. 26, № 9. — С. 1561–1563.
5. Meinders E.R., Rastogi R., Mark Van der Veer [et al.] Phase-transition Mastering of high-density Optical Media // *Jap. J. Appl. Phys.* – 2007. – 46(6B). – P. 3987-3992.
6. Noach S., Manevich M., Eisenberg N.P., Davidov D., Klebanov M., Lubin V. Optical near-field lithography in chalcogenide films. *Optical Materials.* 2006. Vol. 28. P. 1054–1057.

- <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.06.004>
7. Неорганічна фотолітографія. Монографія / [Петров В.В., Крючин А.А., Костюкевич С.О., Рубіш В.М.] / Нац. акад. наук України, Ін-т проблем реєстрації інформації, Ін-т фізики напівпровідників. — К.: ІМФ НАНУ, 2007. — 195 с.
 8. Helseth L.E. Breaking the diffraction limit in nonlinear materials. *Optics Communications*. 2005. Vol. 256. No. 4–6. P. 435–438. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2005.06.074>
 9. Wu Y., Chong C.T. Theoretical analysis of a thermally induced superresolution optical disk with different readout optics. *Appl. Opt.* 1997. Vol. 36. P. 6668–6682. <https://doi.org/10.1364/AO.36.006668>
 10. Wei J., Jiao X. Super-resolution nanopatterns and optical recording in chalcogenide phase change thin films by direct laser writing //Proc. SPIE 7125, Eighth International Symposium on Optical Storage and 2008 International Workshop on Information Data Storage, 712505 (19 March 2009); <https://doi.org/10.1117/12.825533>
 11. Indutny I., Kryuchin A., Borodin Yu., Danko V.A., Lukaniuk M.V., Minko V.I., Shepelyavy P.E., Gera E.V., Rubish V.M. Optical Recording of Micro- and Nano- Relief Structures on Inorganic Resists Ge-Se. *Data Recording, Storage and Processing*. 2013. Vol. 15. No. 4. P. 3–14.
 12. Петров В.В., Крючин А.А., Куницький Ю.А., Рубіш В.М., Лапчук А.С., Костюкевич С.О. Методи нанолітографії. Київ: Наук. думка, 2015. 262 с.
 13. Teruhiro Shiono, Keiichi Matsuzaki, and Shigeru Furumiya Near-field recording on phase-change nanoparticles and reflective reproduction from nanoantenna utilizing plasmonic resonance for high-density optical memory *Optics Express* Vol. 21, Issue 21, pp. 25532–25543(2013) <https://doi.org/10.1364/OE.21.025532>
 14. Shi L.P., Chong T.C., Yao H.B., Tan P.K., Miao X.S. Super-resolution near-field optical disk with an additional localized surface plasmon-coupling layer. *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 91. P. 10209. <https://doi.org/10.1063/1.1476068>
 15. Fukaya T., Buchel D., Shinbori S., Tominaga J., Atoda N. Micro-optical nonlinearity of a silver oxide layer. *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 89. P. 6139. <https://doi.org/10.1063/1.1365434>
 16. Chu T.C., Liu W.-Ch., Tsai D.P. Enhanced resolution induced by random silver nanoparticles in near-field optical disks. *Opt. Commun.* 2005. Vol. 246. P. 561–567. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2004.11.001>
 17. S. Lamon, Y. Wu, Q. Zhang, X. Liu, M. Gu Nanoscale optical writing through upconversion resonance energy transfer *Science Advances* 24 Feb 2021: Vol. 7, no. 9, eabe2209 DOI: 10.1126/sciadv.abe2209
 18. W. Hell, and J. Wichmann, “Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy,” *Opt. Lett.* 19(11), 780–782 (1994).
 19. Zongsong Gan, Yaoyu Cao, Richard A. Evans & Min Gu . Three-dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size//NATURE COMMUNICATIONS | DOI: 10.1038/ncomms3061
 20. Michael P. Stocker, Linjie Li, Rafael R. Gattass & John T. Fourkas Multiphoton photoresists giving nanoscale resolution that is inversely dependent on exposure time//Nature Chemistry 2011, 3, 223–227 doi:10.1038/nchem.965
 21. Петров В.В. Multi-Photon Microscopy and Optical Recording / В.В. Петров, А.А. Крючин, Є.В. Беляк, А.С. Лапчук // НАН України Ін-т проблем реєстрації інформації. – Київ: Академперіодика, 2016. – 156с.

Модельні розрахунки дисперсії фононів в концепції над просторової симетрії

Небола І.І., Катаниця А.Ф., Шкирта І.М., Пал Ю.О., Очкай І.І.

Вступ

Проблема розрахунку динаміки ґратки кристалів залишається однією з важливих задач фізики твердого тіла. Дослідження динамічних властивостей реальних фізичних об'єктів (кристалів, систем) передбачає поряд з детальним аналізом експериментальних даних проведення теоретичного вивчення. Неможливість в деяких випадках кількісно описати динаміку ґратки реальних дефектних кристалічних утворень аналітично, стимулює розвиток чисельних методів розрахунку в рамках концепції коректних мікроскопічних моделей.

Чисельне моделювання коливних спектрів відкриває перспективи в плані прогнозування фізичних властивостей нових матеріалів, що особливо виявляється значимим при вивченні динаміки ґратки неупорядкованих об'єктів з різного роду порушеннями як структури, так і хімічного складу.

Розрахунки фононних спектрів складних кристалів базуються на двох методах. Один, розв'язує систему рівнянь Ньютона виходячи з адіабатичного наближення, де підсистема ядер описується класично [1]. Інший, обходячи адіабатичне наближення, знаходить зміну повної енергії системи атомів при врахування малих зміщень ядер [2]. Обидва підходи послідовно використовують висновки теоретико-групового аналізу [3].

Розглянемо доповнення, що виникають при розгляді динаміки ґратки, при описі кристалічної структури в концепції над просторової симетрії [4-7].

Будемо виходити для опису структури елементарної комірки складного кристалу з ідеї ґраткової решітки порядку $3 \cdot n$ [8]. Кристалічна структура цілого ряду складних кристалічних сполук кубічної сингонії тоді може бути описана в наближенні над ґратки певного порядку.

Проілюструємо схему модельних розрахунків фононних спектрів для випадку одномірних ланцюгів.

Модель інваріантних складних одномірних кристалів, упорядкованих в додатковому одномірному просторі $V_E \oplus V_d$, приведена на рис. 1.1.

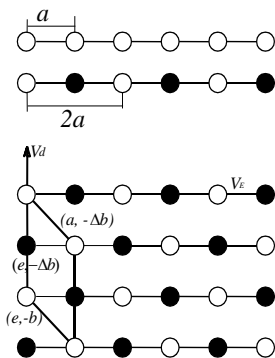


Рис. 1.1. Модель інваріантних двоатомних одновимірних кристалів

(1+1) - вимірний простір описується базисом

$$\begin{aligned} a_1(2) &= (a, -\frac{b}{2}); \\ a_2(2) &= (0, b); \end{aligned} \quad (1)$$

та оберненим до
нього

$$\begin{aligned} a_1^*(2) &= (\frac{2\pi}{a}, 0); \\ a_2^*(2) &= (\frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{b}) \end{aligned} \quad (2)$$

Узагальнені вектори трансляції, тобто вектори трансляції у над просторі $V_E \oplus V_d$, зображені на рис. 1.1 товстими лініями .

Включення в розгляд (3+d)- вимірних базисів та поняття протокристалу дає можливість описувати структуру складних кристалів у вигляді природної надгратки.

Проведемо аналіз моделі одно параметричного одномірного кристалу, що складається з атомів трьох сортів (рис. 1.2.а).

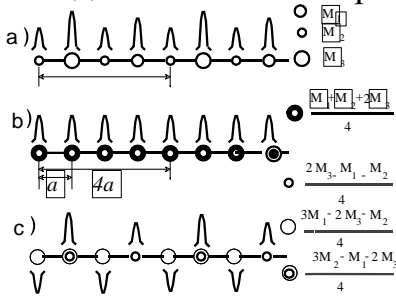


Рис. 1.2. Модель одно параметричного одномірного кристалу.

Одно параметричність означає, що розглядається упорядкована модель твердого розчину, у якому вузли відрізняються один від одного лише сортом атому. Одно параметричність такої моделі передбачає існування "неупорядкованої" фази з параметром ґратки a. Цю трансляційно інваріантну "неупорядковану" фазу можемо розглядати як протокристал з одно сортними "сірими" атомами у вузлах $V_E \oplus V_d$ над простору (рис.1.2.б).

У концепції над просторової симетрії вводяться (3+d)-вимірні функції повторення, визначені в $V_E \oplus V_d$ просторі. В загальному вигляді їх можна представити таким чином: де $(a-\Delta b_i)$, $(0, b_i)$ утворюють (3+d)-вимірний базис, а у випадку функцій повторення базис у прямому просторі

та оберненому

$$\begin{aligned} a_1 &= (a, -b/4), \\ a_{1+1} &= (0, b) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} a_1^* &= (\frac{2\pi}{a}, 0), \\ a_{1+1}^* &= (\frac{\pi}{2a}, \frac{2\pi}{b}). \end{aligned} \quad (4)$$

Вектор модуляції $q=\pi/2a$, визначений через обернений базис (4), і задає при умові $4q=K$ (вектор оберненої ґратки протокристалу) сукупність чотирьох векторів модуляції, що розпадаються в залежності від точкової симетрії на чотири одно векторні зірки або одну двох векторну зірку $(q, -q)$, та дві одно векторні $(0, (2q))$. Якщо включити всі вектори модуляції в розгляд то мотив кристалу може бути представлений у вигляді:

$$\rho_{кр}(n, \Delta n) = \sum_{s=0}^3 \rho(sq, sb^*) e^{i(sq n - sb^* \Delta n)}. \quad (5)$$

Неважко бачити, що якщо визначити $\rho(0,0)$ як мотив протокристалу, а суперпозицію $\rho(q,b^*), \rho(2q,2b^*), \rho(3q,3b^*)$ - як модулюючий доданок, то

$$\rho(n, \Delta n) = \rho_0(n, \Delta n) + \delta\rho(n, \Delta n), \quad (6) \quad \text{де} \quad \delta\rho(n, \Delta n) = \sum_{s=1}^3 \rho(sq, sb^*) e^{is(qn - b^* \Delta n)}. \quad (7)$$

Мотив протокристалу має вигляд:

$$\rho_0(n, \Delta n) = \frac{m_1 + m_2 + m_3 + m_4}{4} = const, \quad (8)$$

а амплітуди модулюючих доданків –

$$\rho(q, b^*) = \frac{m_1 - m_3 - i(m_2 - m_4)}{4}; \quad \rho(2q, 2b^*) = \frac{m_1 + m_3 - m_2 - m_4}{4}; \quad (9)$$

$$\rho(3q, 3b^*) = \frac{m_1 - m_3 + i(m_2 - m_4)}{4}.$$

1. Основні аспекти методики розрахунку фононних спектрів в концепції над просторової симетрії.

Композиційні особливості реалізації складних кристалів та систем твердих розчинів за механізмом заповнення різносортовними атомами та вакансіями трансляційно еквівалентних позицій, заданих базисом протокристалу, охоплюються концепцією над просторової симетрії. При цьому можуть бути враховані різні комбінації базисів протокристалу і реального кристалічного утворення разом із всіма можливими варіантами композиційного заповнення кристалографічних позицій. Використання повної сукупності векторів модуляції дозволяє визначити амплітуди масових модуляційних функцій і на їх основі згенерувати узагальнену динамічну матрицю реального фізичного об'єкту та матрицю масового збурення. Перша задається у вигляді суперпозиції динамічних матриць протокристалу, визначених у різних точках зони Бриллюена (ЗБ), пов'язаних векторами модуляції. Друга – описується амплітудами масових модуляційних функцій.

Розв'язок матричного рівняння відносно $\omega^2(k)$ дозволяє визначити дисперсійні залежності фононного спектру, а врахування різних варіантів композиційного заповнення – відслідковувати за їх генезисом [4-7].

В концепції над просторової симетрії дисперсійні криві фононного спектру кристалічного утворення визначаються як розв'язки матричного рівняння при умові рівності нулеві визначника виду:

$$\left| D_{\alpha\beta}(k + q_i) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} - \omega^2 \rho_{(i-j)} \delta_{\alpha\beta} \right| = 0, \quad (10)$$

де $D_{\alpha\beta}(k + q_i)$ – динамічні матриці одноатомного протокристалу, визначені у точках ЗБ $(k + q_i)$, $\rho_{(i-j)} = \rho_i(q_i, \Delta^* b_{ij}^*)$ – амплітуди масової модуляційної функції, задані для вектора модуляції $(q_i - q_j)$, k – хвильовий вектор, q_i – вектори модуляції, α, β – координати x, y, z .

Динамічні матриці протокристалу $D_{\alpha\beta}(k+q_i)$ визначаються із співвідношення:

$$D_{\alpha\beta}(k+q_i) = \sum_{(n \neq 0)} \alpha_n \frac{n_\alpha n_\beta}{n^2} (1 - e^{i(k+q_i)n}) \quad (11)$$

де α_n – силова постійна взаємодії атома у 0-й позиції і n -ним сусіднім атомом, n_α, n_β – проекції вектора n на осі α, β .

Розрахунок частот фононних мод можна отримати, прирівнявши до нуля визначника, записаного у дещо іншому вигляді [5]:

$$|\rho_i^{(D)}(k-q_i, \Delta^* b_{ij}^*) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} - \omega^2 \rho_{(i-j)} \delta_{\alpha\beta}| = 0, \quad (12)$$

де $\rho_i^{(D)}(k-q_i, \Delta^* b_{ij}^*) = \rho_i^{(D)}$ – амплітуди модуляційних функцій узагальненої динамічної матриці реального фізичного об'єкту (кристалу чи системи).

Розв'язуючи систему рівнянь

$$D_{\alpha\beta}^{r_k}(k+q_i) = \sum_{j=1}^n \rho_i^{(D)}(k-q_i, \Delta^* b_{ij}^*) e^{iq_j r_k}, \quad (13)$$

відносно амплітуд модуляційних функцій $\rho_i^{(D)}$ динамічної матриці, отримуємо розв'язки у вигляді суперпозиції динамічних матриць, визначених для кожної із n позицій ($sa \times sa \times sa$) – над ґратки.

У загальному випадку знаходження власних значень для фононного спектру зводиться до секулярного рівняння виду:

$$|\mathbf{A} - \mathbf{B}\omega^2| = 0, \quad (14)$$

де \mathbf{A} – динамічна матриця реальної структури, \mathbf{B} – матриця масового збурення.

У еквідистантному наближенні для моделі допускаємо, що силова характеристика залежить тільки від відстані між атомами і, тоді, взаємодія різносортних атомів, які знаходяться у рівновіддалених позиціях, однакова. Це дозволяє формувати матрицю \mathbf{A} у квазідіагональному вигляді. У нееквідистантному наближенні крім відстані між атомами враховуємо також і різницю між ними. При цьому, розрахунок динамічної матриці здійснюємо у точці $(k-q_i)$, а її розклад проводимо по параметру b_j^* .

Аналогічно, розв'язуючи систему рівнянь

$$m(r_k) = \sum_{j=1}^s \rho(q) e^{iq_j r_k}, \quad (15)$$

відносно амплітуд масових модуляційних функцій $\rho(q_j) = \rho_j$, s – кількість атомів у примітивній комірці кристалічного утворення.

Таким чином, побудова узагальненої динамічної матриці $\rho_i^{(D)}(k-q_i, \Delta^* b_{ij}^*)$ розмірності $(3s \times 3s)$ лежить в основі розрахунку динаміки ґратки, а її елементи залежать від силових постійних α_n .

Найбільш зручною для демонстрації більшості можливостей над просторового підходу може розглядатися модель кристалічної структури сімейства перовськіту як природної $(2a \times 2a \times 2a)$ – над ґратки, для якої властиве еквідистантне розміщення атомів різного сорту. Крім того, опишемо цю

структуру і в базисі також у базисі $(4a \times 4a \times 4a)$ – над гратки, ввівши в розгляд цілий ряд додаткових кристалографічних орбіт.

Реалізація поетапного ускладнення опису реальних кристалічних структур шляхом набору найбільш очевидних $(3+d)$ – мірних базисів дозволяє ввести $(3+d)$ – мірний над простір, який охоплює можливість заповнення всіх позицій простої кубічної гратки (ПКГ) структур з $(sa \times sa \times sa)$ – над гратками загальною кількістю, що дорівнює s^3 .

2. Модель кристалічної структури BaTiO_3 і її над просторовий опис.

Виходячи з базису ПКГ, $(3+d)$ – мірний опис кристалів сімейства перовськіту з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою охоплює сукупність із восьми векторів модуляції, яка може бути розкладена за 4 зірками векторів модуляції (табл. 1)[9].

Таблиця 1

Сукупності позицій, об'єднаних в орбіти, та модуляційних векторів - у зірки структури типу ABC_3 з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою сімейства перовськіту

Атоми	Номер орбіти (позиції)	Позиції атомів, об'єднані в орбіти	Номер зірки (вектора модуляції)	Вектори модуляції, об'єднані в зірки
B	1(1)	[0,0,0]	1(1)	[0,0,0]
A	2(2)	[a,a,a]	2(2)	$[\pi/a, \pi/a, \pi/a]$
C	3(3-5)	[a,0,0]; [0,a,0]; [0,0,a]	3(3-5)	$[\pi/a, 0, 0]$; $[\pi/a, 0, \pi/a]$; $[0, \pi/a, \pi/a]$
	4(6-8)	[a,a,0]; [a,0,a]; [0,a,a]	4(6-8)	$[\pi/a, \pi/a, 0]$; $[\pi/a, 0, \pi/a]$; $[0, \pi/a, \pi/a]$

Вони відповідають чотирьом орбітам, які визначаються за допомогою радіус-векторів: $r_B = (0,0,0)$, $r_A = 2a(1/2, 1/2, 1/2)$, $r_C = 2a(1/2, 0, 0)$, $r_{vacancy} = 2a(1/2, 1/2, 0)$.

Оскільки нас цікавить аналіз ситуації з частковим заповненням різних кристалографічних орбіт атомами одного сорту, то, ввівши додатково в розгляд цілий ряд орбіт, при переході від структури перовськіту з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою до такої з $(4a \times 4a \times 4a)$ – надграткою, в базисі ПКГ, як видно з рис.1, при описі такої модульованої структури необхідно враховувати повні сукупності із 64 позицій та 64 векторів модуляції, які можуть бути розкладені за 10 зірками [5]: двома 1-векторними зірками - $[0,0,0]$ та $[\pi/a, \pi/a, \pi/a]$; двома 3-векторними зірками - $[\pi/a, 0, 0]$ та $[\pi/a, \pi/a, 0]$; двома 6-векторними зірками - $[\pi/2a, 0, 0]$ та $[\pi/2a, \pi/a, \pi/a]$; однією 8-векторною зіркою - $[\pi/2a, \pi/2a, \pi/2a]$ та трьома 12-векторними зірками - $[\pi/2a, \pi/2a, 0]$, $[\pi/2a, \pi/2a, \pi/a]$ та $[\pi/2a, \pi/a, 0]$. У цьому випадку об'єм прямої гратки збільшується у 8 разів, а, відповідно, об'єм ЗБ зменшується у стільки ж разів. Розмірність узагальненої динамічної матриці модульованої структури (192×192) .

При виборі в якості базової структури протокристалу гранецентрованої кубічної (ГЦК) гратки необхідно забезпечити вакансії у всіх позиціях, відмінних від ГЦК базису.

В цьому випадку для структур сімейства перовськіту повна сукупність векторів модуляції містить 16 векторів модуляції, які розподіляються за п'ятьма модифікованими зірками векторів модуляції: двома 1-векторними зірками - $[0,0,0]$ та $[\pi/a, \pi/a, \pi/a]$; двома 3-векторними зірками - $[\pi/a, 0, 0]$ та $[\pi/a, \pi/a, 0]$ та однією 8-векторною зіркою - $[\pi/2a, \pi/2a, \pi/2a]$.

(3 + 3) – мірний базис у цьому вирадку має наступні базові вектори:

прямого:	оберненого:	
$a_1 = (\bar{a}, a, a, b/2, \bar{b}/2, \bar{b}/2);$	$a_1^* = (0, \pi/a, \pi/a, 0, 0, 0);$	
$a_2 = (a, \bar{a}, a, \bar{b}/2, b/2, \bar{b}/2);$	$a_2^* = (\pi/a, 0, \pi/a, 0, 0, 0);$	
$a_3 = (a, a, \bar{a}, \bar{b}/2, \bar{b}/2, b/2);$	$a_3^* = (\pi/a, \pi/a, 0, 0, 0, 0);$	
$a_4 = (0, 0, 0, 0, b, b);$	$a_4^* = (\bar{\pi}/2a, \pi/2a, \pi/2a, \bar{\pi}/b, \pi/b, \pi/b);$	(16)
$a_5 = (0, 0, 0, b, 0, b);$	$a_5^* = (\pi/2a, \bar{\pi}/2a, \pi/2a, \pi/b, \bar{\pi}/b, \pi/b);$	
$a_6 = (0, 0, 0, b, b, 0);$	$a_6^* = (\pi/2a, \pi/2a, \bar{\pi}/2a, \pi/b, \pi/b, \bar{\pi}/b);$	

Отриманий результат дозволяє узагальнити структуру типу перовськіту, а саме, 16 векторів модуляції задають 16 атомів у примітивній комірці, а п'ять зірок допускають наявність п'яти різних сортів атомів. Структурна формула такого класу речовин сімейства перовськіту має вигляд $AB(CD)_3E_8$. Розмірність узагальненої динамічної матриці такої модульованої структури (48×48).

Зауважимо, що при описі структури сімейства перовськіту, виходячи з ОЦК-базису протокристалу, повна сукупність векторів модуляції містить 32 вектори модуляції, а розмірність узагальненої динамічної матриці модульованої структури (96×96).

3. Модель кристалічної структури Cu_6PS_5Br і її над просторовий опис.

Сімейство аргиродиту є одним із цікавих сімейств кристалічних структур, що характеризуються частковою заселеністю частини кристалографічних орбіт атомами одного сорту і проявляють суперіонну провідність [10]. Кристалічна структура представника цього сімейства – суперіоніка Cu_6PS_5Br в низькосиметричній фазі складається з аніонного каркасу і характерним для кристалів сімейства аргиродиту заповненням атомів Cu в позиціях катіонного каркасу (рис.1). На зображеннях Патерсона піки задають заселеність наступних положень: 24-кратно виродженої позиції (g), 16-кратно виродженої позиції (e) та двох із чотирьох 4-кратно виродженої позиції (a), (b), (c), (d). Відповідно до цього вибрано наступні розміщення атомів: Cu у $24(g)$ з $x=0$, 16 із 20 S у $16(e)$ із $x=3/8$, а 4 S у $4(c)$, 4 Br у $4(a)$, атоми P у $4(b)$.

Аналіз зображень Фур'є й інші результати вказують на те, що атоми Cu розупорядковані із $24(g)$ у чотири різні (суміжні) позиції, а саме, 48 (h) [$Cu(1), Cu(2), Cu(3), Cu(6)$], у $16(e)$ із $x=1/8$ [$Cu(5)$] та у $24(f)$ із $x=1/4$ [$Cu(4)$]. Крім того, положення $4(a)$ та $4(c)$ мають змішану заселеність атомами Br та S , а атоми P , що були прив'язані до положень $4(b)$, частково змістилися у $4(d)$, тому обидві позиції заповнені тільки частково.

В роботах розпочато дослідження кристалічної структури високотемпературної фази кристалу Cu_6PS_5Br . Її аналіз вказує на значну зміну заселеності багатьох кристалографічних позицій.

Для розрахунку фононного спектру кристалу Cu_6PS_5Br методом ab initio в роботі була вибрана модель структури з координатами атомів і їх заселеністю, наведеними в табл.2.

Таблиця 2.

Кристалографічні позиції атомів модельних кристалічних структур Cu_6PS_5Br

Атом	Координати згідно	Заселеність згідно	Координати Згідно	Заселеність згідно	Координати згідно нашої роботи	Заселеність згідно нашої роботи
$Cu(1)$	(0.02362,0.25,0.25)	0.624	(0.01747, 0.25, 0.25)	1.0	(0,0,1/4,1/4)	1.0, (5/6 і 4/6)
$Cu(2)$	(0.01914, 0.30918, 0.30918)	0.376		0.0	(0,5/16,5/16).	0.0 ,(1/12,2/12)
Br	(0,0,0)	0.989	(0,0,0)	1.0	(0,0,0)	1.0
$S(1)$	(0.25,0.25,0.25)	0.989	(0.25,0.25,0.25)	1.0	(1/4,1/4,1/4)	1.0
$S(2)$	(0.62183, 0.62183, 0.62183)	1.0	(0.62183, 0.62183, 0.62183)	1.0	(5/8, 5/8, 5/8)	1.0
P	(0.5,0.5,0.5)	1.0	(0.5,0.5,0.5)	1.0	(1/2,1/2,1/2)	1.0

Проаналізована дисперсія фононного спектру в моделі кристалічної структури кристалу Cu_6PS_5Br з врахуванням 32-кратної мультиплікації об'єму примітивної ОЦК ґратки протокристалу в базисі (\bar{a}, a, a) , (a, \bar{a}, a) , (a, a, \bar{a}) і структурою реального кристалу з примітивною ГЦК надґраткою з базисом $(4a, 4a, 0)$, $(4a, 0, 4a)$, $(0, 4a, 4a)$ з нульовою заселеністю позиції $Cu(2)$.

Спроба врахування часткової заселеності позиції $Cu(2)$ вимагає переходу до моделі з врахуванням 512-кратної мультиплікації елементарних комірок протокристалу з ГЦК базисом $(a, a, 0)$, $(a, 0, a)$, $(0, a, a)$ і надґратки з ГЦК базисом $(8a, 8a, 0)$, $(8a, 0, 8a)$, $(0, 8a, 8a)$, а саме, $8*8*8=512$ мультиплікацією.

У цьому випадку опис окупаційно-модульованої ГЦК надґратки $(8a, 8a, 0)$, $(8a, 0, 8a)$, $(0, 8a, 8a)$ задається в $(3+3)$ -мірному просторі прямого і оберненого простору в метриці ГЦК ґратки $(0, a, a)$, $(a, 0, a)$, $(a, a, 0)$:

$$\begin{aligned}
 a_1 &= (a, a, 0, \bar{b}/8, \bar{b}/8, 0); & a_1^* &= (\bar{\pi}/a, \pi/a, \pi/a, 0, 0, 0); \\
 a_2 &= (a, 0, a, \bar{b}/8, 0, \bar{b}/8); & a_2^* &= (\pi/a, \bar{\pi}/a, \pi/a, 0, 0, 0); \\
 a_3 &= (0, a, a, 0, \bar{b}/8, \bar{b}/8); & a_3^* &= (\pi/a, \pi/a, \bar{\pi}/a, 0, 0, 0); \\
 a_4 &= (0, 0, 0, b, b, 0); & a_4^* &= (\bar{\pi}/8a, \pi/8a, \pi/8a, \bar{\pi}/b, \pi/b, \pi/b); \\
 a_5 &= (0, 0, 0, b, 0, b); & a_5^* &= (\pi/8a, \bar{\pi}/8a, \pi/8a, \pi/b, \bar{\pi}/b, \pi/b); \\
 a_6 &= (0, 0, 0, 0, b, b); & a_6^* &= (\pi/8a, \pi/8a, \bar{\pi}/8a, \pi/b, \pi/b, \bar{\pi}/b).
 \end{aligned} \tag{17}$$

Сукупність 512-ти можливих позицій атомів охоплює 30 орбіт, а множина 512-ти векторів модуляції розбивається на 30 зірок.

4. Приклади модельних фонових залежностей розрахованих для складних одномірних структур, кристалів типу ВаТіО₃ і представників сімейства аргиродитів

На рис. 4.1. і 4.2 для ілюстрації приведено розраховані схематичні коливні спектри чотириатомної одномірної структури приведеної на рис. 1.2. з різним вибором значень масових характеристик в різних позиціях. Відмітимо. Що спектр на рис.4.1 ілюструє еквівалентність розрахунків в 2а і 4а структурах з врахуванням наявності двох масових характеристик.

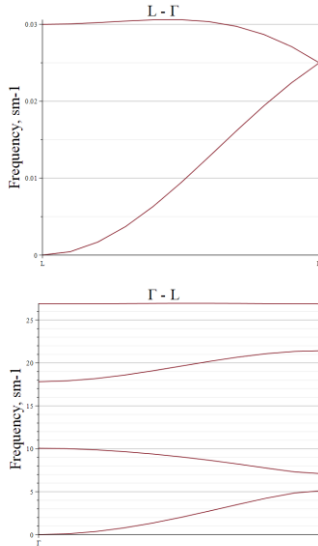


Рис. 4.1. Схематичний спектр чотириатомної одномірної структури, де $m_1 = 400, m_3 = 300;$
 $m_2 = m_4 = 0; \alpha_1 = 3, \alpha_2 = 1;$

Рис. 4.2. Схематичний спектр чотириатомної одномірної структури, де $m_1 = 80, m_3 = 50;$
 $m_2 = m_4 = 40;$
 $\alpha_1 = 140, \alpha_2 = 130, \alpha_3 = 130;$

Проведені розрахунки для кристалів типу ВаТіО₃ в рамках (2ах2ах2а) і (4ах4ах4а) продемонстрували, що вибір різних варіантів силових постійних (еквівалентне і нееквівалентне наближення) та різних варіантів часткового заповнення позицій орбіт проявляється в фонових спектрах (рис.4.3.- 4.5.).

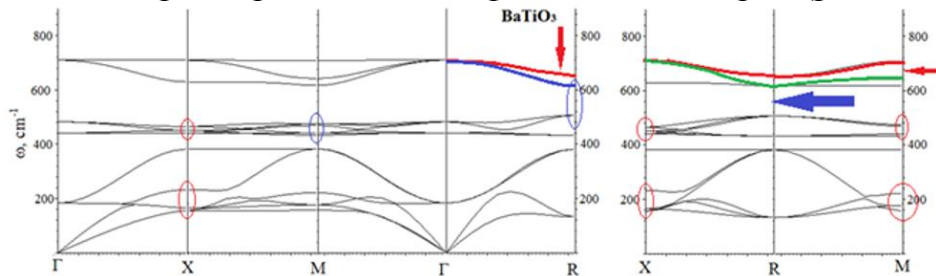


Рис 4.3. Модельні дисперсійні залежності кристалів ВаТіО₃ в еквівалентному наближенні із набором силових постійних

$$(\alpha_1 = 220 \text{ Н/М}, \alpha_{21} = 110 \text{ Н/М}, \alpha_{22} = 10 \text{ Н/М}, \alpha_3 = 30,5 \text{ Н/М}, \\ \alpha_{41} = 5 \text{ Н/М}, \alpha_{42} = 3 \text{ Н/М}, \alpha_{43} = 13 \text{ Н/М})$$

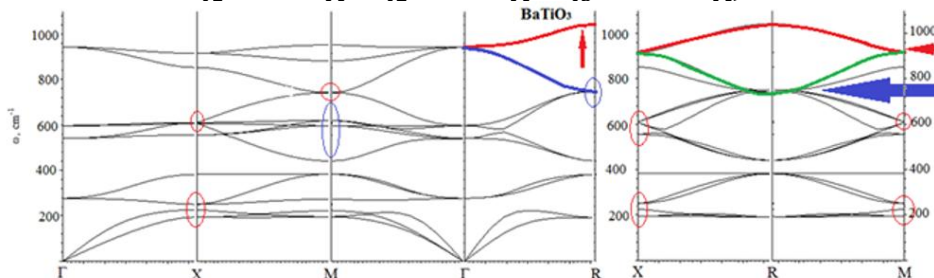


Рис 4.4. Модельні дисперсійні залежності кристалів ВаТіО₃ в нееквівалентному наближенні із набором силових постійних

$$(\alpha_1 = 220 \text{ Н/М}, \alpha_2 = 110 \text{ Н/М}, \alpha_3 = 30,5 \text{ Н/М}, \alpha_4 = 5 \text{ Н/М};)$$

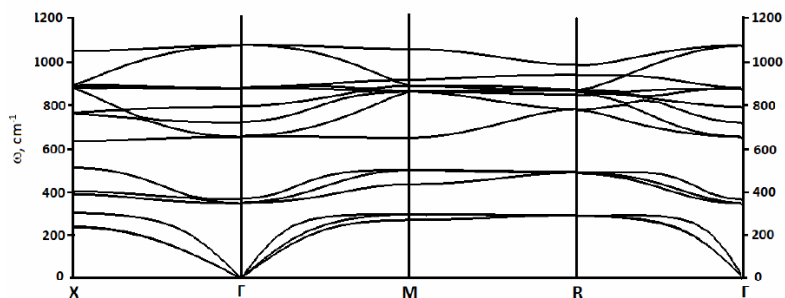


Рис. 4.5. Модельний фононний спектр кристалу BaTiO_3 (випадок конструкції з двома частково заповненими орбітами атомами кисню) ($\alpha_1 = 220(\text{Н/м})$, $\alpha_2 = 110.5(\text{Н/м})$, $\alpha_3 = 10(\text{Н/м})$, $\alpha_4 = 5(\text{Н/м})$, $\alpha_5 = 3.5(\text{Н/м})$, $\alpha_6 = 2(\text{Н/м})$).

Розгляд структури і розрахунки дисперсійних залежностей для над просторової моделі були проведені шляхом розв'язку секулярного рівняння типу (1, 4) аналогічно [11], порядку 1536×1536 із залученням 512 можливих позицій, з яких 14 заняті атомами структур $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$, а саме: I [0, 0, 0], $\text{Cu}_2(\text{Ag}_2)(142)$ [3, 3, 0], $\text{Cu}_2(\text{Ag}_2)$ (153) [0, -3, -3]*, $\text{Cu}_1(\text{Ag}_1)$ (370) [4,4,0], $\text{Cu}_1(\text{Ag}_1)$ (371) [4,0,4], $\text{Cu}_1(\text{Ag}_1)$ (372) [0,4,4]**, $\text{Cu}_1(\text{Ag}_1)$ (373) [-4,4,0], $\text{Cu}_1(\text{Ag}_1)$ (374) [-4,0,4], $\text{Cu}_1(\text{Ag}_1)$ (375) [0,-4,4], $\text{S}_2(490)$ [6,2,2], $\text{S}_2(491)$ [2,6,2], $\text{S}_2(492)$ [2,2,6], $\text{S}_2(493)$ [-6,2,2], $\text{S}_1(498)$ [4,4,4], $\text{Si}(512)$ [8,0,0]. Зірочками відмічені позиції зайняті в різних схемах розрахунків.

Динамічні матриці протокристалу вираховувалися в 512 точках зони Бриллюена. Модифікуючи заселеність кристаліграфічних позицій атомами і корегуючи значення силових постійних в еквідистантному наближенні були отримані фононні спектри для високо симетричних напрямків зони Бриллюена ГЦК г'ратки [12-15].

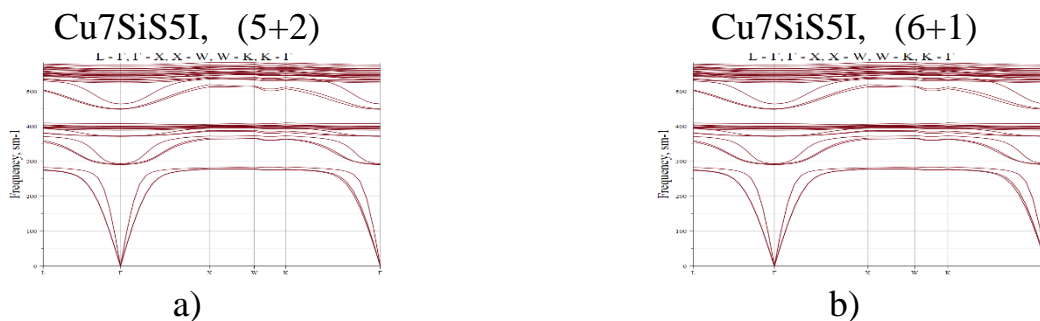


Рис.4.6. Модельні фононні дисперсійні залежності кристалів $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ розраховані для високо симетричних напрямків зони Бриллюена в схемі а) (5+2) (5 атомів локалізовані в орбіті 18 (4a,4a,0) і 2 в орбіті 10 (3a,3a,0)) і схемі б) (6+1) (6 атомів локалізовані в орбіті 18 (4a,4a,0) і 1 в орбіті 10 (3a,3a,0)) при виборі однакових значень силових постійних (powerConstants := [82.1, 0, 0, 0, 0, 3.1, 2.2, 1.7, 1., 1, 0, 0, 0, 0, 0.7, 0, 1, 5, 0, 0, 0, 2, 0, 0, 10.0, 53, 0.6, 19 (n/m)]).

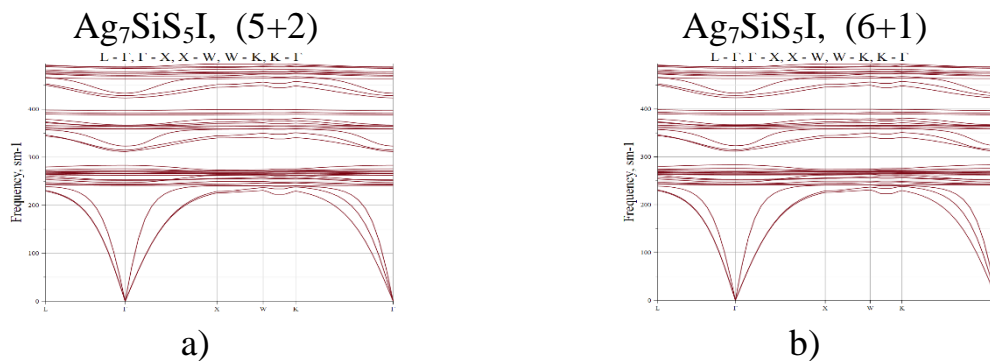


Рис.2 Модельні фоновні дисперсійні залежності кристалів Ag_7Si_5I розраховані для високо симетричних напрямків зони Бриллюена в схемі а) (5+2) (5 Ag атомів локалізовані в орбіті 18 (4a,4a,0) і 2 - в орбіті 10 (3a,3a,0)) і схемі б) (6+1) (6 атомів локалізовані в орбіті 18 (4a,4a,0) і 1 в орбіті 10 (3a,3a,0)) при виборі однакових значень силових постійних (powerConstants := Vector[row](28, [52.1, 0, 0, 0, 0, 0.1e-1, 9, 0.1e-1, 9., 0.1e-1, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 1, 5, 0, 0, 0, 2, 0, 0, 0.8e-1, 3, 1, 23.5 (n/m)]).

Значення силових констант α_n – наведені в порядку зростання віддалями між позицією орбіти 1(0,0,0) і n+1, при цьому враховувалися всі можливі варіанти віддалей між парами зайнятих атомами. Силові постійні вибиралися в еквідистантному наближенні, взаємодія визначалася тільки віддаллю і не залежала від сорту взаємодіючих пар атомів. Наприклад, для структури Cu_7Si_5I (α_{26n} – силова постійна, що описує взаємодію на віддалі $4a\sqrt{3}$ рівна 3.1 n/m, а інші відповідно:(powerConstants := [82.1, 0, 0, 0, 0, 3.1, 2.2, 1.7, 0.6, 1, 0, 0, 0, 0, 0.7, 0, 1, 5, 0, 0, 0, 2, 0, 0, 10.0, 53, 0.6, 19 (n/m)]). Для сполуки Ag_7Si_5I відповідно: (powerConstants := [52.1, 0, 0, 0, 0, 0.01, 9, 0.01, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0.7, 0, 7, 5, 0, 0, 0, 2, 0, 0, 0.08, 3, 1, 23.5]).

1. Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов// Издательство «МИР» - Москва – 1968 – 432с.
2. Feldman E.P., Stefanovich L.I. Transition from spinodal decomposition to the stage of coalescence in undercooled glasses and solid solutions// Phys. Stat. Sol.(b). 1996. Vol. 195. P. 137–148.
3. Копцик В.А. Теоретико-групповые методы в физике реальных кристаллов и теории фазовых переходов /В.А. Копцик// Теоретико-групповые методы в физике: Труды междунар. семинара. – М.: Наука. – 1980. – С. 368-381.
4. Janssen T. On the lattice dynamics of incommensurate crystal phases /T. Janssen// J.Phys.C: Solid State Phys. – 1979. – V.12, No.24. – P. 5381-5392.
5. Небола И.И. Генезис структуры и колебательных спектров кристаллов с (sa × sa × sa)–сверхрешеткой /И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, В.Я. Киндрат// Физ. тверд. тела. – 1993. – Т.35, № 7. – С. 1852-1866.
6. Nebola I.I. 3+D Dimensional bases for the complex crystals lattice dynamics modeling / [I.I. Nebola, I.M. Shkirta, A.F. Katanytsia, A.K.V. Dolynai] // The 19th Small triangle meeting on theoretical physics. – Medzilaborce, 2017. – P. 141-148.
7. Nebola I.I. Model research of phonon spectra of argyrodites family / [I.I. Nebola, A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.P. Studenyak, I.M. Shkyrta] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2018. – V. 21, No.2. – P. 134-138.
8. H. Grosse. Models in Statistical Physics and Quantum Field Theory. Berlin e.a.: Springer, 1989. 151 p.

9. І.М. Шкирта, А.Ф. Катаниця, Я.В. Пожо, І.І. Небола, І.І. Марьян. Модельні розрахунки дисперсійних залежностей структур типу $BaTiO_3$ з частковою заселеністю різних кристалографічних позицій//Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics. Issue 48. — 2020 – р. 14-20.
10. Nilges T.A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors / T. Nilges, A.A. Pfitzner // Z. Kristallogr. – 2005. – V. 220. – P. 281-294.
11. <https://maple.cloud/app/5753562177994752/Modeling+of+dispersions+of+phonon+spectra>
12. Небола І.І., Катаниця А.Ф., Штейфан А.Я., Сідей В.І., Студеняк І.П.// Фоновні спектри кристалів Cu_7SiS_5I та Ag_7SiS_5I // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2018. – V. 21, No.2. – P. 134-138.
13. Ivan Nebola, Anton Katanytsia, Viktor Studenyak, Yurii Pal, Aleksina Shteyfan, Vasil Sidey, Ihor Studenyak// Phonon Spectra of Cu_7GeSe_5I and Ag_7GeSe_5I Crystals// EEE XIIth International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT) 2021. -P. 186 - 189.I
14. I. I. Nebola1, A. F. Katanytsia, I. M. Shkyrta, J. M. Pozho, Yu. O. Pal// Modification of Phonon Spectra of Ag_7GeSe_5I and Cu_7GeSe_5I Crystals with Different Partial Population of Crystallographic Orbits//International Journal of Science and Engineering Investigations vol. 10, issue 112, May 2021. -P. 56-60.
15. І.І. Небола, А.Ф. Катаниця, А.Я. Штейфан, І.М. Шкирта, І.П. Студеняк, М. Тімко, Р. Корчанський// Model phonon spectra of Cu_7SiS_5I and Ag_7SiS_5I crystals.// Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2020. – Vol.23, N4. – P. 366-371.

Модифікування та потенційні застосування нелінійно-оптичних кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Грабар О., Цигика М., Когутич А., Глухов К., Гасинець С.

*Підгірна 46, Ужгород, 88000, Україна
alexander.grabar@uzhnu.edu.ua*

Вступ. Халькогенідні кристали сімейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ тривалий час досліджуються в якості модельних сегнетоелектричних матеріалів з різними типами фазових переходів та полікритичними точками на фазових діаграмах [1]. Ці матеріали також характеризуються високими електрооптичними, фоторефрактивними, піро- та п'єзоелектричними параметрами, що обумовлює можливості низки їх практичних застосувань.

Кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є сегнетонапівпровідниками з відносно вузькою забороненою зоною (2.3 eV), що робить цей матеріал фоточутливим у видимому діапазоні та забезпечує деякі специфічні властивості цього матеріалу, зокрема фоторефрактивний (ФР) ефект, який представляє собою зміну оптичних параметрів при оптичному опроміненні з низькою потужністю. Цей ефект є поєднанням фотопровідності та лінійного електрооптичного ефекту, і лежить в основі роботи низки оптичних схем та пристроїв з використанням принципів динамічної голографії [2].

У порівнянні з іншими ФР матеріалами $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ має такі переваги, як чутливість у червоному та ближньому ІЧ спектральному діапазоні [3-6], відносно короткий час відгуку (порядка мілісекунд), та дифракційну ефективність, що дозволяє реалізувати оптичні схеми керування параметрами лазерних променів, фазового спряження, динамічної інтерферометрії, спектральної фільтрації та багатьох інших [7,8]. Іншою важливою особливістю цього матеріалу є домінуючий дифузійний механізм ФР ефекту. При такому механізмі формування ґраток просторового заряду їх просторовий перерозподіл відбувається за рахунок дифузії фотоіндукованих носіїв [3,6], що спричинює запис динамічних фазових голограм за рахунок електрооптичного ефекту [9]. Такий механізм забезпечує нелокальність цих фазових ґраток, оскільки максимумами поля просторового заряду відповідають областям з максимальним градієнтом інтенсивності світла. Нелокальний механізм запису приводить до енергообміну між когерентними променями, які записують ґратку, що лежить в основі багатьох застосувань [2]. Енергообмін як правило характеризують коефіцієнтом двохвильової взаємодії (ДХВ) Γ , що визначає максимальну передачу енергії між взаємодіючими лазерними променями.

Технологія вирощування та модифікації кристалів. Оптично якісні кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вирощують за допомогою традиційних способів, в основному методом хімічних транспортних реакцій (ХТР), який дозволяє отримати досить великі зразки ($\sim 1 \text{ см}^3$). Перші нелеговані зразки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ продемонстрували досить високі ФР параметри [3,6], зокрема чутливість в ближньому ІЧ діапазоні. В подальших роботах було показано, що оптичні, діелектричні та ФР

параметри цих кристалів можуть бути ефективно змінені шляхом легування. Вирощування цих кристалів з додаванням Sb і Te [6, 8] дозволило покращити ФР параметри. Одним із найкращих прикладів модифікації кристала був так званий “темний” зразок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [10], який, швидше за все, був вирощений із значним відхиленням від стехіометрії. Дотепер цей зразок характеризується найвищим досягнутим значенням коефіцієнта підсилення ($\Gamma \sim 38 \text{ см}^{-1}$ при 633 нм), і є свідомством великої потенційної здатності модифікування $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ як ФР матеріалу. На жаль, методика вирощування з відхиленням від стехіометрії є недостатньо відтворюваною, тому технологічні роботи були спрямовані на пошук нових ефективних легуючих добавок, а також на розробку інших способів післяростової модифікації зразків.

Леговані кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вирощувались також методом ХТР з використанням стехіометричного складу компонентів та з додаванням домішки у ростовій ампулі, зазвичай у межах від 0.5 до 5.0 мол.%. Виявлено, що Te, Sb, Bi, Se та Ge підвищують ФР чутливість у порівнянні з номінально чистими зразками, тоді як введення In навпаки, знижує цей ефект. Вимірювання оптичного пропускання та фотопровідності показують, що обидва ці спектри легованих кристалів демонструють додаткові смуги поблизу основного краю поглинання, які підсилюються із збільшенням концентрації домішок. Для різних легуючих елементів форми смуг поглинання та їх варіацій внаслідок легування досить різні, що визначає можливості зміни ФР параметрів (тобто максимальну дифракційну ефективність ФР ґраток, їхні характерні часи запису-релаксації та спектральний діапазон чутливості), а також оптимізувати ці параметри для різних застосувань. Зауважимо, що нещодавно було встановлено, що кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, вирощені методом Бріджмена, демонструють досить високі ФР параметри у ближньому інфрачервоному діапазоні (1064 нм), незважаючи на нижчу оптичну якість (збільшення розсіювання світла) [11], що є перспективним для подальшого вдосконалення технології росту.

Окрім легування, модифікація кристалів здійснювалася за допомогою термоіндукованого дифундування атомів окремих металів (Cu та Ag) [12]. У наших експериментах таким способом були отримані зразки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з градієнтами дифундованих з поверхні зразків атомів Cu уздовж різних кристалографічних напрямків. Вимірювалися зміни діелектричної проникності, оптичного пропускання та коефіцієнта ДХВ при 633 нм вздовж напрямку дифузії. Також вивчалися кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, леговані попередньо Sb та Te, та модифіковані термодифузійою Cu після вирощування. Було виявлено, що вплив як легування Cu чи Ag при зростанні, так і після термодифузії цих металів на ФР параметри проявляється у збільшенні компенсаційної складової фотоіндукованої ґратки просторового заряду, тобто посилюються екрануючі ефекти внаслідок збільшення електропровідності.

Вирощувалися також зразки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, леговані одночасно Cu (0,5-1%) та Sb (0.5-1%), і виявлено, що спектри оптичного поглинання цих матеріалів подібні до випадку зразка, легованого Sb, але частотні характеристики показують істотну відмінність: динаміка формування ґраток просторового заряду є моноекспоненційною, та без проявів компенсаційних процесів, що

відбуваються через екранування первинної ґратки просторового заряду і таким чином зменшує значення коефіцієнта підсилення Γ . Це є суттєвою перевагою для використання цього ФР матеріалу в голографічних схемах, та переконливо ілюструється високою стабільністю динамічних інтерферометрів та інших фоторефрактивних схем з використанням таких подвійно легованих кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: (Sb, Cu).

Комп'ютерне моделювання. Отримані експериментальні результати корелюють з *ab initio* розрахунками електронних спектрів у кристалічній решітці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з різними дефектами. Модельні розрахунки були використані для оцінки рівнів дефектів у забороненій зоні, утворених різними домішками (Sb, Te, Cu та інші). Розраховані потенційні бар'єри між ймовірними положеннями адатомів у решітці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ корелюють з експериментальними результатами термоіндукованої дифузії у різних кристалографічних напрямках. Крім того, модельний розрахунок електронних спектрів у решітці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з парними дефектами (Cu+Sb) в одній елементарній комірниці дає пояснення відсутності процесів компенсації у кристалі з подвійним легуванням. Як було показано в [13], домішка Sb^{3+} заміщує катіони Sn^{2+} , компенсовані за рахунок появи вакансій Sn. Це приводить до утворення дефектів двох типів, включаючи вакансії олова, що може бути причиною електронно-діркової компенсації при формуванні фоторефрактивних голограм. Як впливає з розрахунків енергетичних спектрів, домішка Cu^{1+} , розташована поблизу Sb^{3+} , утворює додаткові електронні стани, які відповідають тій самій енергії, і тому утворюють єдиний електронний рівень у забороненій зоні. Це добре корелює з моноекспоненціальною динамікою утворення ґратки просторового заряду, яку передбачає однорівнева модель ФР ефекту [2].

Застосування. Одним з найбільш перспективних застосувань ФР кристалів є динамічна інтерферометрія на основі ДХВ лазерних променів. Такі інтерферометри використовуються наприклад для дистанційного виявлення малих динамічних фазових збурень, що виникають під час коливань різних об'єктів, які відбивають пробний лазерний промінь. Головною перевагою таких схем є їх адаптація до повільних (відносно постійної часу утворення голограми) змін фази, тобто відбувається у часі, більшому, ніж обернений час відгуку ФР ґратки. Динамічні інтерферометри знаходять широке застосування в оптичних схемах лазерної діагностики, при вимірюванні невеликих деформацій, у фотоакустичних схемах тощо. Основним елементом такого інтерферометра є ФР кристал з швидким відгуком і високим коефіцієнтом ДХВ на використуваній довжині хвилі лазера. Монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, леговані Sb (0.5-1.5 мол.%), є хорошим прикладом такого матеріалу: він демонструє досить високі значення коефіцієнта підсилення двохвильового енергообміну (до 18 cm^{-1} при довжині світлової хвилі 633 нм) разом із відносно короткими часами ФР відгуку (10...100 мс) [5,6]. У наших роботах тестувалося декілька варіантів інтерферометричних схем, побудованих на основі кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$:Sb. По-перше, це двопроменева схема [14], що дозволяє виявляти параметри коливань одного дзеркала, яке приводиться в рух п'єзоелектричним приводом і відбиває пробний лазерний промінь. Схема діє як частотний фільтр, в якому частота

зрізу f залежить від інтенсивності лазерного променя та просторового періоду ФР ґратки. В наших умовах експерименту це значення знаходилося в діапазоні $f \sim 10$ Гц, що відповідає оберненому значенню характерного часу формування ФР ґратки. Для перевірки більш широкого діапазону частот коливань також використовували гетеродинний принцип, коли опорний промінь одночасно теж модулюється за фазою. Форма сигналу залежить від амплітуди віброуючого об'єкта, і при більш високих амплітудах в сигналі, що реєструється на фото-приймачі, з'являються вищі гармоніки модуляції сигнального променя. Це дає можливість вимірювати амплітуди вібрацій об'єктів шляхом аналізу форми змінного сигналу при різних амплітудах фазової модуляції опорного променя. Сканування частоти фазової модуляції опорного променя дозволяє з високою точністю визначати частоту вібрації об'єкта. Зауважимо, що метод фазової модуляції також може бути використаний для вимірювання параметрів матеріалу, зокрема для вивчення особливостей дисперсії коефіцієнта ДХВ у різних легованих сполуках кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Високе значення коефіцієнта двохвильової взаємодії в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6:\text{Sb}$ дозволяє побудувати безлінзову схему, придатну для оптичного виявлення мікрівібрацій, зокрема для візуалізації двомірних мап розподілу амплітуди коливань віброуючих поверхонь, освітлених лазерним променем [15]. Ця схема базується на формуванні зображення в просторово обмеженій підсилюючій динамічній голограмі, утвореній вузьким (сфокусованим) опорним пучком, і яка діє подібно до оптичного отвору у відомому пристрої «камера-обскура». Зокрема, таку схему можна використати для візуалізації динамічних спотворень фронту хвилі когерентного світла, розсіяного на віброуючій шорсткій поверхні [15]. Таку безлінзову схему також можна використовувати для оптичного виявлення мікрівібрацій, частота яких значно вища за час ФР відгуку матеріалу за допомогою гетеродинного принципу, аналогічно як у вищезгаданій ДХВ схемі. Переваги у порівнянні з відомими динамічними інтерферометрами, що використовують ДХВ ефекти, полягають у наступному: це безфокусна оптична схема, яка не потребує регулювання взаємодіючих променів та елементів фокусування, і яка здатна отримати динамічну картину від об'єкта, що розсіює світло.

На основі сильного та швидкого ефекту так званого “фанінгу”, тобто динамічного ФР підсилення розсіяного світла всередині зразка, на основі кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6:\text{Sb}$ [6] можна також реалізувати однопроменевий динамічний інтерферометр [16]. Основною перевагою цієї схеми є те, що вона не потребує вирівнювання оптичних плечей, як у двопучковій схемі, а фазова модуляція вхідного променя може бути виявлена за допомогою модуляції або інтенсивності розсіювання, або шляхом реєстрації інтенсивності збуджуючого лазерного променя. Здійснюючи додаткову фазову модуляцію цього променя, можна також реалізувати переваги гетеродинного принципу та виміряти частоту, амплітуду та фазу віброуючого об'єкта шляхом компенсації фазової модуляції способом, подібним до згаданого вище, тобто шляхом налаштування частоти, амплітуди та фази коливань другого дзеркала.

Леговані кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можуть бути застосовані для реалізації схеми “повільного світла” [17-19], тобто керованої затримки лазерного імпульса в схемі ДХВ. Величина затримки імпульсу досягала до значень ефективної групової швидкості в декілька см/с, тобто є перспективною для побудови оптичних ліній затримки. Було також продемонстровано, що лазерне керування імпульсами може бути досягнуто за допомогою фанінгу [17], що робить подібні пристрої дуже компактними та простими.

Одним з найбільш перспективних застосувань кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6:\text{Te}$ було їх використання у схемі акустооптичної діагностики біологічних об'єктів, таких як людське тіло. Основна ідея такого пристрою - локальне тестування об'єкта у точці перетину акустичної сфокусованої хвилі та лазерного променя з довжиною хвилі, що знаходиться в “терапевтичному спектральному вікні” (~790 нм), і яка сильно розсіюється в такому середовищі. Дуже слабке дифрагроване на акустичній хвилі світло зі зміщеною внаслідок дифракції на біжучій хвилі частотою підсилюється у ФР елементі (кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6:\text{Te}1\%$) завдяки ДХВ з опорним лазерним променем з другого оптичного плеча, та з введеним таким же зсувом частоти, що забезпечує їх когерентність. Таким чином можна підсилити та виділити оптичне розсіяння з елементу об'єму, що обмежений перетином акустичної та оптичної хвиль. Отримані результати показують можливість виявлення оптичних змін у виді невеликих включень з розмірами ~0.5 см. Ця методика є доповненням до звичайного ультразвукового методу, що використовується для раннього виявлення ракових пухлин [20-23].

Висновки. Таким чином, кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з різними легуючими домішками дозволяють варіювати основні параметри у широкому їх діапазоні з використанням різних технологічних методів. Це дозволяє їх розглядати як перспективні матеріалами для динамічної голографії, фотоніки та нелінійної оптики, з значним потенціалом для подальшого вдосконалення та нових застосувань.

1. Yu. M. Vysochanskii, T. Janssen, R. Currat, R. Folk, J. Banys, J. Grigas, V. Samulionis. Phase transitions in ferroelectric phosphorous chalcogenide crystals (Vilnius University Publishing House, 2006).
2. L. Solymar, D. J. Webb, A. Grunnet-Jepsen. The physics and applications of photorefractive materials (Clarendon Press, 1996).
3. S. G. Odoulov, A. N. Shumelyuk, U. Hellwig, R. A. Rupp, A. A. Grabar, I. M. Stoyka, J. Opt. Soc. Am. B 13, 2352 (1996).
4. M. Jazbinšek, D. Haertle, G. Montemezzani, P. Günter, A. A. Grabar, I. M. Stoika, and Y. M. Vysochanskii, J. Opt. Soc. Am. B 22, 2459 (2005).
5. I. Kedyk, P. Mathey, G. Gadrét, A. Grabar, K. Fedyo, I. Stoika, I. Prits, Yu. Vysochanskii, Appl. Phys. B 92, 549 (2008).
6. A. A. Grabar, M. Jazbinšek, A. N. Shumelyuk, Yu. M. Vysochanskii, G. Montemezzani and P. Günter. Photorefractive effects in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. In: "Photorefractive Materials and Their Applications v. II (Springer, New York 327, 2007).
7. M. Jazbinšek, G. Montemezzani, P. Günter, A. A. Grabar, I. M. Stoika, Yu. M. Vysochanskii, J. Opt. Soc. Am. B 20, 1241 (2003).

8. T. Bach, M. Jazbinšek, G. Montemezzani, P. Günter, A. Grabar, Yu. Vysochanskii, *J. Opt. Soc. Am. B* 24, 1535 (2007).
9. D. Haertle, G. Caimi, A. Haldi, G. Montemezzani, P. Günter, A. A. Grabar, I. M. Stoika, and Y. M. Vysochanskii, *Opt. Commun.* 215, 333 (2003).
10. A. Grabar, I. V. Kedyk, M. I. Gurzan, I. M. Stoika, A. A. Molnar, Yu. M. Vysochanskii, *Opt. Commun.* 188, 187 (2001).
11. O. M. Shumelyuk, A. Y. Volkov, Y. M. Skrypka, L. E. Halliburton, N. C. Giles, C. A. Lenyk, S. A. Basun, A. A. Grabar, Y. M. Vysochansky, S. G. Odoulov, D. R. Evans, *J. Appl. Phys.* 127, 103103 (2020).
12. V. Shvalya, J. Zavašnik, V. Nasretdinova, H. Uršič, J. Kovač, A. Grabar, A. Kohutyč, A. Molnar, D. R. Evans, D. D. Mihailović, U. Cvelbar, *J. Mater. Chem. C* 8, 9975 (2020).
13. B.E. Kananen, E.M. Golden, S.A. Basun, D.R. Evans, A.A. Grabar, I. M. Stoika, W. McClory, N. C. Giles, L. E. Halliburton, *Opt. Mater. Express* 6(12), 3992 (2016).
14. A. Grabar, P. Mathey, M. Tsyhyka, G. Gadret, I. Stoika, *J. Phys.:Conf. Ser.*, 867, 012027 (2017).
15. A. Grabar, P. Mathey, R. Iegorov, G. Gadret, *Opt. Commun.* 284, 5361 (2011).
16. O. O. Грабар, М. В. Цигика, *Науковий вісник Ужгородського університету: серія Фізика* 40, 18 (2016).
17. A. Shumelyuk, S. Odoulov, *J. Opt.* 12, 104015 (2010).
18. A. Grabar, P. Mathey, G. Gadrét, *Journ. Opt. Soc. Amer. B.* 31, 980-986 (2014).
19. N. Bouldja, A. Grabar, M. Sciamanna, D. Wolfersberger, *Phys. Rev. Research.* 2 (3), 032022 (2020).
20. S. Farahi, E. Benoit, A. A. Grabar, J.-P. Huignard, F. Ramaz, *Optics Letters* 37, 2754 (2012).
21. J.-B. Laudereau, A. A. Grabar, M. Tanter, J.-L. Gennisson, and F. Ramaz, *Optics Express* 24, 3774 (2016).
22. M. Bocoum, J.-L. Gennisson, C. Venet, M. Chi, P. M. Petersen, A. A. Grabar, F. Ramaz, *Optics Letters* 43, 399 (2018).
23. M. Bocoum, J.-L. Gennisson, A. A. Grabar, F. Ramaz, J.-M. Tualle, *Opt. Lett.* 45, 4855 (2020).

Частоти невидимості для шаруватих 0D- і 1D-структур

Коротун А.В.

Національний університет «Запорізька політехніка», вул. Жуковського 64, Запоріжжя,
69063, Україна; e-mail: andko@zr.edu.ua

1. Вступ

Дослідження можливості створення покриттів-невидимок отримали суттєвий поштовх після новаторських робіт [1,2], в яких було запропоновано використовувати просторову трансформацію для створення матеріальних об'єктів, невидимих для вхідного електромагнітного випромінювання. Один із підходів до досягнення майже ідеальної невидимості ґрунтується на трансформаційній оптиці [1-3] і потребує використання матеріалів із неоднорідними анізотропними діелектричною і магнітною проникностями. Це неможливо без використання метаматеріалів [4,5], що, як правило, мають вузьку смугу пропускання, високі втрати та інші практичні складнощі при використанні в оптичному діапазоні частот. Альтернативним підходом є пригнічення розсіяння плазмонними або діелектричними шаруватими структурами. Один із перших прикладів був продемонстрований Керкером для сферичної структури типу «ядро – оболонка» [6]. Протифазні електричні дипольні поляризованості субхвильових металевих і діелектричних областей призводять до повного пригнічення розсіяння у дальній зоні. Пізніше цей підхід набув поширення для різноманітних шаруватих плазмонних структур [7-13]. Було показано, що при використанні цього підходу і звичайних матеріалів переріз розсіяння може бути мінімізований, що забезпечує повну або часткову невидимість металевих ядер композитних шаруватих наноструктур типу «металева ядро – діелектрична оболонка». Відзначимо також, що для нанорозмірних об'єктів використання метаматеріалів в якості маскувальних покриттів є неможливим, а, отже, єдиним підходом залишається використання однорідних діелектричних оболонок.

У зв'язку з цим дослідження розмірних залежностей частот повної або часткової невидимості є актуальною задачею.

2. Основні співвідношення

2.1 Метал-діелектрична сфера і нескінченний циліндр

Вважатимемо, що розміри досліджуваних композитних 0D- і 1D-структур малі порівняно з довжинами падаючої і розсіяної хвилі. У цьому випадку задача може бути розв'язана в квазістатичному дипольному наближенні за умови нехтування всіма вищими мультипольними моментами внаслідок того, що дипольне випромінювання наноструктури дає основний внесок у розсіяне поле.

Відправною точкою для досліджень будуть співвідношення для безрозмірної дипольної поляризованості металевих сфер і нескінченно довгих циліндрів, вкритих діелектричною оболонкою

$$\alpha_{\text{sph}}(\omega) = \frac{(\dot{\alpha}_c(\omega) + 2\dot{\alpha}_s)(\dot{\alpha}_s - \dot{\alpha}_m) + \beta_c^{\text{sph}}(\dot{\alpha}_c(\omega) - \dot{\alpha}_s)(2\dot{\alpha}_s + \dot{\alpha}_m)}{(\dot{\alpha}_c(\omega) + 2\dot{\alpha}_s)(\dot{\alpha}_s + 2\dot{\alpha}_m) + \beta_c^{\text{sph}}(\dot{\alpha}_c(\omega) - \dot{\alpha}_s)(2\dot{\alpha}_s - \dot{\alpha}_m)}, \quad (1)$$

$$\alpha_{\text{cyl}}(\omega) = 2 \frac{(\dot{\epsilon}_c(\omega) + \dot{\epsilon}_s)(\dot{\epsilon}_s - \dot{\epsilon}_m) + \beta_c^{\text{cyl}}(\dot{\epsilon}_c(\omega) - \dot{\epsilon}_s)(\dot{\epsilon}_s + \dot{\epsilon}_m)}{(\dot{\epsilon}_c(\omega) + \dot{\epsilon}_s)(\dot{\epsilon}_s + \dot{\epsilon}_m) + \beta_c^{\text{cyl}}(\dot{\epsilon}_c(\omega) - \dot{\epsilon}_s)(\dot{\epsilon}_s - \dot{\epsilon}_m)}, \quad (2)$$

які можна записати в узагальненому вигляді

$$\alpha_{\text{tot}}(\omega) = (\kappa + 1) \frac{(\dot{\epsilon}_c(\omega) + v\dot{\epsilon}_s)(\dot{\epsilon}_s - \dot{\epsilon}_m) + \beta_c^\kappa(\dot{\epsilon}_c(\omega) - \dot{\epsilon}_s)(v\dot{\epsilon}_s + \dot{\epsilon}_m)}{(\dot{\epsilon}_c(\omega) + v\dot{\epsilon}_s)(\dot{\epsilon}_s + v\dot{\epsilon}_m) + \beta_c^\kappa(\dot{\epsilon}_c(\omega) - \dot{\epsilon}_s)(v\dot{\epsilon}_s - \dot{\epsilon}_m)} = (\kappa + 1) \frac{\Lambda_{\text{kv}}}{Z_{\text{kv}}}. \quad (3)$$

У формулах (1) – (3): $\dot{\epsilon}_s$ та $\dot{\epsilon}_m$ – діелектричні проникності матеріалів оболонки та оточуючого середовища відповідно; $\kappa=0,1$ – розмірність системи; $v=1$ або 2 для $1D$ - і $0D$ -систем, відповідно; $\beta_c^0 = \beta_c^{\text{sph}} = (R_c/R)^3$, $\beta_c^1 = \beta_c^{\text{cyl}} = (a/b)^2$ – об'ємний вміст металевої фракції у композитній наноструктурі, R_c і a – радіуси сферичної та циліндричної металевої серцевини, відповідно, R і b – загальні радіуси сферичної та циліндричної композитних структур.

Вважатимемо, що для опису властивостей металевого ядра справедлива теорія Друде, згідно з якою діелектрична функція має вигляд

$$\dot{\epsilon}_c(\omega) = \dot{\epsilon}(\omega) + i\dot{\epsilon}_2(\omega) = \delta^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}, \quad (4)$$

де γ – швидкість релаксації, ω_p – частота об'ємних плазмонів; δ^∞ – внесок кристалічної ґратки в діелектричну функцію.

З метою дослідження питання щодо невидимості композитних $0D$ - і $1D$ -структур запишемо вирази для частотних залежностей перерізів поглинання і розсіювання

$$C_{\text{abs}}(\omega) \sim \omega \text{Im} \alpha_{\text{tot}}(\omega); \quad (5)$$

$$C_{\text{sca}}(\omega) \sim \omega^4 |\alpha_{\text{tot}}(\omega)|^2. \quad (6)$$

Як відомо, наночастинка не дає внеску у розсіяне поле і не поглинає енергії зовнішньої хвилі, якщо її перерізи поглинання і розсіювання дорівнюють нулю. З виразів (5) і (6) легко бачити, що це має місце лише тоді, коли загасання відсутнє ($\gamma=0$). У цьому випадку з формул (3) і (4) маємо

$$\text{Im} \alpha_{\text{tot}}(\omega) = 0; \quad (7)$$

$$\dot{\epsilon}_c(\omega) = \delta^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (8)$$

а тому з (5) випливає, що

$$C_{\text{abs}}(\omega) = 0. \quad (9)$$

Отже, умовою невидимості буде вираз

$$\alpha_{\text{tot}}(\omega) = 0,$$

або

$$\Lambda_{\text{kv}} = 0. \quad (10)$$

Вираз (10) можна записати у розгорнутому вигляді

$$(\dot{\epsilon}_c(\omega) - \dot{\epsilon}_c^\#) \left[(1 + v\beta_c^\kappa) \dot{\epsilon}_s - (1 - \beta_c^\kappa) \dot{\epsilon}_m \right] = 0, \quad (11)$$

де

$$\dot{\epsilon}_c^\# = -\dot{\epsilon}_s \frac{v(1 - \beta_c^\kappa) \dot{\epsilon}_s - (v - \beta_c^\kappa) \dot{\epsilon}_m}{(1 + v\beta_c^\kappa) \dot{\epsilon}_s - (1 - \beta_c^\kappa) \dot{\epsilon}_m}. \quad (12)$$

Розглянемо випадки, коли співвідношення (11) перетворюється на тотожність

Випадок 1.

$$(1 + v\beta_c^k)\dot{\omega}_s - (1 - \beta_c^k)\dot{\omega}_m = 0,$$

або

$$\dot{\omega}_m = \frac{1 + v\beta_c^k}{1 - \beta_c^k} \dot{\omega}_s, \quad (13)$$

З виразу (13) випливає, що діелектрична проникність оточуючого середовища повинна бути більшою за проникність матеріалу оболонки, що наразі дотепер не зустрічалось. Отже, на сьогодні цей випадок залишається гіпотетичним.

На відміну від цього, другий випадок є більш реалістичним.

Випадок 2.

$$\dot{\omega}_c(\omega_{\#}) \equiv \dot{\omega}_c^{\#} = -\dot{\omega}_s \frac{v(1 - \beta_c^k)\dot{\omega}_s - (v - \beta_c^k)\dot{\omega}_m}{(1 + v\beta_c^k)\dot{\omega}_s - (1 - \beta_c^k)\dot{\omega}_m} = \dot{\omega}^{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega_{\#}^2}, \quad (14)$$

де $\omega_{\#}$ – частота невидимості, вираз для якої випливає зі співвідношення (14):

$$\omega_{\#} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\dot{\omega}^{\infty} - \dot{\omega}_c^{\#}}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\dot{\omega}^{\infty} + \dot{\omega}_s \frac{v(1 - \beta_c^k)\dot{\omega}_s - (v - \beta_c^k)\dot{\omega}_m}{(1 + v\beta_c^k)\dot{\omega}_s - (1 - \beta_c^k)\dot{\omega}_m}}}. \quad (15)$$

Відмітимо, що $\omega_{\#} \rightarrow \infty$, коли знаменник виразу (15) прямує до нуля. Це дозволяє отримати вираз для «асимптотик» $\dot{\omega}_s^*(\beta_c^k)$:

$$\begin{aligned} \dot{\omega}_s^*(\beta_c^k) = & \frac{1}{2v(1 - \beta_c^k)} \left\{ (v + \beta_c^k)\dot{\omega}_m - (1 + v\beta_c^k)\dot{\omega}^{\infty} + \right. \\ & \left. + \sqrt{(1 + v\beta_c^k)^2 \dot{\omega}^{\infty 2} + (v + \beta_c^k)^2 \dot{\omega}_m^2 - 2[v(1 - 4\beta_c^k + \beta_c^{k2}) - \beta_c^k(1 - v^2)]} \right\}. \end{aligned} \quad (16)$$

Розглянемо тепер випадок, коли загасання необхідне враховувати. При цьому

$$|\alpha(\omega)|^2 = (\text{Re}\alpha(\omega))^2 + (\text{Im}\alpha(\omega))^2, \quad (17)$$

тому співвідношення (9) не виконуватиметься за жодних умов і мова може йти лише про так звану часткову невидимість, яка досягається за виконання умови $C_{\text{sca}}(\omega) \rightarrow \min$, що можливе за умови

$$\frac{dC_{\text{sca}}(\omega)}{d\omega} = 0. \quad (18)$$

Враховуючи вирази (6) і (17) з (18) можна отримати умову часткової невидимості

$$2[(\text{Re}\alpha)^2 + (\text{Im}\alpha)^2] + \omega \left[\text{Re}\alpha \frac{d\text{Re}\alpha}{d\omega} + \text{Im}\alpha \frac{d\text{Im}\alpha}{d\omega} \right] = 0. \quad (19)$$

У формулі (19)

$$\text{Re}\alpha = \frac{A(\dot{\omega}_1^2 + \dot{\omega}_2^2) + B\dot{\omega}_1 + C}{A'(\dot{\omega}_1^2 + \dot{\omega}_2^2) + B'\dot{\omega}_1 + C'}; \quad (20)$$

$$\text{Im}\alpha = \frac{D\dot{\alpha}_2 + B\dot{\alpha}_2}{A'(\dot{\alpha}_1^2 + \dot{\alpha}_2^2) + B'\dot{\alpha}_1 + C'}, \quad (21)$$

де

$$\begin{aligned} A &= (1 + v\beta_c^k)^2 \dot{\alpha}_s^2 - (1 - \beta_c^k)(v - \beta_c^k) \dot{\alpha}_m^2 + \beta_c^k (v - \beta_c^k)(v + 1) \dot{\alpha}_s \dot{\alpha}_m; \\ B &= \dot{\alpha}_s \left[2v(1 - \beta_c^k)(1 + v\beta_c^k) \dot{\alpha}_s^2 + \beta_c^k (v^2 - 1) \dot{\alpha}_m^2 + \right. \\ &\quad \left. + ((1 + v\beta_c^k)(v^2 + v + 2\beta_c^k) + v(1 - \beta_c^k)(v - 1)) \dot{\alpha}_s \dot{\alpha}_m \right]; \\ C &= \dot{\alpha}_s^2 \left[v^2 (1 - \beta_c^k)^2 \dot{\alpha}_s^2 + (v^2 + \beta_c^k)(v + \beta_c^k) \dot{\alpha}_m^2 + \right. \\ &\quad \left. + v(1 - \beta_c^k)(v^2 + v + 2\beta_c^k) \dot{\alpha}_s \dot{\alpha}_m \right]; \\ D &= 2 \left[(1 + v\beta_c^k)^2 \dot{\alpha}_s^2 - (1 - \beta_c^k)(v - \beta_c^k) \dot{\alpha}_m^2 + (1 + v\beta_c^k)(v - 1) \dot{\alpha}_s \dot{\alpha}_m \right]; \\ A' &= \left[(1 + v\beta_c^k) \dot{\alpha}_s + (v - \beta_c^k) \dot{\alpha}_m \right]^2; \\ B' &= 2\dot{\alpha}_s \left[(1 + v\beta_c^k) \dot{\alpha}_s + (v - \beta_c^k) \dot{\alpha}_m \right] \left[v(1 - \beta_c^k) \dot{\alpha}_s + (v^2 + \beta_c^k) \dot{\alpha}_m \right]; \\ C' &= \dot{\alpha}_s^2 \left[v(1 - \beta_c^k) \dot{\alpha}_s + (v^2 + \beta_c^k) \dot{\alpha}_m \right]^2. \end{aligned} \quad (22)$$

Таким чином, з рівняння (19) з урахуванням (20) – (22) можна отримати розмірну залежність частот часткової невидимості для метал-діелектричних наносфер і нескінченних циліндрів.

2.2 1D-системи скінченної довжини. Нанострижні і нанодиски

Поляризованість стрижня і диска описуватимемо співвідношеннями для близьких до них за формою та розмірами витягнутих і сплюснених еліпсоїдів обертання

$$\alpha_{\perp(0)}^{\parallel}(\omega) = \frac{\dot{\alpha}_{\oplus}^{\perp(0)} - \dot{\alpha}_m}{\dot{\alpha}_m + \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)} (\dot{\alpha}_{\oplus}^{\perp(0)} - \dot{\alpha}_m)}, \quad (23)$$

де компоненти тензора діелектричної проникності метал-діелектричних еліпсоїдів

$$\dot{\alpha}_{\oplus}^{\perp(0)} = \dot{\alpha}_s \left[1 + \beta_c \frac{\dot{\alpha}^{\perp(0)} - \dot{\alpha}_s}{\dot{\alpha}_s + (\dot{\alpha}^{\perp(0)} - \dot{\alpha}_s) (\mathcal{L}_{\perp(0)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)})} \right]. \quad (24)$$

У формулах (23) і (24) діелектрична функція матеріалу ядра $\dot{\alpha}^{\perp(0)} = \dot{\alpha}_c(\omega)$ визначається у бездисипативному наближенні формулою (8); вміст металевої фракції для стрижня $\beta_c = R_c^2 l_c / R^2 l$, для диска $\beta_c = D_c^2 H_c / D^2 H$, де R і l – радіус і довжина стрижня; R_c і l_c – радіус і довжина серцевини; D і H – діаметр і висота диска; D_c і H_c – діаметр і висота серцевини.

Фактори деполяризації $\mathcal{L}_{\perp(0)}^{(1)}$ та $\mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)}$ знаходимо з відповідних співвідношень для витягнутих і сплюснених сфероїдів:

➤ для стрижнів

$$\mathcal{L}_{\square}^{(1,2)} = \frac{1 - e_p^{(1,2)2}}{2e_p^{(1,2)3}} \left(\ln \frac{1 + e_p^{(1,2)}}{1 - e_p^{(1,2)}} - 2e_p^{(1,2)} \right), \quad \mathcal{L}_{\perp}^{(1,2)} = \frac{1}{2} (1 - \mathcal{L}_{(0)}^{(1,2)}), \quad (25)$$

$$e_p^{(1)} = \sqrt{1 - \frac{4R_c^2}{l_c^2}}, \quad e_p^{(2)} = \sqrt{1 - \frac{4R^2}{l^2}};$$

➤ для дисків

$$\mathcal{L}_{(0)}^{(1,2)} = \frac{1 + e_p^{(1,2)^2}}{2e_p^{(1,2)^3}} \left(e_p^{(1,2)} - \arctg e_p^{(1,2)} \right), \quad \mathcal{L}_{\perp}^{(1,2)} = \frac{1}{2} \left(1 - \mathcal{L}_{(0)}^{(1,2)} \right), \quad (26)$$

$$e_p^{(1)} = \sqrt{\frac{D_c^2}{H_c^2} - 1}, \quad e_p^{(2)} = \sqrt{\frac{D^2}{H^2} - 1}.$$

За аналогією з формулою (16) матимемо вирази для «асимптотик» $\dot{\delta}_s^{*\perp(0)}(\beta_c)$

$$\begin{aligned} \dot{\delta}_s^{*\perp(0)}(\beta_c) = & \frac{1}{2(1 - \beta_c - \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(1)} + \beta_c \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)})} \left\{ -(\dot{\delta}^\infty + \dot{\delta}_m) (\mathcal{L}_{\perp(0)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)}) - \beta_c \dot{\delta}^\infty + \dot{\delta}_m + \right. \\ & \left. + \left[\left((\dot{\delta}^\infty + \dot{\delta}_m) (\mathcal{L}_{\perp(0)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)}) + \beta_c \dot{\delta}^\infty - \dot{\delta}_m \right)^2 + 4\dot{\delta}^\infty \dot{\delta}_m (\mathcal{L}_{\perp(0)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)}) (1 - \beta_c - \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(1)} + \beta_c \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)}) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}. \end{aligned} \quad (27)$$

У випадку $\gamma \neq 0$ умовою часткової невидимості буде вираз (19), де співвідношення для $\text{Re} \alpha_{\perp(0)}$ та $\text{Im} \alpha_{\perp(0)}$ мають вигляд:

$$\text{Re} \alpha_{\perp(0)}(\omega) = \frac{\mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)} \left[\left(\text{Re} \dot{\delta}_{\oplus}^{\perp(0)} \right)^2 + \left(\text{Im} \dot{\delta}_{\oplus}^{\perp(0)} \right)^2 + \dot{\delta}_m^2 - \dot{\delta}_m \text{Re} \dot{\delta}_{\oplus}^{\perp(0)} \right] - \dot{\delta}_m^2}{\left[\mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)} \text{Re} \dot{\delta}_{\oplus}^{\perp(0)} + (1 - \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)}) \dot{\delta}_m \right]^2 + \left[\mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)} \text{Im} \dot{\delta}_{\oplus}^{\perp(0)} \right]^2}; \quad (28)$$

$$\text{Im} \alpha_{\perp(0)}(\omega) = \frac{\dot{\delta}_m \text{Im} \dot{\delta}_{\oplus}^{\perp(0)}}{\left[\mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)} \text{Re} \dot{\delta}_{\oplus}^{\perp(0)} + (1 - \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)}) \dot{\delta}_m \right]^2 + \left[\mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)} \text{Im} \dot{\delta}_{\oplus}^{\perp(0)} \right]^2}. \quad (29)$$

У формулах (28) і (29)

$$\begin{aligned} \text{Re} \dot{\delta}_{\oplus}^{\perp(0)} = & \dot{\delta}_s \left\{ 1 + \left[\left(\mathcal{L}_{\perp(0)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)} \right) \left(\dot{\delta}_1^{\perp(0)^2} + \dot{\delta}_2^{\perp(0)^2} \right) + \right. \\ & \left. + \left(1 - 2\mathcal{L}_{\perp(0)}^{(1)} + 2\beta_c \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)} \right) \dot{\delta}_s \dot{\delta}_1^{\perp(0)} - \left(1 - \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(1)} + \beta_c \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)} \right) \dot{\delta}_s^2 \right] \times \\ & \times \left[\left(\left(\mathcal{L}_{\perp(0)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)} \right) \dot{\delta}_1^{\perp(0)} + \left(1 - \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(1)} + \beta_c \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)} \right) \dot{\delta}_s \right)^2 + \right. \\ & \left. + \left(\left(\mathcal{L}_{\perp(0)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)} \right) \dot{\delta}_2^{\perp(0)} \right)^2 \right]^{-1} \left. \right\}; \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \text{Im} \dot{\delta}_{\oplus}^{\perp(0)} = & \beta_c \dot{\delta}_s^2 \dot{\delta}_2^{\perp(0)} \left[\left(\left(\mathcal{L}_{\perp(0)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)} \right) \dot{\delta}_1^{\perp(0)} + \left(1 - \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(1)} + \beta_c \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)} \right) \dot{\delta}_s \right)^2 + \right. \\ & \left. + \left(\left(\mathcal{L}_{\perp(0)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(0)}^{(2)} \right) \dot{\delta}_2^{\perp(0)} \right)^2 \right]^{-1}, \end{aligned} \quad (31)$$

а

$$\dot{\delta}_1^{\perp(0)} = \dot{\delta}(\omega) = \dot{\delta}^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad \dot{\delta}_2^{\perp(0)} = \dot{\delta}_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}. \quad (32)$$

Вирази (19) з урахуванням співвідношень (28) – (32) дозволяють розрахувати розмірну залежність частот часткової невидимості для композитних стрижнів і дисків.

3. Результати розрахунків та їх обговорення.

Розрахунки проводилися для композитних 0D- і 1D-структур із золотою серцевиною. Параметри матеріалів, необхідні для розрахунків, наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Параметри матеріалів

Au [14]			Діелектрик	
δ^∞	$\gamma_{\text{bulk}}, 10^{14} \text{ c}^{-1}$	$\hbar\omega_p, \text{ eV}$	δ_s	δ_m
9,84	0,35	9,07	3	2,3

На рис. 1 наведено розмірні залежності частот невидимості для метал діелектричних циліндрів ($\nu=1$) і сфер ($\nu=2$). Відмітимо, що частоти невидимості збільшуються зі збільшенням β_c , причому для 1D-структур ці частоти завжди більші, ніж для 0D-об'єктів. Треба відмітити, що ці частоти знаходяться у видимій області спектра лише при $\beta_c < 0,45$ для сфер і $\beta_c < 0,15$ – для циліндрів. За інших значень β_c частоти невидимості належать ультрафіолетовому діапазону. Отже, для того, щоб зробити невидимою провідну область більш-менш суттєвого розміру за якоїсь частоти з видимого діапазону спектра потрібно, щоб ця область мала сферичну форму.

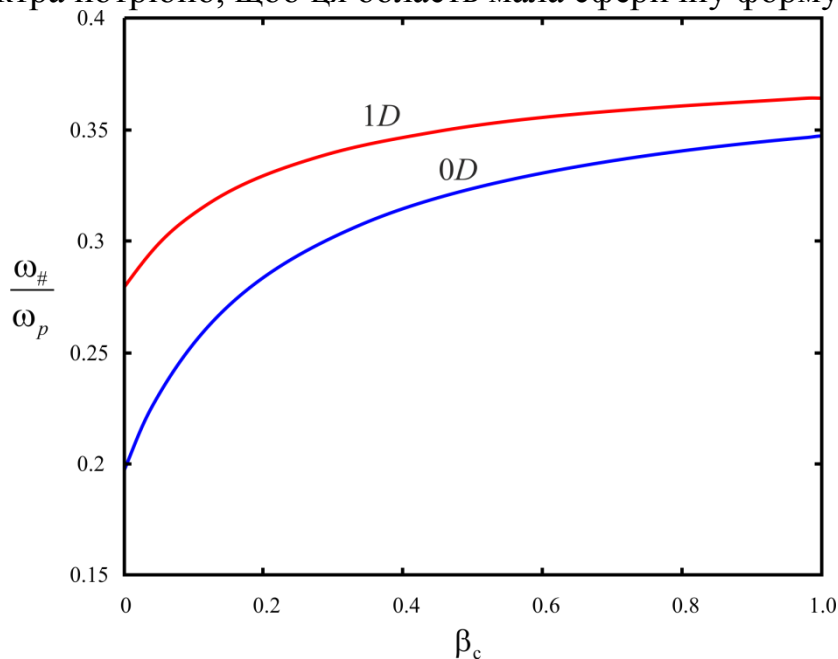


Рис. 1. Розмірна залежність частоти невидимості для 0D- і 1D-структур Au, вкритих шаром діелектрика з $\delta_s = 3$

На рис. 2 зображено розмірну залежність «асимптотичної» діелектричної проникності оболонки δ_s^* , тобто такого значення проникності δ_s , за якої $\omega_{\#} \rightarrow \infty$. Відмітимо, що $\delta_s^* < 2,3$ для будь-якого значення β_c , тому для всіх діелектриків, що використовуються на практиці, внаслідок того що $\delta > 2,3$ вказаний випадок не реалізується.

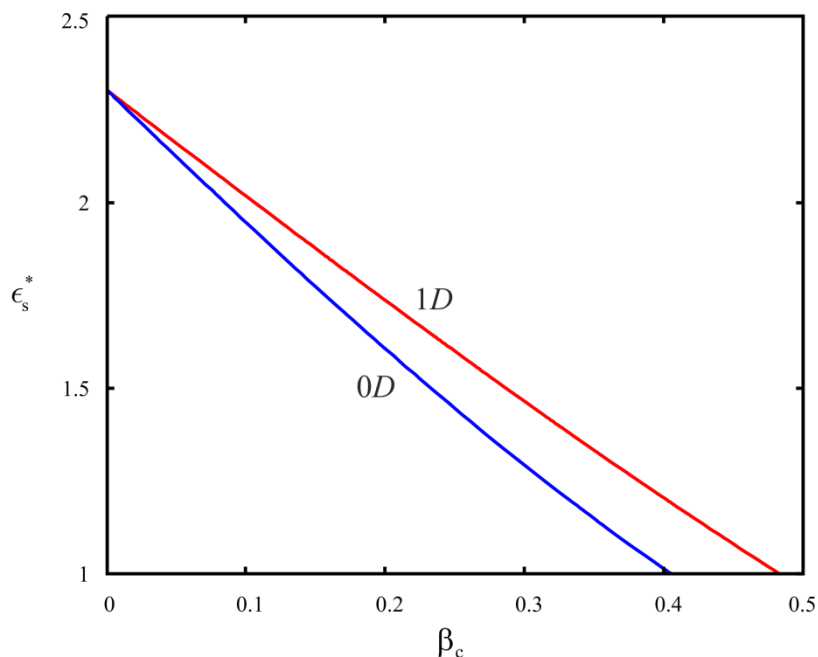


Рис. 2. Розмірна залежність «асимптотичної» діелектричної проникності для 0D- і 1D-структур Au, вкритих шаром діелектрика.

Розмірні залежності поперечної та поздовжньої частот невидимості для золотих дисків і стрижнів, вкритих оболонкою діелектрика з $\epsilon_s = 3$ продемонстровано на рис. 3. Відмітимо, що зі збільшенням значення β_c частоти невидимості зростають, аналогічно до випадку композитних наносфер і нескінченно довгих наночиліндрів. Проте, між цими випадками є й суттєва різниця. Так, якщо для наносфер і нескінченно довгих чиліндрів частоти невидимості не можуть належати інфрачервоній області спектра, то для дисків значення поздовжньої, а для стрижнів – поперечної частот невидимості при $\beta_c < 0.025$ лежать саме у цьому діапазоні електромагнітних хвиль. Також слід зазначити, що $\omega_{\#}^{\perp}$ і $\omega_{\#}^{\parallel}$ належать видимій частині спектра для дисків при $\beta_c < 0.15$ і $\beta_c < 0.25$ (рис. 3, а), а для стрижнів при $\beta_c < 0.33$ і $\beta_c < 0.09$ (рис. 3, б). З цього випливає, що досягнення невидимості нанооб'єкту простіше в тому напрямку, в якому розмір структури менший, оскільки розмір оболонки в цьому випадку близький до розмірів металевої серцевини.

На рис. 4 показано розмірні залежності поздовжньої та поперечної «асимптотичних» діелектричних проникностей оболонки для дисків і стрижнів. Як видно з рисунку, за будь-яких значень β_c $\epsilon_s^* < 2,3$ так само, як і у випадку композитних сфер і довгих чиліндрів. Отже, для дисків і стрижнів випадок $\omega_{\#}^{\perp(\parallel)} \rightarrow \infty$ на практиці також не реалізується.

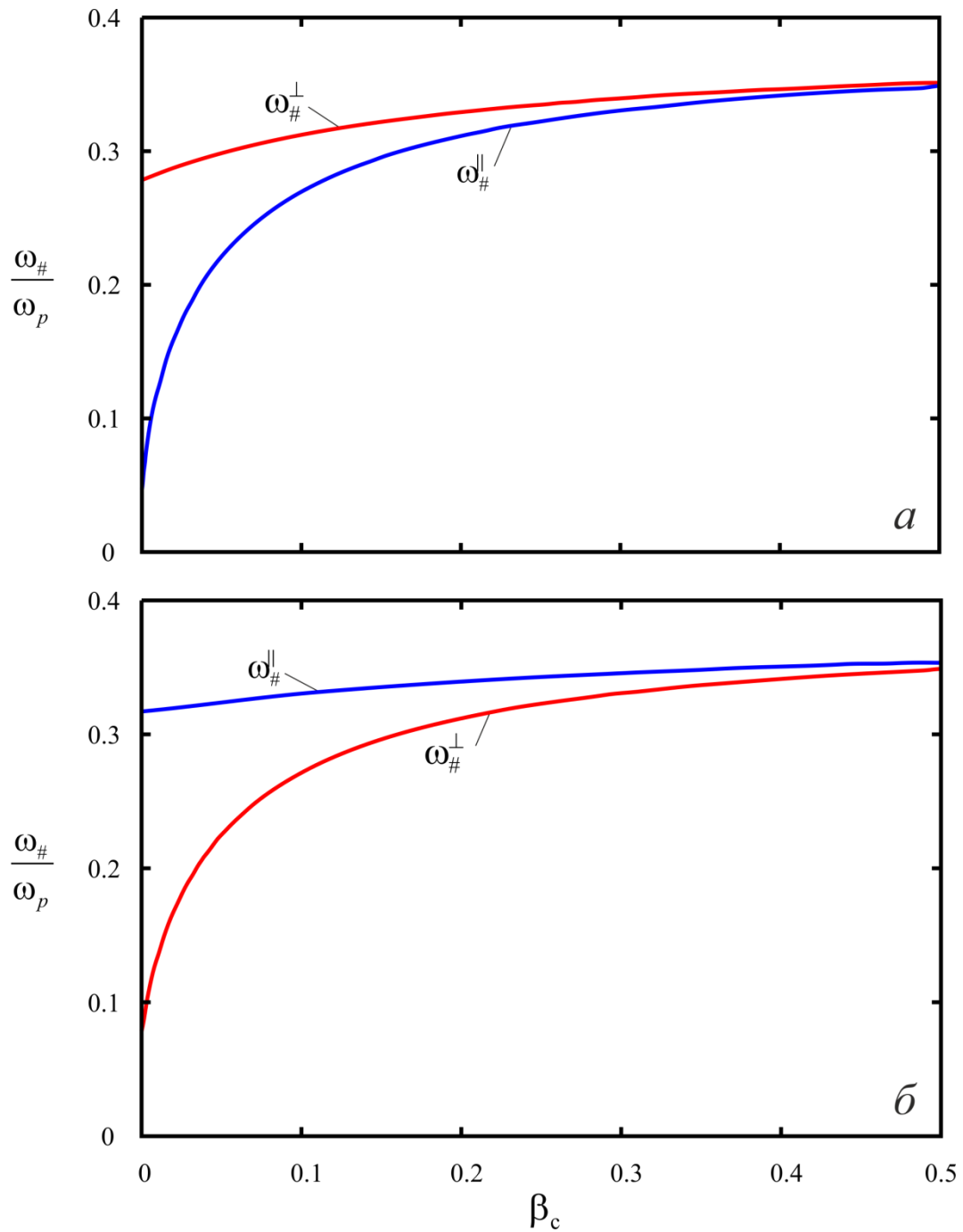


Рис. 3. Розмірна залежність поперечної та поздовжньої частот невидимості для дисків (а) і стрижнів (б) Au, вкритих шаром діелектрика з $\epsilon_s = 3$.

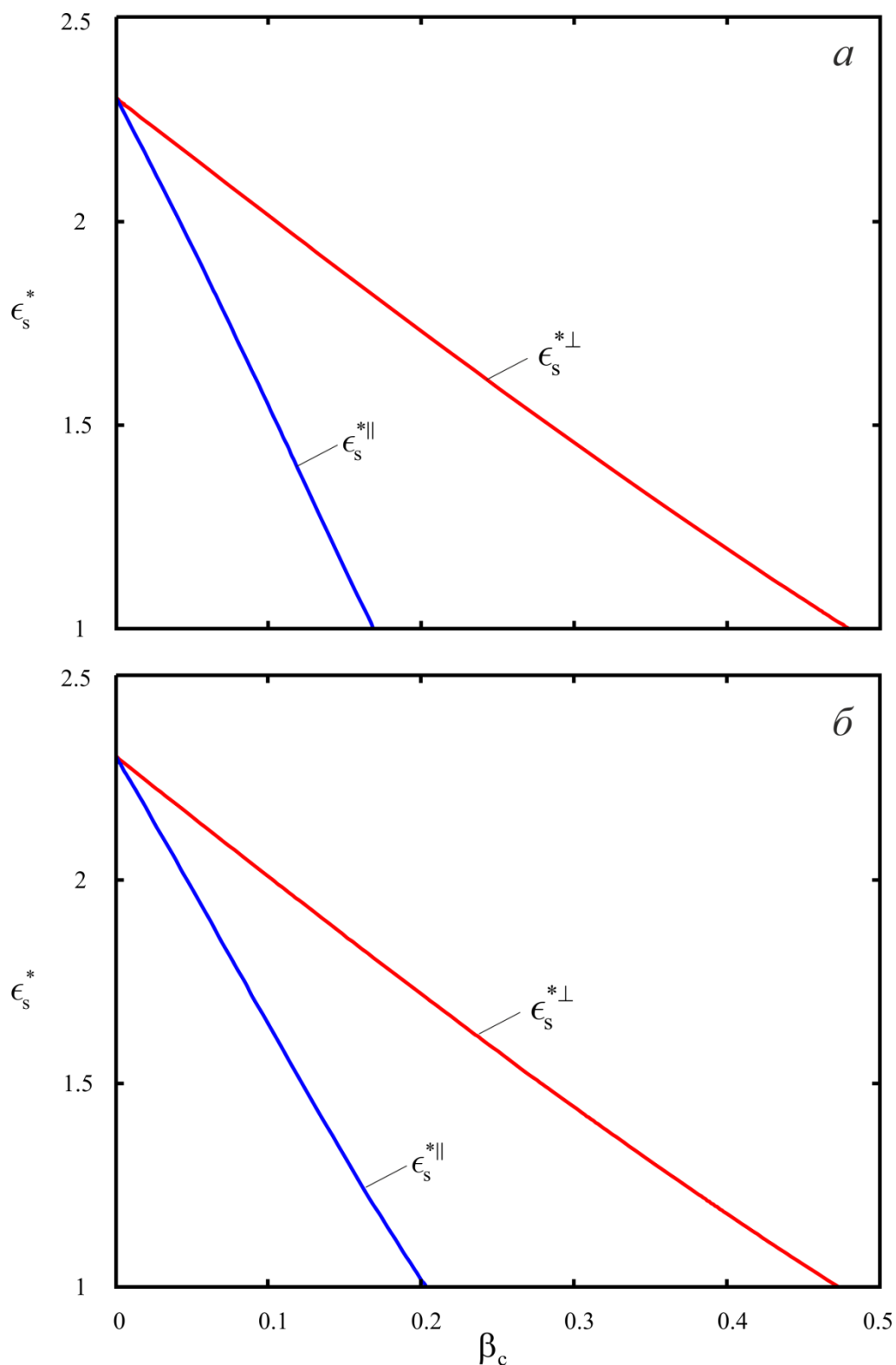


Рис. 4. Розмірна залежність поперечної та поздовжньої «асимптотичних» діелектричних проникностей для дисків (*a*) і стрижнів (*б*) Au, вкритих шаром діелектрика.

4. Висновки.

Одержано розмірні залежності частот невидимості для метал-діелектричних *0D*- та *1D*-структур як нескінченної довжини, так і стрижнів та дисків.

Встановлено, що у всіх розглянутих випадках частоти невидимості монотонно зростають зі збільшенням об'ємного вмісту β_c металеві фракції у композитних частинках. При цьому частоти невидимості для нескінченного циліндра за будь-якого значення β_c більші, ніж для випадку метал-діелектричних наносфер. В свою чергу, для дисків і стрижнів частоти невидимості більші у поперечному та поздовжньому напрямках, відповідно.

Показано, що інтервали об'ємного вмісту металеві фракції, який відповідає частотам невидимості з видимого діапазону спектра, найбільшими є для сферичних наночастинок та для дисків і стрижнів у напрямках, що відповідають меншим розмірам.

Результати розрахунків розмірних залежностей «асимптотичної» діелектричної проникності матеріалу оболонки свідчать про недосяжність на практиці можливості різкого зростання частот невидимості, що пов'язане з відсутністю діелектриків з потрібними для цього значеннями діелектричної проникності.

1. J.B. Pendry, D. Schurig, D.R. Smith, *Science*. 312, 1780 (2006).
2. U. Leonhardt, *Science*. 312, 1777 (2006).
3. H. Chen, C. Chan, P. Sheng, *Nat. Mat.* 9, 387 (2010).
4. D. Schurig, J.J. Mock, J. Justice, S.A. Cummer, J.B. Pendry, A.F. Starr, D.R. Smith, *Science* 314, 977 (2006).
5. R. Liu, C. Ji, J.J. Mock, J.Y. Chin, T.J. Cui, D.R. Smith, *Science* 323, 366 (2009).
6. M. Kerker, *J. Opt. Soc. Am.* 65, 376 (1975).
7. A. Alù, N. Engheta, *Phys. Rev. E* 72, 016623 (2005).
8. B. Edwards, A. Alù, M.G. Silveirinha, N. Engheta, *Phys. Rev. Lett.* 103, 153901 (2009).
9. A. Alù, D. Rainwater, A. Kerkhoff, *New J. Phys.* 12, 103028 (2010).
10. D. Rainwater, A. Kerkhoff, K. Melin, J.C. Soric, G. Moreno, A. Alù, *New J. Phys.* 14, 013054 (2012).
11. J.C. Soric, P.Y. Chen, A. Kerkhoff, D. Rainwater, K. Melin, A. Alù, *New J. Phys.* 15, 033037 (2013).
12. R. Paniagua-Domínguez, D.R. Abujetas, L.S. Froufe-Pérez, J.J. Sáenz, J.A. Sánchez-Gil, *Opt. Expr.* 21, 22076 (2013).
13. A. Mirzaei, I. Shadrivov, A. Miroshnichenko, Y. Kivshar, *Opt. Expr.* 21, 10454 (2013).
14. А.В. Коротун, В.В. Погосов, *ФТТ.* 63, 120 (2021).

The latest technology of synthesis of materials with special properties

Zhiguts Yu.Yu.

*Department of Machinery, Uzhhorod National University, People's area 3,
Uzhhorod, 88000, Ukraine*

Abstract. The lack of necessary materials complex physical and chemical, mechanical, technological and service properties for that functionality put urgent problem of synthesis of appropriate alloys and develop technologies of their receipt. The synthesis of materials with special properties will not only open new areas of application, but also to formulate new directions for future research. Combined methods of synthesis of materials based on the use of two types of reactions, namely metallothermic of selfpropagating high-temperature synthesis (SHS). Versatility combined process is the ability to synthesize virtually any cast material: cast ferrous alloys, nonferrous metals and alloys, tool, high-speed and special steel and materials that previously received only powder metallurgy – solid alloys karbidostal and others.

Keywords: metallothermy, SHS, materials, technology, synthesis.

1. Actuality. The most urgent problem today in industry are not only new materials but also to improve the properties of traditional technologies and improve their production. A detailed study of this problem suggests that it can be successfully solved using a specially synthesized alloys obtained by the combined processes based on combustion exothermic powder mixtures.

These technologies based on combined processes, can synthesize the structure caused by pre-defined properties of alloys in the formation of castings using synthesized materials for emergency repair or restoration of the surface layers of detail and use of synthesized alloy casting saving technologies in exothermic foundry applications.

The technologies differ from traditional synthesis of a number of obvious advantages: no need powerful sources of electricity; possibility of simple, cheap foundry equipment; high performance process (the synthesis of the alloy can last from 30 seconds to several minutes); the possibility of secondary waste, namely grinding of graphite electrodes, aluminium or magnesium shavings, iron scale, pus'yers – dust filters industrial foundries that produce manganese alloys. All this led to the urgent need to implement these in the research. These technologies can be successfully used for metal savings in factories and high-volume mass production of castings and tools. Creating materials based on Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and combined (metallothermy + SHS) process and study the impact of new technological ways of reception of metal on the microstructure, chemical composition, mechanical properties of castings produced acquired great practical importance. Their use of already existing technologies making castings, such as technology reception of thermite steel castings foundry applications, significantly improve efficiency.

2. The purpose of the study. The main goal of the study was predicting the structure and phase composition of synthesized alloys, installation combined impact

of technology on the properties of materials and determining the most optimal use of these alloy industries. In this paper aims to research synthesized materials such as thermite iron, alloy structural and stainless steels, high-speed steel, carbide and karbidostal, ferrous alloys and others.

3. Materials and methods of research. In the performance of used materials: carbon black, aluminium powder brands “ПІА-3”, “ПІА-4”, iron slag (rolling mills) with an average chemical composition (% by weight): C 0.05; 0,10-0,35 Si; 0,10-0,35 Mn; 0,01-0,03 S; 0,01-0,03 P; 40-50 Fe₂O₃; 50-60 FeO and others. The powder charge dried, mixed, compacted and then placed in metallothermic reactor in the simplest version in metal thermal crucible.

The essence of technology and combined metallothermic synthesis is simple – to metallothermic reactor covered with powdery mixture ingredients that burning special fervours. After the burning at the bottom of the reactor ingot is formed on top of the same, due to significant differences in the relative weight of the reaction products, is going to slag.

To determine the mass of bar and exit alloy charge in the first phase studies were conducted at a mass charge micromelting 100-150 g metallothermic crucible. Initiation of the combustion process conducted by a special titanium fervours made from titanium powder (“ПІХ-2”).

After setting the charge by stoichiometric chemical reaction and correction coefficients mastering its components performed calculation adiabatic combustion temperature metallothermic reaction to establish the possibility of the division of alloy and slag.

The method allows to establish the composition metallothermic charges and calculate adiabatic temperature of combustion. The main condition of the synthesis – the need to get a real charge combustion temperature above the melting point of the slag (to 2400 K).

To reduce the impact on the thermite metal high temperature, eliminating associated with this high porosity, shrinkage in the casting in the composition of the charge imposed inert impurities – chips appropriate alloy and ferro alloys. In order to increase stability and improve combustion kinetic characteristics of the reaction, the composition of the mixture was administered as 1-2% (by weight of the mixture), fluorspar, which not only reduces inflammation temperature exothermic powder mixture, but also increases the output of the metal from it.

4. Theoretical part. Given the need for predicting the structure, phase composition, properties of alloys, the authors developed principles of formation of synthesized alloys, methods based on established adiabatic combustion temperature exothermic charges, improved thermodynamics geometric methods for optimization and forecasting predetermined structure.

Theoretical foundations of fusion. The organization of the synthesis of ferrous alloys used thermite reaction, based on oxidized aluminium and iron recovery, or metallothermic reaction of metal oxides with oxidizer and classic response "oxygen-free" burning – SHS.

Past micromelting found thermite metal patterns of assimilation of carbon (as graphite silver) and other alloying elements necessary for the synthesis of the desired chemical compound thermite steel exothermic when calculating charges.

Methods installation adiabatic combustion temperature exothermic mixture and selection of suitable alloys for synthesis reactions. To set the boundary conditions of synthesis alloys authors developed a technique based on adiabatic temperature dependence of the molar composition of the synthesized compounds. It is possible to distinguish between fusion into two main groups. In the first group are summarized adiabatic reaction temperature is above the temperature separation synthesized alloy and slag. These reactions are suitable for the formation of alloys. The second group of reactions in the interaction of ingredients leads to the formation of the alloy in the form of individual "grains" in the slag or not the separation of slag from the alloy. These reactions are unsuitable for further experimental use.

After setting the charge for the stoichiometric coefficients of correction and mastering components of the charge recommended to calculate the adiabatic combustion temperature metallothermic reaction (T_a) [1-3]. When calculated to determine the adiabatic combustion temperature of the charge for the developed method did not account for sublimation aluminium that gives an error and heat of reaction (Q_r). However, despite this, the reaction mixture temperature should be with regard to heat sufficient to melt the components of the reaction and its products ($T_{nl(FeO)} = 1640K$; $T_{nl(Fe_3O_4)} = 1810K$; $T_{nl(Fe)} = 1800K$; $T_{(Al)} = 830K$; $T_{(Al_2O_3)} = 2320K$) is the main criterion for obtaining ingots – and all the reactions should be above the T_m reaction products. Calculation and, of course, ignores the heat during combustion and completeness conversion reagents in the reaction products.

Given the condition basis that all the heat spent on heating the mixture, i.e. enthalpy initial and final products are the same, we find:

$$\sum_{i=1}^k (H(T_a) - H(T_o)) = Q, \quad (1)$$

and where T_a – adiabatic combustion temperature; T_o – initial temperature; Q – the heat of reaction; k – the number of reaction products.

In more complex equations in the formation of more than three reaction products and set the formula:

$$T_a = \frac{Q - \sum H_i(T_{melt}) - \sum Li + \sum C_{ip} \cdot T_{mi}}{\sum C_{liquid}}, \quad (2)$$

where C_i and L_i – heat capacity and heat of fusion reaction products, respectively; γ – the share of the liquid phase in a product of combustion;

$$\begin{cases} \gamma = 0 & \text{for } T_a < T_{melt}; \\ \gamma = 1 & \text{for } T_a > T_{melt}. \end{cases} \quad (3)$$

Clearly, the reason for the lack of complete data table dependencies of C at T_a high temperatures [1-3] performed extrapolate values in accordance with the proposed conclusions:

$$C_{solid}(T_{melt}) = 7n \cdot k \text{ (J/mol} \cdot \text{K)}, \quad (4)$$

where T_m – product specific heat at the melting point; n – the number of atoms in a molecule formed product; k – a transition rate from to Joule.

In a simplified scheme of calculations and determined without regard to the exact heat, and the thermal effect set at medium temperature (eg, 2500 K). A change in the thermal effect when reaction products are in the liquid state, can be neglected.

This technique was the basis for calculation and Q_r and for special alloy steels, cast irons, hard alloys, karbidostal, copper, aluminium and other alloys [3-10].

Further, based on the stoichiometric ratio of reaction components, set the charge, which is checked by thermodynamic parameters. Then take into account factors assimilation of certain elements of the charge. After correction of the chemical composition of the charge carried its layout, drying and placing in a graphite or metal crucible. Charge compacted, and then set fire to glow. Synthesis process lasted several tens of seconds separated metal from slag, evaluated the structure of the material and perform control weighing and set out with a metal charge explored synthesized ingot. The third stage [1, 3] was in charge of the correction by making appropriate ferro-impurities (ferromanganese, ferrochrome and others). Which provide the required chemical composition of the alloy. When the calculations necessary to extrapolate the dependence $C(T)$ in higher temperatures [1-3]:

$$\sum_{i=1}^n [H(T_a) - H(T_o)]_i = Q. \quad (5)$$

For linear dependence of specific heat on temperature for $T_{liq} < T < T_{melt}$:

$$\int_{T_o}^{T_a} C(T) dT = Q - \gamma L \quad (6)$$

where C – experimental value of heat capacity at $T=T^*$; T^* – the highest temperature in the experiment in determining the $C(T)$.

$$\gamma = \begin{cases} 0, & \text{at } T_a < T_{nz} \\ 1, & \text{at } T_a > T_{nz} \end{cases} \quad (7)$$

Using (6) and (7), we find:

$$\Delta H = (T_{melt}) = \int_{T_o}^{T_{melt}} C(T) dT. \quad (8)$$

$$\nu = \frac{Q - \Delta H(T_m)}{L}. \quad (9)$$

When set enthalpy of combustion products and easily calculated using the formula (10):

$$C_{sol}(T_{melt}) = 29,3n \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right), \quad (10)$$

$$C_{liquid} = 33,5n \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right). \quad (11)$$

Method of determining the phase composition of the alloy synthesized by the methods of geometrical thermodynamics. The problem of establishing the actual internal temperature combustion exothermic mixtures is that the adiabatic combustion temperature reaches 2400-3500 K, and when used in combination exothermic reactions chromium oxides – 6300 K, which exceeds the luminance surface temperature of the sun. To determine the real extremely high temperature combustion cannot use pyrometric and dynamic television thermometric methods because of the possibility of determining only the surface temperature that emits heat also cannot use thermometric contact methods because of the temperature sensors and destruction

due to changes in the combustion front position spacious and dynamic changes in the temperature of the sample. Therefore, methods of geometrical thermodynamics is the most appropriate for the installation phase of the alloy. Note also that at the time they intensively developed and refined.

Pipeline authors geometric methods allow thermodynamics clearly indicate the phase composition of the alloy, depending on the chemical composition and temperature of the reaction components. Authors obtained data from experimental studies confirmed the installation phase composition performed in [3-9].

6. Example calculation. Spread the calculation method Hillert activities ternary systems components for two- and three-phase region isothermal phase diagrams of sections that are not in contact with diagrams of binary systems

When using the classical method Hillert [11] and its modifications [3, 12, 13] initial value of the most important activities in settlements along the tie lines a_i -phase task pane insulated cut three-component (angle h system h_{ij}) activity diagrams is along the eponymous tie lines a_i° dual system h_i . But this implies that the considered two-phase region is located close to charts h_i . Otherwise, as shown in Fig. 1?

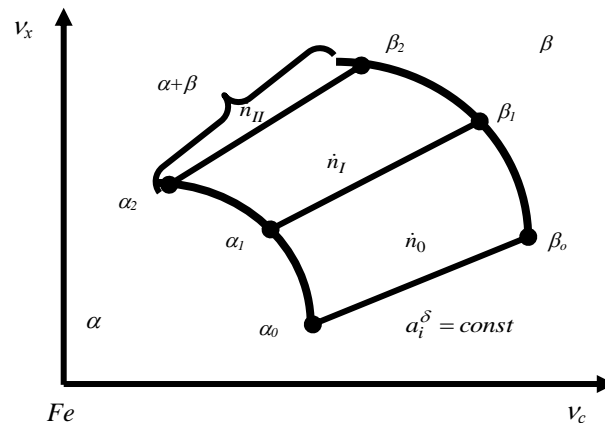


Fig. 1. Scheme of the calculation of activity a_i tie lines along $\alpha+\beta$ two-phase region in the isothermal section diagrams of the ternary system h_{ij} (angle h), where j – additional alloying element that affects the activity of component i . The case when $\alpha+\beta$ region is not adjacent to a dual system h_i (orthogonal coordinate *Schreinemakers* and – at the same scale interval; where X – the content component mole fractions)

In this case it is necessary to know the activity a_i° along at least one tie lines three-component two-phase area $\alpha+\beta$ (see fig. 1), and then the tie lines is taken as the base, although it is inclined to the axis of h_i ($v_j=0$) and removed from the last area $\alpha+\beta$.

Isothermal section in fig. 2 executed in the coordinates *Schreinemakers* because it allows the use of the calculations is simple and accurate equation in which no node coordinates or figurative points alloys [12, 13]:

$$\ln a_i^{II} = \ln a_i^\circ - \dot{n}_{II} + \dot{n}_0, \quad (12)$$

where a_i° – activity component along the base ("zero") tie lines at $X_j=0$ (binary system h_i when $\alpha+\beta$ region is adjacent to the tie lines on this chart binary h_i); \dot{n}_i – slope of tie lines two-phase equilibrium in the studied system h_{ij} . All of this allows

you to, in turn, in the case shown in fig. 2, calculation of a_i along conode $\alpha_{II}\beta_{II}$ according to the equation:

$$\ln a_i^{II} = \ln a_i^{\delta} - \dot{n}_{II} + \dot{n}_0 \quad (12)$$

when \dot{n}_I and \dot{n}_0 – tangent angles of inclination of konode $\alpha_I\beta_I$ and $\alpha_0\beta_0$, respectively; $a_{i\delta}$ – the knowledge of the value of the underlying a_i konode along $\alpha_0\beta_0$.

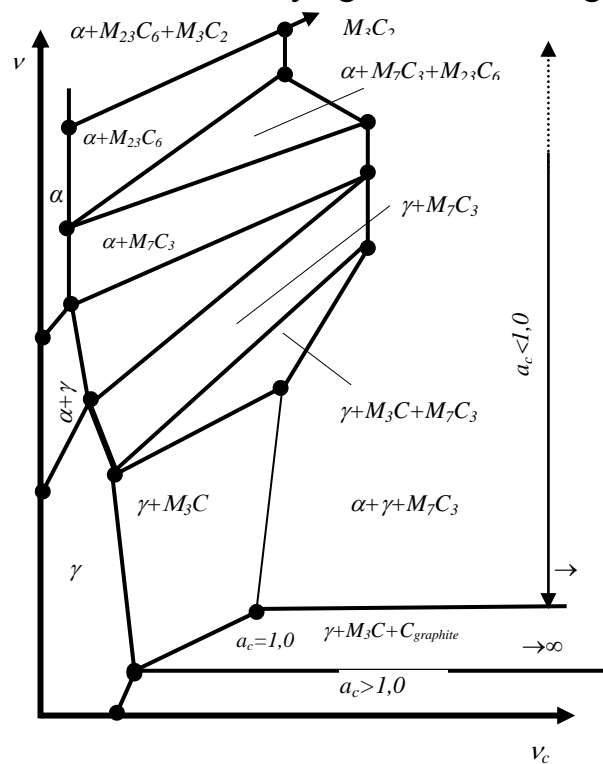


Fig. 2. Diagram of half-cut the chart status of alloys Fe-C-X, in which the graphite is formed when $a_c > 1.0$ (on condition that the graphite is selected within the standard state of carbon) and carbon phases of M_3C (cementite), M_7C_3 , $M_{23}C_6$ and M_3C_2

Easy ensure that Hillert equation [11], which includes the coordinates of nodes (not to mention the significant approximation that were necessary when it derivation), not adapted for such calculations, because the transition from the tie lines to tie lines $\alpha_0\beta_0$ $\alpha_I\beta_I$, and after to tie lines $\alpha_{II}\beta_{II}$ they significantly changed.

Fig. 2 shows a schematic example of using the proposed method in respect of isothermal section (in the field of supercritical temperature) systems such as Fe-C-X (where X – manganese, chromium or their equivalents). In the two-phase region $\alpha+C$ (austenite+graphite) carbon activity greater 1,0. In konode triangle $\alpha+M_3C+Cr$ (austenite + cementite + doped graphite) activity by definition become carbon ($a_c=1,0$). Above this triangle $a_c < 1$ and these alloys are not able graphitic $\alpha+M_3C$ tie lines of said triangle is the basic tie lines $\alpha_0\beta_0$ (fig. 2) along it $a_c=1,0$. Using calculations with equations of type (12) and (13) in the region $\alpha+M_3C$ (here the activity decreases monotonically to the value $a_c < 1,0$) until the tie lines $\alpha+M_3C$ triangle next konode $\alpha+M_3C+M_7C_3$ (a_c reduced activity because that \dot{n} , and accordingly $\dot{n}-\dot{n}_0$ progressively increasing). In that triangle was active carbon, allowing the use of (19) and (20) for calculations in the quadrangle $\alpha+M_7C_3$, where a_c activity continues to decrease with increasing degree doping alloys. Triangle $\alpha+\gamma+M_7C_3$, in the interior of which was active carbon, a_c allows you to transfer value

from the lower right to the upper triangle tie lines and tie lines to extend payments for such equations (12) and (13) in the quadrangle $\alpha+M_7C_3$. Continuing the above construction to areas that lie above the triangle $\alpha+M_{23}C_6+M_7C_3$, $\alpha+M_{23}C_6$ quadrangle and triangle $\alpha+M_{23}C_6+M_3C_2$, calculations can prove to the area highchrome alloys, although with great power of the approximation method because Hillert in basically, perfectly designed just for dissolved systems.

7. Analysis of the theoretical results. The results indicate the possibility of calculating the character of phase diagrams using the modified method of geometrical interpretation of the equation in coordinates Hillert-Schreinemakers. In high-temperature synthesis SHS alloys metallothermy and this method [3-9, 14-17] (one of the few), allows the activity of components on diagrams of calculation with sufficient accuracy and use the data correction of metalothermic charges (eg., thermochemical calculations and to calculate the adiabatic temperature interaction of components). Equation (13) very well interpreted geometrically.

Thus, the successful application of approximations made in Hillert equation, are without a theoretical basis. Using coordinates *Schreinemakers* instead of the usual coordinate a unique opportunity for simplifying and solving equations Hillert and reduces the number of approximations only two, both of which fully confirmed in most cases of practical application. The relationship that was established, can provide the basis for the calculation of certain types of ternary phase diagrams provided the known main double chart and some thermodynamic data concerning the distribution of elements on the alloy phases. The results of these calculations and used to study high-temperature alloys and cast alloys combined synthesis processes.

The original method Hillert suitable for solving a number of problems related to the synthesis of high-temperature alloys, as opposed to modified method that uses orthogonal coordinate system *Schreinemakers*. The reason is that the modified method does not require the definition and use in the calculation of coordinates corresponding node.

8. Experimental. Experimental study authors due to the need confirmation developed complex theoretical positions. This work was carried out for the synthesis of thermite steel and iron of different classes, alloy steel, tool material (of high-, high-speed and high-alloy steels) and cast carbide karbidostal, nonferrous alloys (copper, aluminium, etc.).

Given the research findings was developed and implemented to obtain various grades of carbon steels resulting aluminothermic reduction of iron scale with the introduction of additional carbon and thermite ferroalloys. On the basis of special alloys exothermic thermite charges received steel – “20ГЛ–35ГЛ”, “30ГСЛ”, “32XO6Л–40XЛ”, “20X5МЛ” (with ferritic-pearlite structure) and “20X5ТЛ”, “40X9C2Л” (with martensitic structure) [3, 6]. As a result, found that the introduction of more than 20% of impurities in the thermite mixture leads to the cessation separation thermite alloy and slag in laboratory conditions micromelting thermite mixture with a mass of 300 g Mass exothermic mixture of 0.3 to 5 kg impurities in it can prove to 25%, and for masses from 5 to 50 kg – 30%.

Data analysis of mechanical properties suggest that thermite steel not inferior to these parameters foundry, and the impact strength is 20% better, which is associated with additional microalloying deoxidation aluminium.

Add to ordinary thermite steel significantly reduces the size of grains in the cast state. For the same reason under the foundry appendix rafting in the area of steel castings synthesized using thermite casting technology applications of high temperature gradient obtained more fine-grained than using ordinary technology [17].

A high percentage of impurities and ferroalloys over "cooling" exothermic reaction and then the composition charge high-thermite steel does not ensure optimum combustion temperature exothermic mixture. In this case it is necessary to use other, other than described above, referral synthesis alloy steels. It lies in the synthesis of a given alloy chemical composition is not the introduction of a number of ferroalloys and layout exothermic special charge, which consists of oxides of alloying elements (eg, et al). And iron scale, renewable aluminium during aluminothermic process. For Termite high alloy developed a method corresponding calculations and fusion technology. For example, the so synthesized steel "12X18H10T" based on oxides of Fe, Ni, Cr [17]. Titan introduced in the composition of the exothermic charge not in form, but as ferrotitanium (30% strength) due to the small of his re-establishment titanium aluminium oxide. The composition of the charge: Cr_2O_3 – 17,2%; Fe_3O_4 – 50%; NiO – 6,6%; Al – 26,2% [3, 17]. Carbon and titanium as you type them in metallothermic charge transferred synthesis reaction from class to class metallothermic combined, ie, consisting of metallothermic reaction and response of SHS. Chemical analysis of samples showed poor synthesized metal reproducibility chromium from its oxides.

In conducting thermite processed by the proposed method must be considered "active" elements that make up metallothermic charge. Speaking about the uneven distribution of elements in ingots synthesized aluminothermal restoration oxides, one cannot point to a sequence of interactions with aluminium oxide. In the initial period of recovery is easily renewable elements as Fe, Ni, etc., and difficult to restore oxides pass into the slag melt. After, metal, thermite, which contains excess aluminium passing through the slag layer, restores and difficult to restore oxides.

Thus, the synthesis of steel "12X18H10T" initially carried reduction of oxides of nickel and iron, chromium and after. This is due not high Cr content in the resulting thermite alloy steel. To improve the completeness of restoration of all oxides, is necessary to exothermic melting of large masses of a charge.

Continuing this work were conducted in pilot experiments terms of use above the charge Termite casting application casting, alloy steel [3]. The following experimental micromelting were directed to the synthesis of four types of high-iron – nihard analogues industrial cast iron (type I, II, III and special). The chemical composition of the obtained alloy is shown in Table. 1, confirms the correctness of the results of calculation of the charge [4, 8]. This synthesis reaction was carried out as a chill in the reactor type, and with graphite lining to establish the impact of heat treatment on mechanical properties nihard type I, II, III and 3-2-1.

Using graphite crucible leads to a slight increase in strength nihard. In general, the conditions set micromelting so intense cooling mode alloy, in principle, the effect of

lining the reactor ceases to dominate. All castings of nihard had no outward signs of piping, cutting castings and macro-analysis confirmed these results. Segregation of chemical composition by volume castings were found.

Synthesized thermite resistant cast irons – nihard relate to the martensitic chromium-nickel cast irons, the probability of graphitization which the synthesis aluminothermic alloy by significantly reduced due to the significant temperature gradients and high heat rates. Microstructural analysis showed that thermite cast iron cementite content is at least 50%, resulting in hardness from 1000 to 1050 HV.

It is well known that the wear resistance of cast iron with abrasive wear depends micro hardness, shape, location and number of structural components. The main phases in the structure nihard (as shown by X-ray analysis) that affect most intense wear resistance, cement is more resistant carbides Cr, Mo and others. By X-ray structure analysis of the iron found except carbides and carbide, which provided microhardness – 15 GPa. Microhardness carbides for NV 10,0-10,5 GPa, and – 14,5-17,5 GPa. However in alloy cast iron thermite with increasing manganese content [4, 6-8], despite the high temperature synthesis observed deterioration fluidity while maintaining shrinkage within 1,6-2,2%. To improve the moulding properties and the quality of castings with thermite nihard metallothermic reactor heated to 420-520 K.

Synthesized handled badly cast iron machining [4]. Nihard exposed even when processing grinding to the formation of microcracks. This leads to the need for low-castings for dispensing with endurance of 4-6 hours or normalize the next vacation.

In continuation of this work successfully carry out combination metallothermic and SHS processes for tungsten-cobalt carbide scheme of reactions:



where A, B, C – synthesis elements; O – oxidant (oxygen and etc.). AC – reaction products (carbides, silicide, etc.); BO – slag.

Developed on the basis of these schemes to make technology allowed "unconventional" way other than high-speed steel ("P9", "P6M5", "P12" microstructure is shown in fig. 3), cast hard alloys (such "BK3", "BK4", "BK6", "BK8", "BK15" [14] etc. The microstructure obtained by the classical SHS-reaction karbidostal of tungsten carbide in an amount of 15 wt.% thermite mixture.

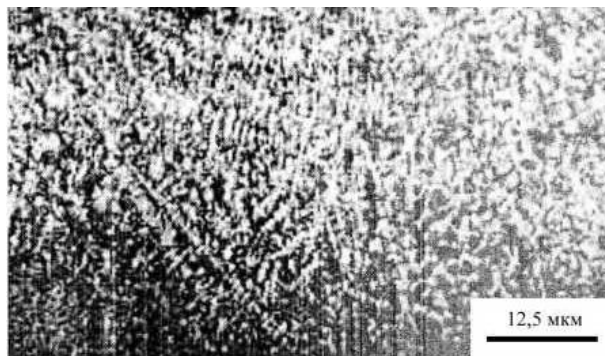


Fig. 3. Human dendritic microstructure tool steel R12 [3]

For the first time synthesized and so-called karbidostal – material, analogue for tungsten-cobalt solid alloy structure in which soft and ductile cobalt high speed steel replaced. The microstructure of a type karbidostali shown in fig. 4 [14, 17].

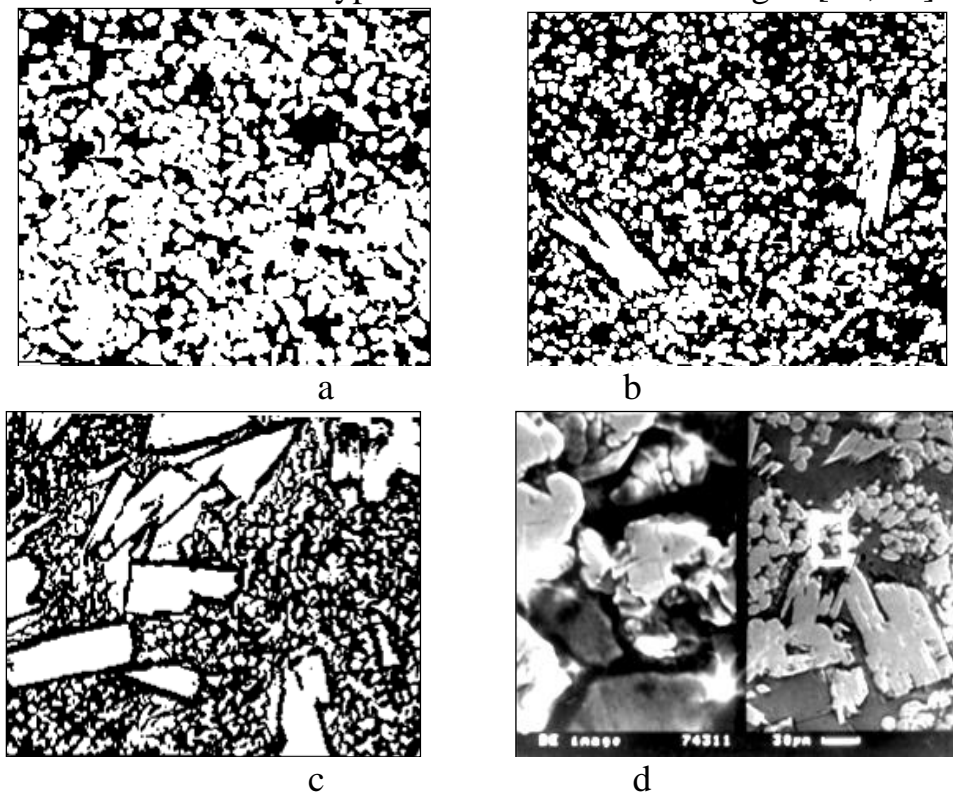


Fig. 4. Microstructure: a) carbide “BK4”, b and c) karbidostal “B(P18)15π” of the binder in the form of high speed steel “P18” – 15% and tungsten carbide W_2C (small globular shape light inclusion) and WC (large faceted) – 85 % in WC with massive carbides in a matrix of high speed steel; d – speed steel matrix with complex carbides spherical type W_2C (x1500 left, right – x250)

Study of microstructure and properties of alloys obtained results allow to include the following, for example, steel R18: score 10 grains hardness HRC 65-67, $\sigma_b=2600$ MPa, heat resistance 913-928 K.

The next step in this direction was the synthesis of ductile iron based on the classic thermite reaction. Additional ingredients were metalothermic charge carbon, oxides of nickel, chromium, molybdenum and excess powdered aluminium (except iron scale and primary aluminium) [5-7]. As is known, feature technology based on the conduct metallothermic reaction is the ease of transition from laboratory experiments to industrial production, while in large volumes metallothermic charge considerably facilitated the flow of the combustion process and improve its performance [3].

Another area of use of combined (SHS+metallothermy) is the synthesis of carbide surfacing materials for steel or iron surfaces. Particularly promising in this view looking technology, combining the laser surface hardening of welding using SHS. An example of such use of complex technologies below [3, 17].

Instead light-absorbing paint was used a mixture of powdered Ti (68%) in the form of carbon black (18%) and Fe (14% by weight), which was applied to the surface of steel grades Steel 10 and Steel 20, followed by drying in the air, forming a thick layer 80, 200 or 500 microns.

Thermochemical calculations showed that this mixture almost all Ti reacts by burning oxygen-free carbon to form carbide TiC. Excess carbon and a very small amount of titanium alloying iron, forming liquid steel of eutectoid that the rapid cooling is transformed into troostitis in layers of 80 microns thickness. These layers was set on fire CO₂-laser beam continuous with longitudinal pumping power of 150 W at a power density of 25-35 W·m⁻² (with a diameter of "spots" 0,3-2,0 mm). Scan speed varied within 10-20 mm·s⁻¹. In a number of studies to further protect the weld surface from oxidation using focusing attachment with the possibility of additional blowing inert surface and less-active gases (Ar, CO₂, N₂, etc.). After the experiment was measured in macro and microhardness doped layer, heat affected zone and the main alloy. fig. 5 shows a typical microstructure of the hardened layer thickness combined processes about 500 microns in a combination of SHS and PSI (laser surface hardening). This layer consisted of ~ 50% and ~ carbides TiC 50% (by volume) of metallic bonds - carbon tool steel type "Y8". Two vertical arrows shown (fig. 5), two TiC particles during their synthesis "burned" steel and deeply rooted due to the high local heat.

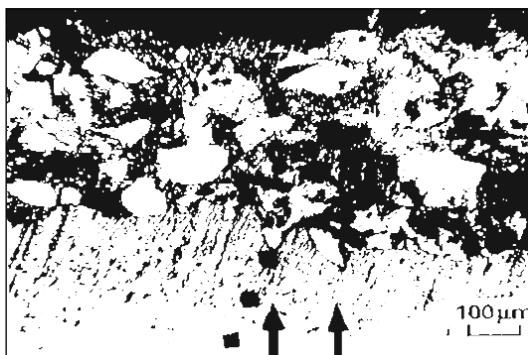


Fig. 5. Microstructure of layer hardness semi-fused TiC particles after combined its strengthening laser surface strengthening (LSS) and SHS. Digestion was performed by nital

It is also seen that in the area of intense heat exposure microstructure of steel has become very fine columnar structure with a small inclination thin dendrites (which almost no branches) in the opposite direction scanning laser beam. Inclined light arrow (top) shows the direction along which the measured microhardness diamond pyramid. As studies have shown, microhardness carbides TiC almost several times higher hardness steel.

Thus, in the given study managed to organize SHS process in a relatively thin layer through the use of MPI technology simultaneously to solve two problems: heating, melting and carbonized iron, as well as melting particles Ti and his "burning" of carbon with the formation of carbides TiC.

Adiabatic combustion temperature of oxygen-free mixture ekviatomic Ti-C is 3200 K. The actual temperature combustion mixture selected 68%Ti+18%C+14%Fe (% in mass fractions) exceeds 1850 K, providing education on the steel surface solid-liquid slurry melt-TiC with a large interval between the liquidus and solidus lines. The formation of melt-phase slurry instead of a positive effect on the quality of surface hardened layer after complete solidification and cooling, as well as the retention of this layer even on inclined surfaces. It is important to note that the listed oxygen-free

combustion of any non-metallic phases and their inclusion is not formed. Welding hardened layer of the base metal is obtained automatically "metal", eliminating the need for soldering or other connection methods alloy (eg. tool) with others (eg. with the base of the tool).

Overview of materials synthesis technologies and their application makes it possible to judge the nearest future prospects of SHS and combined processes.

Despite the higher price components of the charge considered technologies have considerable advantages: no complex expensive equipment (melting furnaces, powerful energy sources), complete autonomy process (technology can be used to repair mobile platforms, mobile workshops and even field) and high performance speed (the synthesis alloy is few minutes). This indicates the possibility of wide application in different conditions.

9. Conclusions. The results of theoretical and experimental research related to the synthesis of materials combined technology based on metallothermy and SHS. Based on the method of calculation established by the charge and synthesized a wide range of different types of alloys. The features of the melting process combined investigated mechanical properties and structure derived alloys set digestibility coefficients alloying elements in metalotermic and combined processes. Also developed technologies thermite welding and surfacing on detail highhardness surfaces, and combining the LSS and the SHS in one operation allows to solve a range of technical problems with getting materials such karbidostal and hard alloys on the metal surface.

10. Prospects for further use of combined technologies and synthesized cast alloys. Theoretical, experimental and pilot-scale works created by authors can solve a number of problems related to the creation of materials specific functionality and application of new technologies in unconventional synthesis conditions. This eliminates a number of major technical problems that hinder the development and use of combined processes in industrial practice.

In the short term must:

1. To develop common technologies based on the synthesis of combined materials.
2. Expand the practice of developed technologies for casting and welding and others.
3. Develop typical equipment for the synthesis of these materials.
4. A method for use of synthesized alloys for the elimination of extreme emergency repairs at the expense of moving train platforms; the sea swimming sites both on the surface and below the water surface; for spacecraft that suffered microdestruction during flight; if necessary repair work on rigs and territories in the Arctic Circle or other remote places of power.
5. Expanding the range of synthesized alloys and determine their structure and phase composition for optimal use.
6. Improved use of laser surface hardening and combined the synthesis of alloys.
7. Install the most appropriate use of the industries synthesized materials.

1. Новые методы получения высокотемпературных материалов основанные на горении//*А.Г.Мержанов, И.П. Боровинская, В.И. Юхвид и др.*//Научные основы материаловедения.–М.: Наука, –1981.–С. 193–206.
2. *Жуков А.А., Новохацкий В.А., Жигуц Ю.Ю.* Получение литых инструментальных сталей в результате горения термитных смесей//Литейное производство, – 1990, – № 7, – С. 6–7.
3. *Жигуц Ю.Ю.* Ресорно-пружинні термітні сталі//Машинознавство, Львів, – 2002, – №10, – С.50–52.
4. *Скиба Ю.Ю., Жигуц Ю.Ю.* Технологія синтезу термітних високоміцних чавунів//Вісник СумДУ, – Суми. – 2002, – №2, – С. 98–102.
5. *Жигуц Ю.Ю.* Сірі і білі спеціальні термітні чавуни//Вісник НУ “Львівська політехніка”/Оптимізація виробничих процесів і технічний контроль у машинобудуванні та приладобудуванні. Львів. Вид-во НУ “Львівська політехніка”, – 2003, – № 480, –С. 148–153.
6. *Жигуц Ю.Ю.* Синтез литых твердых сплавов//Литейное производство, М.:, – 1991, – № 11, – С. 5–6.
7. *Жигуц Ю.Ю.* Структура і властивості синтезованих твердих сплавів// Фізико-хімічна механіка матеріалів, –Львів, –2003, –№1, –С.109–110.
8. *Жигуц Ю.Ю., Похмурський В.І.* Одержання твердих сплавів із застосуванням металотермії та саморозповсюджувального високотемпературного синтезу// Матеріалознавство і мех. матеріалів. Праці наук. тов. ім. Шевченко, – Т.9, – 2003, – С. 131–137.
9. *Zhigyts Yu. Yu.* Thermit smelting of copper alloys *Acta Metallurgica Slovaca. Special issue*, – 1999, – №.2, – P.418–421.
10. *Жигуц Ю.Ю., Скиба Ю.Ю.* Патент №20031212779. Екзотермічна суміш для металотермічних ливарних додатків бронзових виливків. Бюл. №9, – 2004.
11. *Жигуц Ю.Ю.* Патент №2001106813. Екзотермічна суміш для живлення виливків з високолегованих сталей//Бюл. №9, 2002.
12. *Жигуц Ю.Ю.* Патент №2001129089. Металотермічний реактор// Бюл. №1, – 2003.
13. *Жигуц Ю.Ю., Скиба Ю.Ю.* Патент №2001106677. Екзотермічна суміш для термітних ливарних додатків//Бюл. №11, –2002.
14. *Жуков А.А., Жигуц Ю.Ю., Шилина Е.П., Мажумдар Дж. Датта.* Обработка материалов ЛПЗ и СВС// Изв. ВУЗов. Черная металлургия, –М.:, –1998, – №5, – С.60–63.
15. *Жигуц Ю.Ю., Лазар В.Ф., Хо’мяк Б.Я.* Нові технології дифузійного насичення титаном поверхонь сталей / Міжнародний науковий журнал «Освіта і наука» – Мукачєво-Ченстохова: РВВ МДУ; Академія ім. Я. Длугоша, 2020. – Вип. 2(29). С. 11 - 14.
16. *Zhigyts Yu., Kozar O.* New combined technologies of synthesis materials / *Advanced technologies in education, industry and the environment. Monograph: edited by Olga Paraska, Norbert Radek, Oleg Synyuk* – 2020. – P. 33-46.
17. *Zhigyts Yu.* Integrated diffusion saturation of thermit steel surface by polymers / *Clusters and nanostructured materials (CNM-6’2020), 05-09 october 2020.: materials conf.* – Uzhorod: Ukraine, 2020. – С. 162-164.

Формування функціональних наноматеріалів із застосуванням темплатів

Барабаш М.Ю.¹, Ховавко О.І.², Башинський Я.В.¹, Колесніченко А.А.¹,
Сезоненко А.Ю.¹, Литвин Р.В.¹, Биба Є.Г.¹

¹Технічний центр НАН України, м. Київ-04070, вул. Покровська, 13

²Інститут газу Національної академії наук України, м. Київ-03113, вул. Дегтярівська, 39

Вступ. Метою даної роботи є визначення механізмів формування функціональних матеріалів з метал-діелектричних систем за допомогою темплатів. Існує проблема структурування матеріалів у наномасштабі шляхом створення технології виготовлення керованих світлом наноструктурованих метал-діелектричних та композитних платформ. Актуальність роботи полягає в організації керованих наноструктурованих поверхневих шарів за допомогою темплатів, що є ефективним і відносно доступним засобом формування періодичних метал-діелектричних структур різної природи з резонансними властивостями. Об'єктом дослідження є механізми та процеси формування нанорозмірних упорядкованих структур у метал-діелектричних системах. Предметом досліджень є темплати на основі метал-діелектричних шарів та плівки аморфних молекулярних напівпровідникових (АМН) матеріалів на скляних підкладках. Темплат або (шаблон) – є інструментом для організації у просторі та часі фізико-хімічних процесів структурування речовини на його поверхні за рахунок ближньопольової взаємодії.

Основним завданням роботи є розробка композиційного керованого темплату для конструювання топологічно-упорядкованих платформ фотоніки, сенсорики. Визначення механізмів його формування в електрофотографічному процесі та при напиленні золота на поверхню аморфного молекулярного напівпровідника. Визначення впливу електричного поля на механізм селективного зародкоутворення, розмір та ріст зародків золота у процесі конденсації із газової фази на поверхні темплату. Створення адаптивного програмно-апаратного комплексу реєстрації оптичних полів для створення топологічно-упорядкованих платформ.

Фотопровідні матеріали для створення темплатів. Широко використовують фотопровідники АМН [1] на основі полі-*N*-вінілкарбазолу (ПВК), полі-*N*-епоксипропілкарбазолу (ПЕПК), поліантрацелінгліциділового ефіру (ПАГЕ), полі-*N*-гліциділкарбазолу (ПГК), карбазольмісного поліорганосилоксану (КСПО). Фотопровідність цих АМН обумовлена наявністю в них карбазольних ядер, що мають велику замкнену спряжену π – електронну систему, регулярністю їх розташування в просторі і густиною, яка є достатньою для реалізації стрибкового транспорту заряджених носіїв у сильному електричному полі. Відомо, що у структур АМН у складі ПВК-ПЕПК-ПГК-КСПО реалізується поліпшення реологічних властивостей, з збільшенням відстані між карбазольними ядрами. В АМН утворених на основі ПГК і ПАГЕ структура ланцюга залишається практично незмінною, а змінюється лише вигляд донорного включення. Перехід

від донорних ядер карбазолу до заміників із більш протяжною системою π електронів зменшує енергію іонізації донора і, отже, призводить до розширення спектральної чутливості АМН в червону область спектру.

В якості сенсibilізаторів використовуються електронноакцепторні сполуки 2,4,7–тринітро- або 2,4,5,7 – тетранітро флюоренону, кислоти 2,4,7–тринітро-9-дицианометилефлюорен-4-карбоксиліку, тетраціаноквінодиметана, андециліка ефіру кислоти, 2,7 – динітро, фулерени C_{60} і C_{70} . Використання перерахованих АМН дозволяє синтезувати світлочутливі матеріали, область спектральної чутливості яких охоплює видимий діапазон.

Електретний темплат як інструмент групової нанотехнології.

Запропоновано новий підхід щодо технології виготовлення темплатів на основі локалізованого об'ємного заряду діелектричного шару у тому числі з вакуумним напиленням металевих тонких плівок. Отримані композиції із заданою топологією об'ємного заряду дозволяють впливати на оптичні та електричні властивості даних об'єктів, технологія формування яких полягає у створенні нановимірних активних структур на основі тонких шарів метал-діелектричних та АМН із використанням багатопрменевої схеми електрофотофізичного процесу. Програмування топології темплату здійснюється інтенсивністю світлового поля. В електростатичних темплатах джерелом неоднорідного електричного поля є рельєф поверхні (при однорідній поверхневій густині заряду), або при гладкій поверхні модульована поверхнева густина заряду, або модульований об'ємний заряд. Останній тип темплату є електретним.

Електрофотографічний метод. Формування локалізованого заряду в плівці нанокompозиту здійснюється електрофотографічним методом [2,3] при експозиції зразка голограмою за трипроменевою схемою. Реєстрація голограм на плівці нанокompозиту включає три основні стадії (рис.1).

Зразок із плівкою нанокompозиту розміщували поблизу аноду коронуючого пристрою в повітряній атмосфері. В результаті осадження іонів на поверхні плівки в темряві формували однорідно розподілений позитивний поверхневий заряд. Потенціал поверхні плівки при цьому становив 120 В (рис.1).

Розподіл інтенсивності у експонуючому світловому полі формує топологію темплату. Формування найпростішого світлового поля у вигляді двовимірної ґратки здійснюють за допомогою двох інтерферуючих лазерних променів. Кут між променями визначає фазовий зсув і, отже, просторову частоту ґратки. Змінюючи кількість лазерних променів, їх взаємне розташування у просторі та додатково модулюючи амплітудними або фазовими транспарантами можна створити світлове поле певного класу симетрії із наперед заданим розподілом інтенсивності. В наших експериментах для експозиції темплату використовували три лазерних променя, спрямованих на підкладку вздовж бічної поверхні правильного конуса із кутом при вершині 25° .

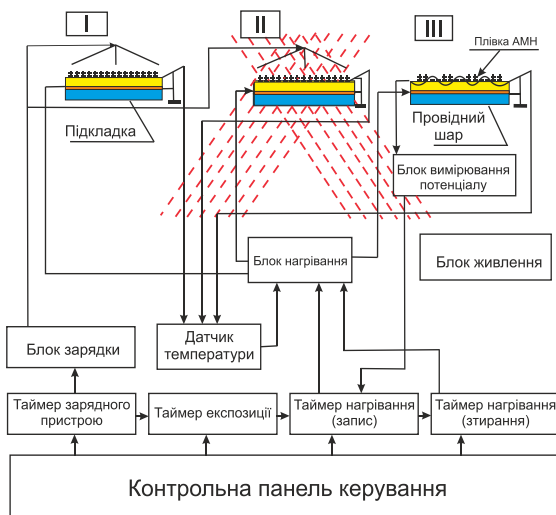


Рис.1. Блок-схема формування темплату: *I* – підготовка до реєстрації світлового поля – рівномірна зарядка поверхні плівки у коронному розряді; *II*– експозиція інтерференційного поля, під час якої відбувається модуляція поверхневої густини електростатичного заряду і створення електростатичного зображення на поверхні плівки в результаті фотоіндукованої провідності; *III* – перетворення електростатичного зображення в об’ємний заряд АМН контрольованим швидким нагріванням плівки.

При експозиції світлом плівки нанокompозиту в електричному полі плаского конденсатора, утвореного електропровідною підкладкою та поверхневим зарядом, відбувається фотогенерація носіїв струму і виникає фотопровідність [2,4-6]. Густина струму фотопровідності виявляється модульованою інтенсивністю світлового поля, яким експонують поверхню плівки. В результаті протікання фотострумів відповідно зменшується потенціал поверхні плівки. Після завершення експозиції на поверхні формується неоднорідний розподіл поверхневого заряду. Густина поверхневого заряду промодульована експонуючим світловим полем. Модульоване у просторі поле поверхневих зарядів здатне деформувати поверхню плівки при її розм’якшенні.

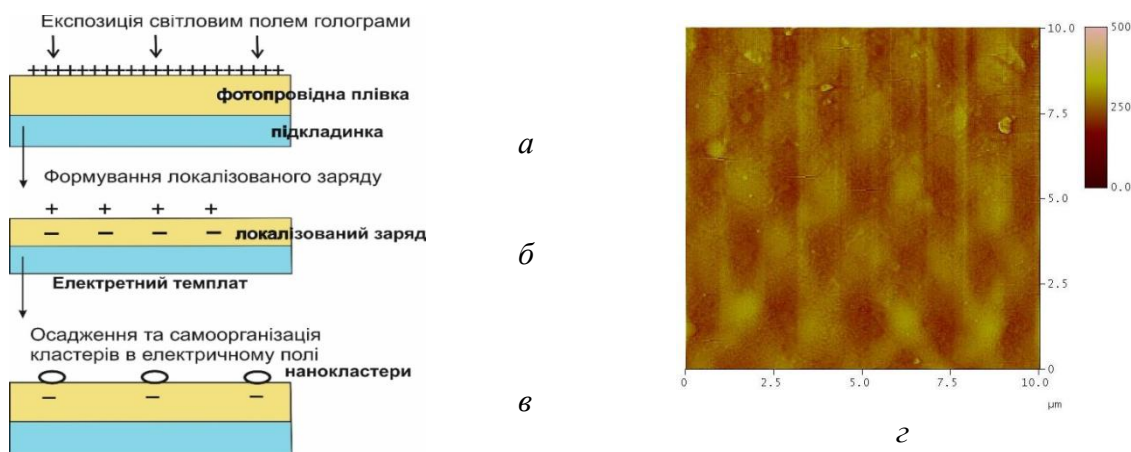


Рис. 2. Схема формування на поверхні темплату системи впорядковано розташованих золотих кластерів: *a* – експозиція світлом зарядженої плівки фотопровідника, *б* – утворення захоплених зарядів при експозиції, *в* – адсорбція золота в пучностях електричного поля при напыленні золота у вакуумі та утворення золотих кластерів, *г* – морфологія поверхні фотопровідного АМН, отримана за допомогою скануючої атомно-силової мікроскопії

Час формування рельєфу поверхні складав <0.1 секунд. Відтворюваність характеристик забезпечувалась автоматизацією процесу реєстрації голограми за допомогою керуючого модуля [7]. При протіканні фотострумів через плівку може

відбуватися також захоплення носіїв заряду на глибокі пастки і формування об'ємного локалізованого заряду, промодульованого експонуючим світловим полем (рис.2). Ймовірність захоплення носія визначається густиною та енергетичними характеристиками глибоких пасток, які в наших експериментах формувалися, видимо, при осадженні нанокompозиту співконденсацією у вакуумі.

Отже в місцях опромінення плівки можливе формування не тільки рельєфу (рельєфного темплату), а й захопленого заряду (електретного темплату). Густина локалізованого електричного заряду виявляється модульованою пропорційно інтенсивності світлового поля у експонуючий голограмі і, отже, має ту саму топологію.

Електретний темплат для метал-діелектричних поверхневих структур. Сильні просторово-неоднорідні поблизу поверхні темплату електричні поля можуть бути сформовані електрофотографічним методом (рис. 1). Отже, тонкі плівки фотопровідних матеріалів можна розглядати як середовище, а електрофотографічний процес – як інструмент для формування темплатів. Рельєфна та польова топології поверхні темплату формуються в електрофотографічному процесі за допомогою експозиції світловим полем [8,9]. Розмір темплату становить кілька квадратних сантиметрів. Характерна просторова протяжність сформованих таким чином структур лежить в субмікронному діапазоні. Напруженість електричного поля на поверхні темплату порядку 100 МВ/м. Локальні поля поверхні плівки компенсуються шляхом нанесення методами [10] органічних молекулярних сполук, наночастинок, композитів органіка-неорганіка та біологічних об'єктів. Топологічний мотив темплату викликає просторову організацію нанооб'єктів на його поверхні, яка контролюється сучасними оптичними методами [11,12].

Карбазолвмісткі органічні молекулярні нанокompозити є ефективними фотопровідниками в електричних полях 30-100 МВ/м, тоді як із зниженням напруженості електричного поля їх фото- та електропровідність зменшується експоненційно [1,13] і матеріали набувають діелектричних властивостей. В наших експериментах висока фотопровідність тонкоплівкового матеріалу необхідна для формування просторового розподілу фотоструму у відповідності із інтенсивністю експонуючого світлового поля, яке задає топологію та розміри темплату [14]. Разом із цим важливим параметром є і час діелектричної релаксації захопленого в пастки заряду, який визначає максимальний термін між формуванням електретного стану плівки та осадженням функціоналізуючих сполук на поверхню темплату.

При протіканні фотострумів через плівку, які пропорційні інтенсивності світла, відбувається захоплення носіїв заряду на глибокі пастки і формування об'ємного локалізованого заряду, промодульованого експонуючим світловим полем. Це викликано тим, що рухливість дірок у плівки АМН більше чим на 2 порядки рухливості електронів, а зони їх транспорту не збігаються. У результаті, при фотогенерації носіїв і їх дрейфі в електричному полі, стає можливим глибоке захоплення електронів навіть в області електричних полів більш 10 В/мкм. Пастками електронів у цьому процесі служать молекули з більшою енергією спорідненості до електрону, ніж у молекул зони транспорту електронів. Пастки

набувають дипольний момент, який посилюється у результаті орієнтаційної поляризації плівки АМН при її нагріванні у зовнішньому полі поверхневого заряду.

В якості функціоналізуючого матеріалу для формування темплату шляхом нанесення на поверхню нами було обране золото, з огляду на високу поляризованість його атомів в електричному полі, стабільність в звичайних умовах, нескладність вакуумного напилення та простоту дослідження його найтонших осадів доступними методами. Напилення золота проводили термічним методом при тиску залишкових газів $\sim 10^{-2}$ Па випаровуванням із танталового човника. Час збереження зразка у темряві між операціями формуванням електретного стану та конденсацією золота у вакуумі становив 3 доби.

Дослідження зразків проводили за схемою на просвіт на оптичному мікроскопі Біолам при збільшенні 800. Морфометрію поверхні проводили на скануючому атомно-силовому мікроскопі (АСМ) NanoScope IIIa в періодичному контакті кремнієвим зондом із номінальним радіусом заокруглення вістря 10 нм.

Зображення поверхні темплату в оптичному мікроскопі наведено на рис. 3. Двовимірною просторово періодичною структурою сформована модульована рельєфом поверхні плівки рис. 3 *a* визначається топологією експонуючої інтерференційної картини.

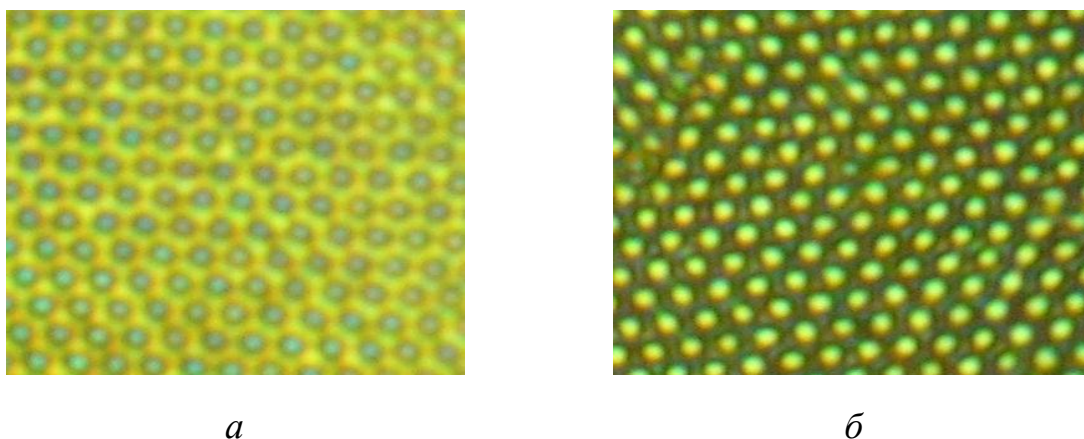


Рис. 3. Зображення зразків плівок у оптичному мікроскопі [15]: *a* – рельєф поверхні плівки АМН, отриманий в результаті її нагрівання після зарядки в коронному розряді і освітленні інтерференційною картиною, *б* – плівка (*a*) АМН після термічного напилення золота (темні області це золоті частинки сорбовані на поверхні). Період структури близько 2 мкм

В результаті вакуумного термічного напилення золота на поверхню темплату формується структура рис. 3, *б*, яка є системою просторово впорядкованих золотих острівців. Звертає увагу той факт, що золото конденсується у певних чітко локалізованих областях, а не рівномірно розподіляється поверхнею. Слід було чекати, що при напиленні золота на рельєфну поверхню, золото також буде конденсуватися на дні лунок, але це не відбулося. Порівняння рис. 3, *a* та *б* дозволяє зробити висновок, що розташування та симетрія нанесених напиленням нанокластерів золота задаються топологією світлового поля (голограми), яке було використане для формування темплату [16].

Поверхня полімерного темплату має періодичний рельєф висотою біля 350 нм рис. 4-5, тоді як темплату із шаром золота 500 нм. Таким чином, можна приблизно визначити середні розміри золотих острівців: діаметр становить 400-600 нм, висота-150 нм.

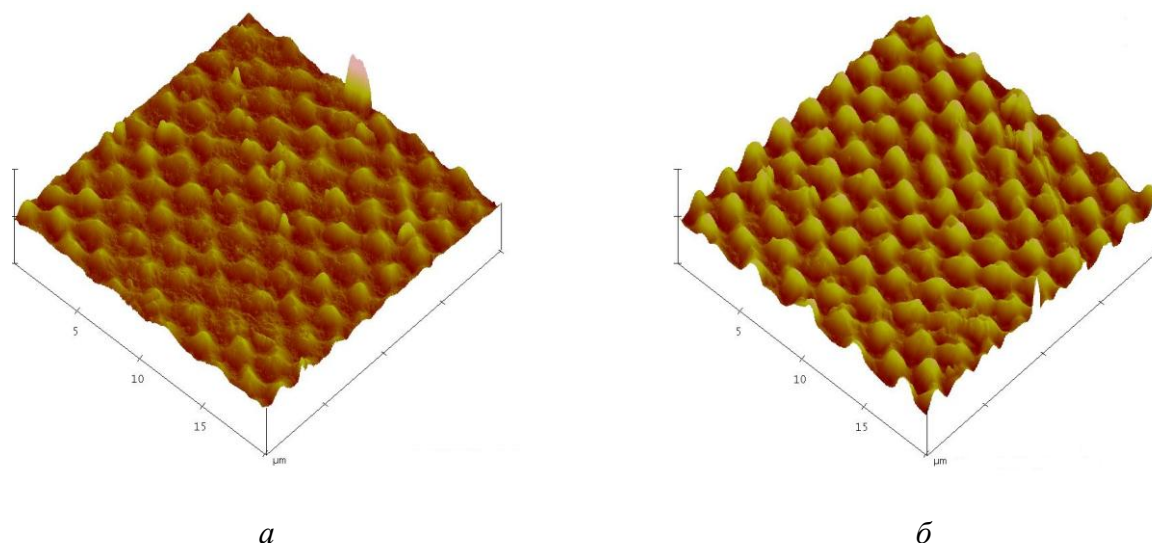


Рис. 4. Тривимірне зображення рельєфу поверхні плівки (показаної на рис 3), одержане методом АСМ [15]: *а* – рельєф полімерної плівки після запису інтерференційної картини, *б* – рельєф поверхні після наплення золота на полімерну плівку *а*. Масштаб горизонтальний 5 мкм/поділку, вертикальний – 1000 нм/поділку/

Із співставлення топології експонуючого світлового поля, яка в нашому експерименті візуалізується у вигляді профілю рельєфу поверхні рис. 4, *а* та рис. 5, *а*, з топологією золотого осаду рис. 4, *б* та рис. 5, *б*, можна зробити висновок, що золоті острівці формуються виключно в областях максимальної інтенсивності світла, які відповідають максимальній напруженості локального поля захопленого заряду в області поверхні. Електричне поле із значним градієнтом напруженості локалізовано поблизу поверхні темплату в області розташування електричного заряду, захопленого у фотопровідній плівці під час експозиції світловим полем. В області лунок, де інтенсивність експонуючого світлового поля мала мінімум і захоплений заряд не утворився, золоті кластери не осаджуються (див. рис. 4, *б* та рис. 5, *б*) [17].

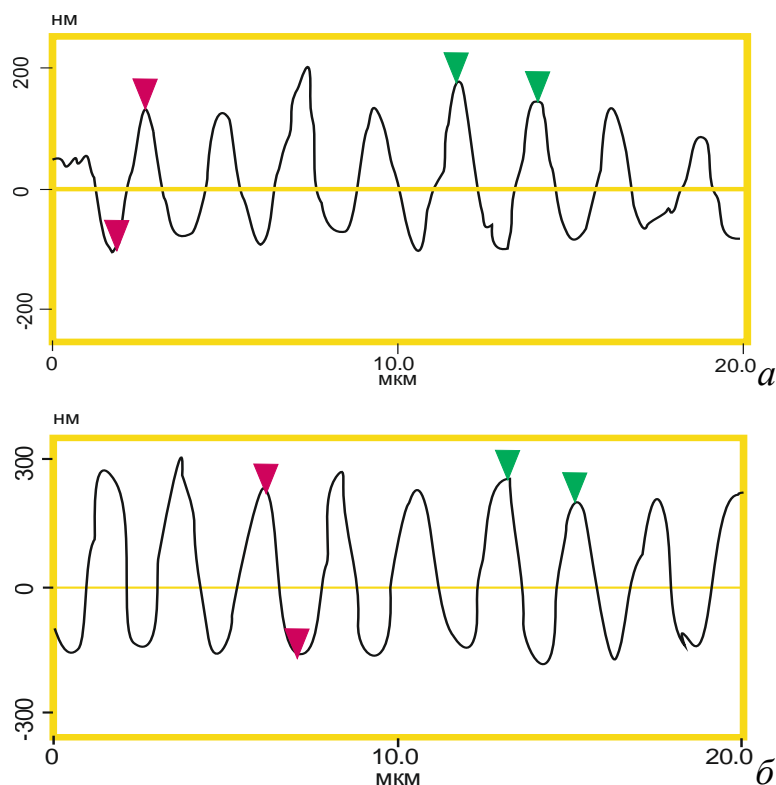


Рис. 5. Рельєф поверхні зразків полімерної плівки (рис 3), одержаний методом АСМ [15]: *a* – рельєф плівки АМН після запису інтерференційної картини, *б* – рельєф плівки після нанесення золота

Напруженість електричного поля в цих областях оцінювалась із додаткових експериментів за методикою [9] шляхом співставлення дифракційних ефективностей синусоїдальних рельєфів, сформованих у полі поверхневого та локалізованого об'ємного зарядів. Таким чином було одержано оцінку середньоарифметичного потенціалу поверхні плівки в електретному стані 6 В. Отже максимальний потенціал на поверхні плівки в припущенні синусоїдального розподілу оцінюється у 12 В при товщині плівки 820 нм і періоді сформованої структури 2,1 мкм. Діелектрична проникність нанокompозиту може бути оцінена як квадрат показника заломлення, типове значення якого для карбазолвмістких полімерів становить 1,4 [1]. Таким чином, напруженість електричного поля, локалізованого в товщині плівки, можна оцінити у 150 МВ/м, а поблизу її поверхні у 120 МВ/м. Використані для оцінки макроскопічні електростатичні уявлення не враховують атомарну будову центрів локалізації заряду, тому наведені дані є в певному розумінні усередненими і можуть розглядатися як оцінка напруженості електричного поля знизу. Не дивлячись на це, зазначені електричні поля співставленні із внутрішньо-молекулярними і, безумовно, можуть викликати значні поляризаційні ефекти у атомів, молекул та нанокластерів широкого класу сполук. Густина енергії електростатичного поля описаного електрету становить

біля $1 \cdot 10^5$ Дж/м³ або 10^4 еВ на комірку поверхневої ґратки, що суттєво більше kT . Отже, реалізований процес має значний енергетичний потенціал.

Можна припустити такі механізми самоупорядкування золота під час термічного напилення в вакуумі на поверхню темплату: транспорт заряджених або поляризованих наноб'єктів та фазоутворення на поверхні в неоднорідному електричному полі. Транспорт атомів та кластерів молекулярного пучка золота в локальному електричному полі поблизу поверхні створює електрокінетичний ефект [18]. Виникнення у атомів золота дипольних моментів та відповідних сил, які втягують атоми та наночастинки в області градієнту електричного поля темплату під час напилення може призводити до транспорту атомів золота до областей поверхні де локалізовано заряд, в яких і відбуваються явища формування твердої фази із пари.

Слід зазначити, що електрокінетичні явища спостерігаються як в вакуумі, так і в газах, рідинах, колоїдних розчинах та розтопах. В цих явищах можуть приймати участь як заряджені частинки (іони, кластери органічних сполук), електронейтральні частинки із статичним дипольним моментом (наприклад молекули органічних барвників, нейтральні кластери асиметричної будови), так і електронейтральні поляризовані зовнішнім електричним полем частинки (атоми металів, молекули органічних та неорганічних сполук, фулерени, нанотрубки). Транспорт зарядженої або поляризованої частинки буде відбуватися у напрямку градієнту електричного поля за відсутністю умов подолання частинкою електричної потенціальної ями локалізованого заряду, за рахунок розсіяння у молекулярному пучку, дифузії, теплових флуктуацій і т.п. явищ. Тобто функціоналізацію темплату можна проводити дуже широким рядом неорганічних та органічних сполук у вакуумі, газовій або рідкій фазі.

В наведеному технологічному експерименті об'єм та розміри осаджених золотих нанокластерів визначалися кількістю конденсованого на поверхні темплату золота, яке може варіюватися в межах від адсорбованого шару до кількох мікронів. Цей факт свідчить про суттєву селективність фазоутворення на поверхні темплату, оскільки при товщині золотого осаду кілька десятків нанометрів неоднорідне електричне поле екранується і транспорт стає просторово однорідним.

Найменший період сформованої голографічним методом структури становить чверть довжини хвилі при зустрічному розповсюдженні лазерних променів. Отже, у випадку використання лазерів, що випромінюють у короткохвильовій видимій та ближній ультрафіолетовій області, можливо отримати на поверхні темплату структури із періодом ~ 100 нм. Напруженість електричного поля зростатиме пропорційно, що може викликати необхідність проводити процес осадження функціоналізуючої речовини виключно у вакуумі. Суттєва просторова нелінійність явищ формування локалізованого заряду та електрокінетичного транспорту може дозволити ще на порядок зменшити характерний розмір функціоналізованих областей на поверхні темплату при умові достатнього розвитку методик виготовлення.

Таким чином запропоновано новий підхід до формування електретних темплатів у електрофотографічному процесі та сформовано такий темплат

площею 1 см^2 , періодом біля 2 мкм електрофотографічним методом при експозиції плівки нанокompозитного фотопровідника голограмою.

Показано, що розташування та симетрія осаджених на поверхню електретного темплату нанокластерів золота, одержаних напиленням у вакуумі, задаються топологією світлового поля голограми, яке використане для формування темплату. Напруженість електричного поля в областях осадження на поверхні темплату складала 120 МВ/м . На поверхню темплату можливе осадження широкого кола органічних та неорганічних сполук у вакуумі, із газової та рідкої фаз.

Фізичні процеси при формуванні електретного темплату. На рис.6 показна зміна потенціалу вільної поверхні плівки аморфного молекулярного напівпровідника, температури, розвиток геометричного рельєфу при її нагріванні після зарядки та експонування світлового поля [15,19]. Наведена релаксація потенціалу вільної поверхні плівки АМН (крива 2) з насамперед створеним від'ємним об'ємним зарядом. На кривій релаксації поверхневого потенціалу можна виділити 3 характерних ділянки [20,21]. На першій відбувається утворення об'ємного заряду без помітної релаксації поверхневого, на другому – відбувається в основному релаксація поверхневого заряду, на третьому – кінцева релаксація поверхневого та об'ємного зарядів. Значення термостимульованого заряду (ТСЗ) залежить від температури, величини і знаку заряду на поверхні АМН, і впливає на кінетику релаксації поверхневого заряду (крива 1).

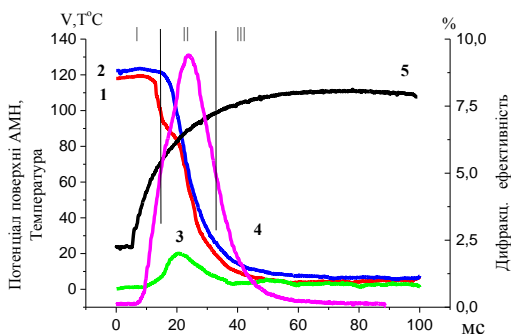


Рис. 6. Кінетика формування об'ємного заряду в електрофотографічному фототермопластичному процесі [15]: 1 та 2 – зміна потенціалу поверхні органічного фотопровідника в результаті нагрівання, 2 – із попереднім формування об'ємного заряду, 3 – релаксація об'ємного заряду, 4 – розвиток рельєфу на поверхні термопластичного матеріалу, 5 – температура плівки.

Кожна крива була отримана не менше ніж п'ять разів. На рис. 4. приведені середні значення кривих.

Висновки. Вперше запропоновано новий підхід до формування електретних темплатів у електрофотографічному процесі та сформовано такий темплат площею $\sim 1 \text{ см}^2$ із періодом біля 2 мкм електрофотографічним методом при експозиції плівки нанокompозитного фотопровідника голограмою. Експериментально показано, що розташування та симетрія осаджених на поверхню електретного темплату нанокластерів золота, одержаних напиленням у вакуумі, задаються топологією світлового поля голограми, яке було використане для формування темплату. Запропонований механізм самовпорядкування під час термічного напилення в вакуумі на поверхню темплату, що полягає у русі адсорбованих на поверхні атомів або кластерів в локальному електричному полі поблизу поверхні та їх конденсації на поверхні

плівки із утворенням твердої фази. Напруженість електричного поля в областях осадження на поверхні темплату оцінено у 120 МВ/м. На поверхню описаного електретного темплату можливе осадження надзвичайно широкого кола органічних та неорганічних сполук у вакуумі, із газової та рідкої фаз. Товщина шару речовини, самозбирання якого ефективно контролюється електростатичними зарядами поблизу поверхні темплату, визначається умовами екранування і складає від кількох нанометрів для діелектриків до десятків нанометрів для металів. Просторовий період структур, які виготовляються таким темплатним методом обмежується просторовим розподілом інтенсивності в світловому полі, а розміри і структура окремих елементів визначаються процесами самоорганізації. Темплатним методом експериментально виготовлені поверхневі діелектричні та метал-діелектричні періодичні структури із характерним періодом біля 2мкм. Продемонстровано, що спектри їх поглинання, виміряні методом модуляційної спектродіагностики, мають ознаки, характерні для фотонних кристалів. Експериментально продемонстровано, що високоефективні нанокompatитні середовища на основі сполук карбазолу для електретного темплату можуть бути виготовлені методом спільної конденсації у вакуумі. Розроблені методи їх автоматизованого контролю при виготовленні.

1. Александрова Е.Л. Светочувствительные полимерные полупроводники. Физика и тех. полупров. 2004. V. 38, № 10. С.1153–1194.
2. Гуцко Ю.П. Фазовая рельефография. М.: Энергия, 1974. 168 с.
3. Гренишин С.Г. Электрофотографический процесс. М.: Наука, 1970. 375 с.
4. Goddard W.A., Brenner D.W., Lyshevski S.E., Iafrate G.J. Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology. London-New York-Washington, D.C.: Boca-Raton: 2003.
5. Солдатов Д.В., Терехова И.С. Супрамолекулярная химия и инженерия кристаллов. Журнал структурной химии. 2005. Т. 46. приложение, С. 5-11.
6. Soldatov D.V. Encyclopedia of Supramolecular Chemistry /Eds. J.L. Atwood, J.W. Steed. – N.Y.: Marcel. Dekker, 2004. P. 1302-1306.
7. Barabash Y., Zabolotny M., Kharkyanen V., Sokolov N. Holographic interferometry as a method to study conformational change in macromolecules. SPQEO. 2002. Vol. 5, №3. P.58-63.
8. Патент на корисну модель №58732. Україна МПК G03H 1/100. Спосіб створення двовимірної надгратки з упорядкованих нанокластерів на поверхні фотопровідного термопластичного шару./ Заболотний М.А., Мартинчук Е.Л., Гринько Д.О., Барабаш М.Ю., Куліш М.П., Дмитренко О.П. та ін. № u201011133; заявл. 16.09.2010; опубл. 26.04.2011, Бюл. № 8.
9. Патент на корисну модель № 55127 Україна МПК G03H 1/100 Електрографічний метод створення двовимірної надгратки з упорядкованих нанокластерів на поверхні фотопровідного шару / Заболотний М.А., Барабаш Ю.М., Гринько Д.О., Барабаш М.Ю., Куліш М.П., Прилуцький Ю.І. № u201005288; заявл. 30.04.2010; опубл. 10.12.2010, Бюл. № 23.
10. Goncharenko A.V., Grynko D.A., Grytsenko K.P., Lozovsky V.Z., Preparation and optical properties of Au/Teflon, Nanocomposites. J. of Nanosci. and Nanotechnol. 2005. Vol. 5. P.1-6.
11. Bortchagovsky E.G., Reflection polarized light microscopy and its application to pyrolytic carbon deposits. J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. P.5192-5199.
12. Bortchagovsky E.G., Heimel J., Fuchs H., Fischer U.C., Dual wavelength SNOM imaging of monolayers of J-aggregated cyanine dye molecules. J. Korean Phys. Soc. 2005. Vol. 47. P. 448-455.

13. Goryaev M.A. Spectral Sensitization of Photo-EMF in Monocrystalline Silicon. Optics and Spectroscopy. 2019. Vol. 127, № 1. P. 167-169.
14. Барабаш М.Ю., Мартинчук Е.Л., Гринько Д.О., Литвин Р.В. Зародкоутворення золота в електричному полі на поверхні темплату //Журнал Нано- та Електронної фізики. 2014. Vol.6, № 1. P.01029 (бсс).
15. Барабаш М.Ю., Мартинчук В.Е., Литвин Р.В. Тонкие пленки аморфных молекулярных полупроводников для создания поверхностных темплатов упорядоченных структур. Ж. Нано- та Електронної фізики. 2017. Т. 9, № 2. P. 02020(бсс).
16. Varabash M.Yu., Kunitska L.Yu., Grynko D.O. Ordering of nanostructure with template synthesis. International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials (CNM-2)": матеріали (27-30 September 2009, Uzhgorod). Uzhgorod, 2009. P. 107.
17. Varabash M.Yu., Vlaykov G.G. Electrostatics of metal-polymer layers. "Summer school International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2013)": тезиси докладів (August 25-29 September -01, 2013, Bukovel). Lviv, 2013. P. 176-177.
18. Физический энциклопедический словарь, / ред. А.М. Прохоров. М.: Советская энциклопедия, 1984. 871 с.
19. Барабаш М.Ю. Создание планарного темплат с нанокристаллической структурой. Всеукраїнська конференція молодих вчених "Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології (СММТ-2008)": тезиси (12-14 листопада 2008, Київ). Київ 2008. С.155.
20. Varabash M.Yu. Application of thermoelectret properties of polymer semiconductor thin films (PSF) for holographic interferometry. International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials (CNM-2)": матеріали (27-30 September, Uzhgorod). Uzhgorod, 2009. С. 126.
21. Барабаш М.Ю., Куницкий Ю.А., Влайков Г.Г. Создание темплатов с упорядоченной наноструктурой. II Международная научная конференция "Наноструктурные материалы–2010: Беларусь–Россия–Украина": (19-22 октября 2010, Киев). Киев, 2010. С.548.

Дослідження факторів, які впливають на спектральні характеристики багатошарових оптичних покриттів при виготовленні

Міца О. В., Пецко В. І., Варга С. Ф., Копча-Горячкіна Г. Е., Куруца О. С., Сичов М. В., Сорока Д. С.

*ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
м. Ужгород, Закарпатська область, Україна*

При розробці моделей для багатошарових оптичних систем виникає необхідність враховувати фактори, які невід’ємно пов’язані з їх виготовленням. Це часткова неоднорідність на межах розділу [1-3], дисперсія показника заломлення [4], мас-транспорт [5-6], нанодфекти [7-8] та оксидація [9]. Без врахування цих факторів (рис. 1) та врахування стійкості до технологічних похибок неможливо проектувати та розробляти оптимальні моделі оптичного шаруватого покриття, які повинні задовольняти наперед задані характеристики.

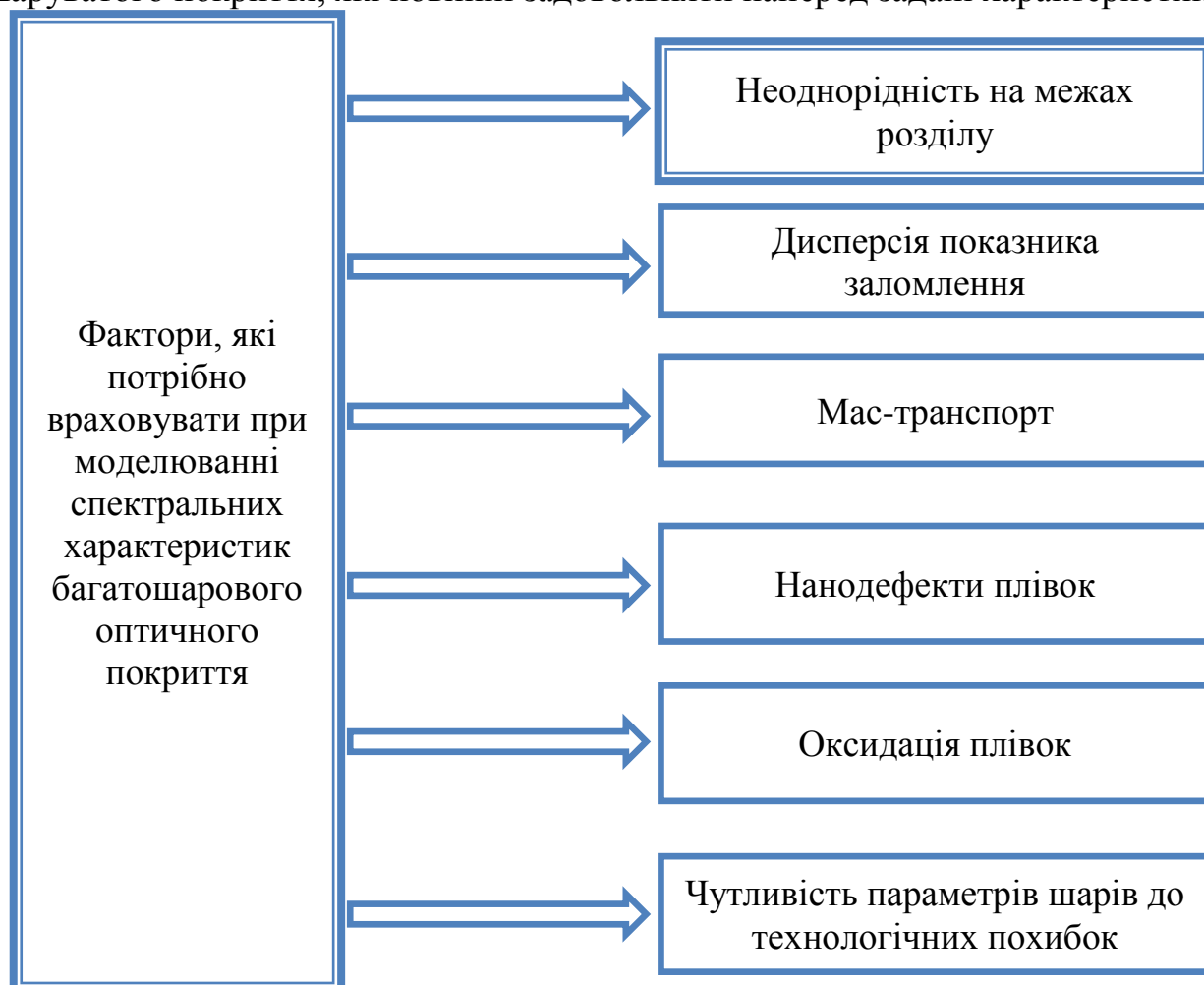


Рисунок 1. Фактори, які потрібно враховувати при побудові математичної моделі оптичного шаруватого покриття

Найчастіше при моделюванні спектральних характеристик багатошарових оптичних покриттів потрібно враховувати неоднорідність на

межах розділу [10-20]. Усіх їх можна поєднати в одну універсальну модель багатошарової оптичної структури, що має неоднорідності на межах розділу (рис. 2). Математичний апарат, необхідний для проведення моделювання спектральних характеристик, наведемо для кожної моделі окремо.

Оптичні товщини багатошарових оптичних систем прив'язані до довжини хвилі λ_0 . Наприклад, “четвертьхвильовий шар” означає, що цей шар має оптичну товщину $nd = \frac{\lambda_0}{4}$, а “напівхвильовий шар” – має оптичну товщину

$$nd = \frac{\lambda_0}{2}.$$

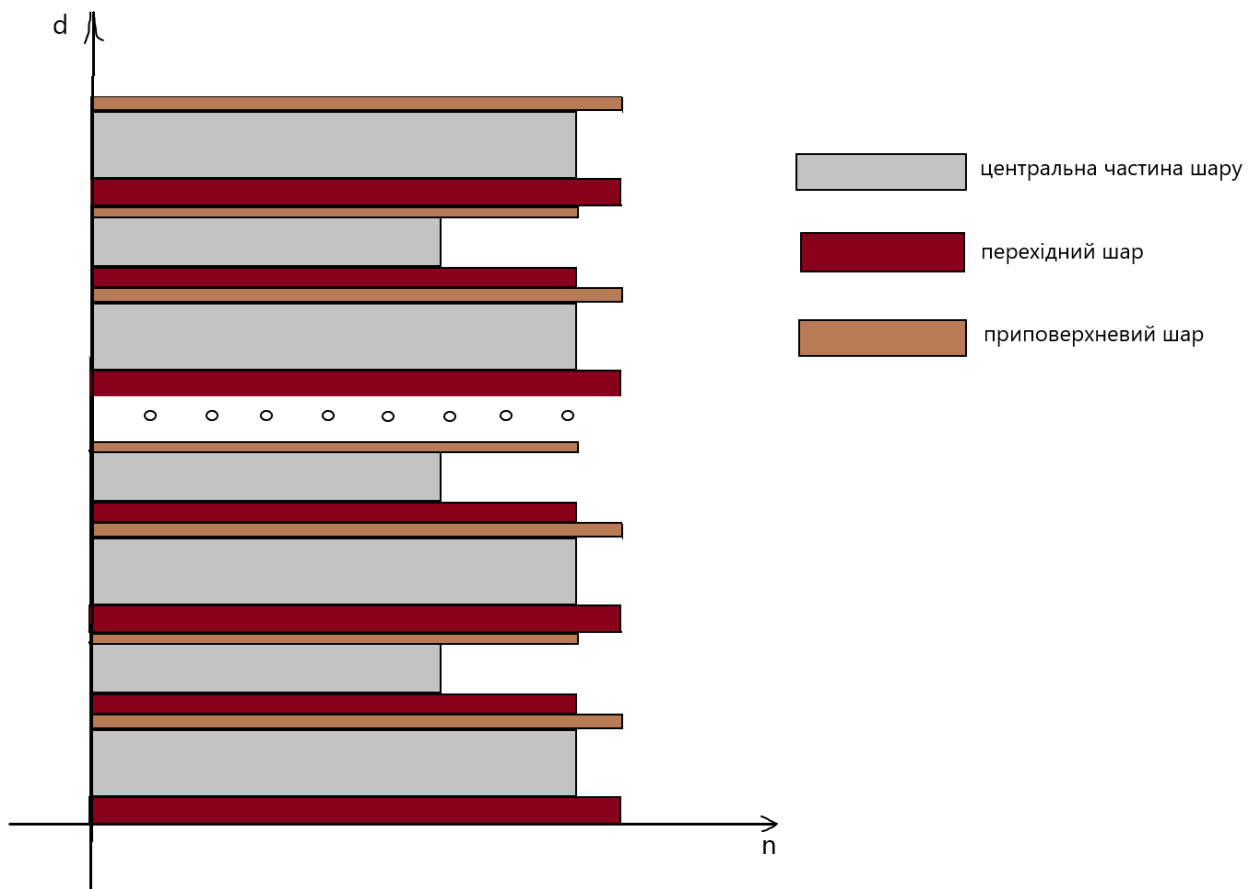


Рисунок 2. Універсальна модель багатошарової оптичної структури, що має неоднорідності на межах розділу

Будемо моделювати неоднорідну область розбиття її на рівні за товщиною зони (табл. 1). Уведемо позначення: m_v , m_p – кількість зон розбиття приповерхневої та перехідної областей відповідно; n_f – показник заломлення центральної частини плівки. У приповерхневій області показник заломлення буде змінюватись від n_f до n_v , а в перехідній області – від n_f до n_p за певним законом розподілу.

Таблиця 1

Розглянуті розподіли показників заломлення неоднорідних областей

Розподіли	Показник заломлення j -ої зони перехідної області, np_j	Показник заломлення j -ої зони приповерхневої області, nv_j
Ступінчастий	np	nv
Лінійний	$nf + \frac{np - nf}{mp - 1} (j - 1)$	$nv - \frac{nv - nf}{mv - 1} (j - 1)$
Квадратичний	$nf + \frac{np - nf}{(mp - 1)^2} (j - 1)^2$	$nv - \frac{nv - nf}{(mv - 1)^2} (j - 1)^2$
Логарифмічний	$nf + \frac{np - nf}{\ln(mp)} \ln(j)$	$nv - \frac{nv - nf}{\ln(mv)} \ln(j)$
Експоненціальний	$nf + \frac{np - nf}{e^{mp-1} - 1} (e^{j-1} - 1)$	$nv - \frac{nv - nf}{e^{mv-1} - 1} (e^{j-1} - 1)$

Промодельємо вплив неоднорідності на межах розділу на спектральні характеристики вузькосмугових фільтрів, які мають частково неоднорідний низькозаломлюючий шар. Візьмемо як високозаломлюючий матеріал GeTe, він має показник заломлення, рівний 5. Як низькозаломлюючий матеріал візьмемо GeS₂, який має показник заломлення, рівний 2.1. У підрозділі розглядається, що матеріал GeS₂ має перехідну область з показником заломлення 2.6 та геометричною товщиною 30 нм. Обчислювальний експеримент проведено для різних робочих довжин хвиль.

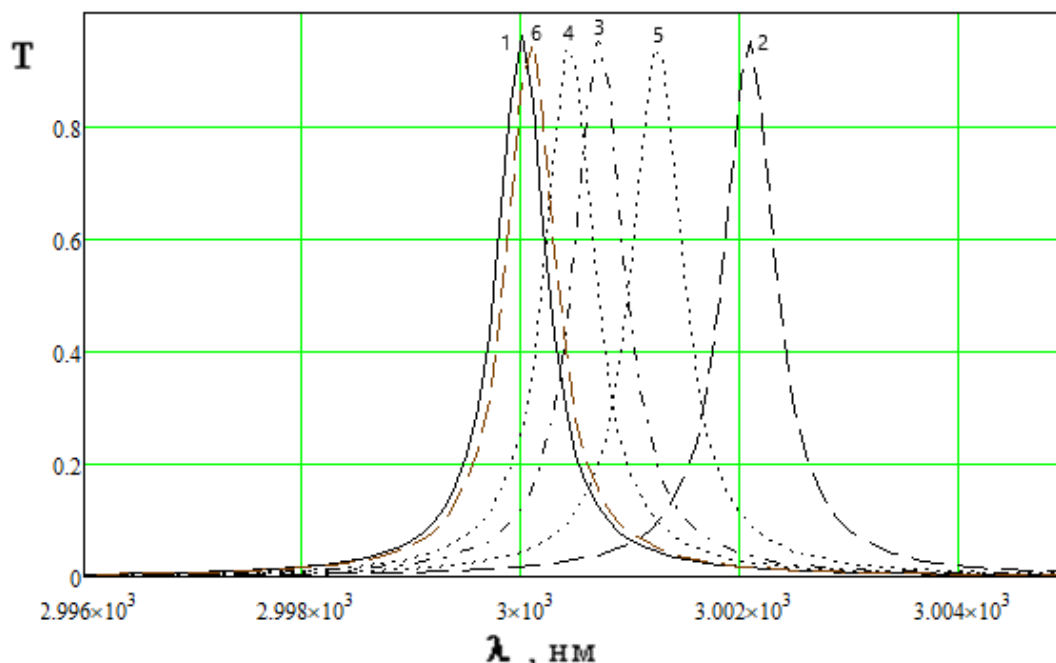


Рисунок 3. Спектральні характеристики 17-шарового вузькосмугового оптичного фільтра типу S-BNB..2В..ВНВ ($\lambda_0=3000$ нм) за наявності перехідної області низькозаломлюючого шару з різними розподілами показника заломлення: 1 – ідеальний випадок; 2 – зі ступінчастим; 3 – з лінійним; 4 – з квадратичним; 5 – з логарифмічним; 6 – з експоненціальним.

Проводячи моделювання, можна звернути увагу на такі особливості. Збільшення кількості шарів вузькосмугового фільтра не призводить до збільшення коефіцієнта пропускання T_{\max} . З іншого боку, напівширина пропускання $\Delta\lambda_{0.5}$ та ширина смуги $\Delta\lambda_{0.1}$ суттєво менші у 25-шарових вузькосмугових фільтрів, ніж у 17-шарових, – як при робочій довжині хвилі $\lambda_0=3000$ нм, так і при робочій довжині хвилі $\lambda_0=5000$ нм. Наявність неоднорідної перехідної області зумовлює зсув положення довжини хвилі при максимумі пропускання λ_{\max} в сторону довгих хвиль. При цьому збільшується напівширина пропускання $\Delta\lambda_{0.5}$ та ширина смуги $\Delta\lambda_{0.1}$.

Найбільше впливає на розглядувані характеристики вузькосмугових фільтрів ступінчастий, далі йдуть логарифмічний, лінійний, квадратичний та експоненціальний розподіли показника заломлення перехідної області низькозаломлюючого шару (рис. 3). Якщо розглядати розподіли показника заломлення за середнім значенням показника заломлення, то, виходячи з отриманих результатів, можна стверджувати, що розглядувані розподіли збільшують відхилення від ідеального випадку, з ростом середнього значення.

Середнє значення показника заломлення перехідної області з розподілом показника заломлення $n_p(z)$ буде рівним

$$n_{sp} = \frac{1}{d_p} \cdot \int_0^{d_p} n_p(z) dz.$$

Для кожного розподілу знайдемо його у числовому вигляді:

– ступінчастий: $n_{sp} = \frac{1}{d_p} \cdot \int_0^{d_p} n_p dz = \frac{1}{30} \cdot \int_0^{30} 2.6 dz = 2.6;$

– лінійний:

$$n_{sp} = \frac{1}{d_p} \cdot \int_0^{d_p} \left(n_f + \frac{z}{d_p} \cdot (n_p - n_f) \right) dz = \frac{1}{30} \cdot \int_0^{30} \left(2.1 + \frac{z}{30} \cdot (2.6 - 2.1) \right) dz = 2.35;$$

– квадратичний:

$$n_{sp} = \frac{1}{d_p} \cdot \int_0^{d_p} \left(n_f + \frac{z^2}{d_p^2} \cdot (n_p - n_f) \right) dz = \frac{1}{30} \cdot \int_0^{30} \left(2.1 + \frac{z^2}{30^2} \cdot (2.6 - 2.1) \right) dz = 2.27;$$

– логарифмічний:

$$n_{sp} = \frac{1}{d_p} \cdot \int_0^{d_p} \left(n_f + \frac{\ln(z)}{\ln(30)} \cdot (n_p - n_f) \right) dz = \frac{1}{30} \cdot \int_0^{30} \left(2.1 + \frac{\ln(z)}{\ln(30)} \cdot (2.6 - 2.1) \right) dz = 2.45;$$

– експоненціальний:

$$n_{sp} = \frac{1}{d_p} \cdot \int_0^{d_p} \left(n_f + \frac{e^z}{e^{d_p}} \cdot (n_p - n_f) \right) dz = \frac{1}{30} \cdot \int_0^{30} \left(2.1 + \frac{e^z}{e^{30}} \cdot (2.6 - 2.1) \right) dz = 2.12.$$

Отже, за величиною середнього значення показника заломлення перехідної області типи розподілів показника заломлення розміщуються в такому порядку: ступінчастий, логарифмічний, лінійний, квадратичний та

експоненціальний. Тобто в тому порядку, у якому вони впливають на відхилення довжини хвилі λ_{\max} , напівширини пропускання $\Delta\lambda_{0.5}$ та ширини смуги $\Delta\lambda_{0.1}$ від ідеального випадку. Це саме правило поширюється і на відрізаючі та широкосмугові оптичні фільтри. Досліджено, що неоднорідна перехідна область у низькозаломлюючому шарі вузькосмугового фільтра зсуває положення довжини хвилі при максимумі пропускання λ_{\max} в сторону довгих хвиль, при цьому збільшується напівширина пропускання $\Delta\lambda_{0.5}$ та ширина смуги $\Delta\lambda_{0.1}$, значення максимуму пропускання T_{\max} залишається незмінним. У відрізаючому фільтрі наявність неоднорідностей на межах розділу між шарами зменшує діапазон відбивання. У широкосмугових фільтрах наявність неоднорідностей на межах розділу збільшує значення ширин смуг $\Delta\lambda_{0.5}$ та $\Delta\lambda_{0.1}$, а значення середини діапазону пропускання $\lambda_{\text{ср}}$ зсуває у довгохвильову спектральну область.

Будь-яке нове дослідження з моделювання неоднорідностей в оптичних структурах мотивується новими застосуваннями розроблених математичних моделей. Тому ще одним стимулом до врахування приповерхневих та перехідних областей між шарами оптичних шаруватих структур є розширення спектральної області їх застосування в бік коротких довжин хвиль, де, як відомо, вплив неоднорідності між шарами різко зростає, як і впливає дисперсія показника заломлення шарів. Таке спектральне розширення пов'язано, зокрема, з планованим переходом лазерної літографії в область вакуумного ультрафіолету, що в свою чергу, дозволить перейти в найближчі роки ще до більш компактних нанотехнологій в нанoeлектроніці.

1. Mitsa A., Mitsa V., Ugrin A. Mathematical modeling of spectral characteristics of optical coatings with slightly inhomogeneous chalcogenide films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. Vol. 7, No. 2, 2005. P.955-962.
2. Mitsa A.V., Fekeshgazy I.V., Ugrin A.V. Optical coatings based on non-crystalline films with transition substrate-film layers: sims and auger profiles. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. Vol. 7, № 4, 2005. P.1807–1812.
3. Mitsa A., Mitsa V., Ugrin A., Modelling of spectral characteristics on inhomogeneous (gradient) antireflective coatings based on chalcogenide glasses J. *Chalcogenide Letters*. Vol.2.No1, 2005. P.5-7.
4. Міца О.В., Фекешгазі І.В. Математичне моделювання впливу дисперсії на спектральні характеристики оптичних фільтрів на прикладі одного з матеріалів. *Вісник Тернопільського державного технічного університету*. №2. Том 10. Тернопіль, 2005. С. 152-156.
5. Kryuchyn A.A., Petrov V.V., Rubish V.M., Trunov M.L., Lytvyn P.M. and Kostyukevich S.A. Formation of Nanoscale Structures on Chalcogenide Films. *Phys. Status Solidi B*. 2018. 255(6), 1700405.
6. Benjamin J. Eggleton, Barry Luther-Davies & Kathleen Richardson Chalcogenide photonics. *Nature Photonics*. 2011. Vol. 5. P. 141–148.
7. Fekeshgazy I.V., Barna P., Kikineshi O.E., Mitsa O.V., Sidenko T.S. Influence of nanodefects on the light transmission by multilayer interference systems. *Proceedings of the Third International Scientific Conference “Physical and chemical principles of formation and modification of micro- and nanostructures”*. 21-23 October 2009. Kharkov. P. 190-192.

8. Fekeshgazi, I. V., Sidenko, T. S., Mitsa, O. V., Barna, P., Kikineshi, O. E. Effects of layer nanodefects on the light transmission by optical elements with multilayer interference coatings. *Ukrainian Journal of Physics*, 56(11), 2011, P. 1165-1170.
9. Міца О., Мартон А., Петков К. Моделювання впливу процесів окисації поверхні плівок на спектральні характеристики інтерференційних фільтрів. Міжнародна школа-семінар “Теорія прийняття рішень”. Ужгород, 2008. С. 88.
10. Ganguly R., Roy I., Banerjee A., Singh H., Ghosal A., Raychaudhuri P. Magnetic field induced emergent inhomogeneity in a superconducting film with weak and homogeneous disorder. *Physical Review B*, 96(5), 2017, P. 054509.
11. Gershon T., Hamann C., Hopstaken M., Lee Y.S., Shin B., Haight R. Chemical Consequences of Alkali Inhomogeneity in Cu₂ZnSnS₄ Thin-Film Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 5(19), 2015, P. 1500922.
12. Wu X., Lai F., Lin L., Lv J., Zhuang B., Yan Q., Huang Z. Optical inhomogeneity of ZnS films deposited by thermal evaporation. *Applied Surface Science*, 254(20), 2008, P. 6455-6460.
13. Misra S., Aguiar J.A., Sun Y., v. Devener B., Palekis V., Ferekides C.S., Scarpulla M. A. Observation and Implications of Composition Inhomogeneity Along Grain Boundaries in Thin Film Polycrystalline CdTe Photovoltaic Devices. *Advanced Materials Interfaces*, 6(16), 2019, P. 1900152.
14. El-Hajje G., Ory D., Guillemoles J. F., Lombez L. On the origin of the spatial inhomogeneity of photoluminescence in thin-film CIGS solar devices. *Applied Physics Letters*, 109(2), 2016, P. 022104.
15. Wu X., Quan B., Xu X., Hu F., Lu X., Gu C., Wang L. Effect of inhomogeneity and plasmons on terahertz radiation from GaAs (1 0 0) surface coated with rough Au film. *Applied surface science*, 285, 2013, P. 853-857.
16. Pei K., Ren X., Zhou Z., Zhang Z., Ji X., Chan P. K. L. A High- Performance Optical Memory Array Based on Inhomogeneity of Organic Semiconductors. *Advanced Materials*, 30(13), 2018, P. 1706647.
17. Wang, Y., Wei, D., Gao, K. Z., Cao, J., & Wei, F. The role of inhomogeneity of perpendicular anisotropy in magnetic properties of ultra thin CoFeB film. *Journal of Applied Physics*, 115(5), 2014, P. 053901.
18. Pant R. K., Roul B., Singh D. K., Chowdhury A. M., Nanda K. K., Krupanidhi S. B. Inhomogeneity-mediated systematic reduction of the Schottky barrier in a Au/GaN nanorod film interface. *Semiconductor Science and Technology*, 36(1), 2020, P. 015017.
19. Starbova K., Mankov V., Dikova J., Starbov N. The effects of vapour incidence on the microstructure and related properties of condensed GeS₂ thin films. *Vacuum*, 53(3-4), 1999, P. 441-445.
20. Márquez E., Bernal-Oliva A. M., Gonzalez-Leal J. M., Prieto-Alcon R., Navarro J. V., Minkov D. Optical constants in the subgap region and vibrational behaviour by far-infrared spectroscopy of wedge-shaped obliquely-deposited amorphous GeS₂ films. *Physica Scripta*, 60(1), 1999, P. 90.

**УСНІ ДОПОВІДІ
ORAL**

Ієрархічні цеоліти як перспективні каталізатори процесу одержання карбонатів за реакцією конденсації епоксидів з діоксидом вуглецю

Курмач М.М., Конишева К.М., Яремов П.С., Швець О.В., Щербань Н.Д.

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
03028, Україна, м.Київ, пр. Науки, 31.*

Одним з можливих способів утилізації діоксиду вуглецю є його хімічна фіксація, що може здійснюватися як за допомогою використання різних основних оксидів, так і перетворення в цінні органічні продукти, зокрема метанол, карбонати та ін. Серед потенційних молекул в яких можливе перетворення діоксиду вуглецю циклічні карбонати представляють вагомий інтерес для дослідників як вихідні мономерні для одержання біорозкладних полімерів [1]. Циклічні карбонати є продуктами реакції між епоксидами та діоксидом вуглецю, що проходить на каталізаторах - основах Льюїса (тетрабутиламоній йодид, тощо) [2]. Недоліками вказаних каталізаторів є їх гомогенність та токсичність при використанні в промисловості, що суттєво обмежують можливість використання таких каталізаторів в промисловості.

В роботі досліджено декілька типів матеріалів з розвинутою зовнішньою поверхнею ієрархічні цеоліти та мезопористі молекулярні сита типу MCM-41. Ієрархічні цеоліти були одержані з використанням полічетвертинних амонійних солей (Gemini-ПАР) як структуро-спрямовуючих агентів (ССА) [3]. Як каталізатори використовували алюмо- та боросилікатні темплатвмісні та детемплатовані цеоліти структурного типу ВЕА. Композити з основними оксидами були одержані пост-синтетично при просочуванні матриць відповідних цеолітів солями відповідних металів з подальшим їх розкладом. Окрім композитів з основними металами, одержано модифіковані амінопропільними групами зразки NH₂-MCM-41, що в подальшому алкілювали з використанням метилйодидом.

Каталітичну активність синтезованих матеріалів досліджено в процесі взаємодії оксиду стирену з діоксидом вуглецю. Виявлено високу каталітичну активність Cs-AlBEA цеоліту з 100 конверсією субстрату та 99% селективністю по відношенню до цільового продукту. Високою селективністю також характеризуються NH₂-MCM-41 (як вихідний, так і алкілований метилйодидом) та титаносилікатні цеоліти MTW.

1. Webster, D. C. Cyclic carbonate functional polymers and their applications.// Progress in organic coatings – 2003. – 47, №1. – P. 77-86.
2. Clements, John H. Reactive applications of cyclic alkylene carbonates. Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2003. – 42, №4. – P. 663-674.
3. Choi M., Na K., Kim J., Sakamoto J, Terasaki O., Ryoo R. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts //Nature. – 2009. – 461, № 7261. – P. 246-249.

Influence of cold plastic deformation on α -Fe recrystallization

Kavervynskiy V., Verbylo D., Bagluk G.

*Institute for Problems of Material Science NAS of Ukraine
Ukraine, 03142, Kiev, Krzhizhanovskogo st., 3*

Processes of work hardening and recrystallization of ferrite based steels seem to be actual for manufacture of metal products though cold deformation. An example of such products is steel wire, produced from hot rolled wire by cold drawing with subsequent annealing. The purpose of the annealing is to overcome the deformation hardening and obtain product of low strength and high ductility. The last could be important if the annealing is intermediate and subsequent cold deformation is assumed. Under the scientific consideration here was correlation between combination of initial deformation hardening and annealing temperature with finally obtained structure and mechanical characteristics of the material.

The considered material is steel with low content of carbon and alloying elements (almost technically pure iron), which averaged chemical composition is given in table 1 below.

Table 1. – Chemical composition of the studied material, mass %

Element	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu
Variation	0,04 – 0,06	0,31 – 0,37	0,026 – 0,080	0,004 – 0,026	0,008 – 0,017	0,02 – 0,07	0,02 – 0,13	0,03 – 0,05
Average content	0,054 ± 0,007	0,33 ± 0,023	0,048 ± 0,018	0,009 ± 0,007	0,012 ± 0,0025	0,039 ± 0,015	0,044 ± 0,035	0,041 ± 0,006

The initial samples were fragments of wire produced though cold drawing with three levels of work hardening. Here are the diameters and the average values of ultimate tensile strength: 3.0 mm, 849±17 MPa; 2.0 mm, 882±8 MPa; 1.2 mm, 1040±18 MPa. Initial tensile strength before the cold deformation was similar to all the samples, about 360...380 MPa. The specimens were subjected to annealing with different temperatures during different time periods. The studied annealing temperatures were following: 500, 600, 650, 700, and 750 °C with temperature hysteresis about ±15 °C. The annealing time varied from 2 to 5,5 hours. The annealed samples were used to study tension mechanical properties and microstructure.

The investigation showed that considered varying of annealing time does not make a valuable impact on the properties. But according to the industrial data lesser times could significantly affect them, especially first 30 minutes. Rather more significant factors are the annealing temperature and initial strength made through deformation hardening. The plots on figure 1 show the influence of the annealing temperature on ultimate tensile strength (a) and relative extension (b). Also is given the plot of correlation between the initial tensile strength after deformation and it after annealing for different annealing temperatures (c). Figure 1 (d) shows correlation between tensile strength after deformation and one after annealing. It was observed that in the more cold-worked samples strength properties decrease abruptly after annealing at temperatures between 650 – 700 °C.

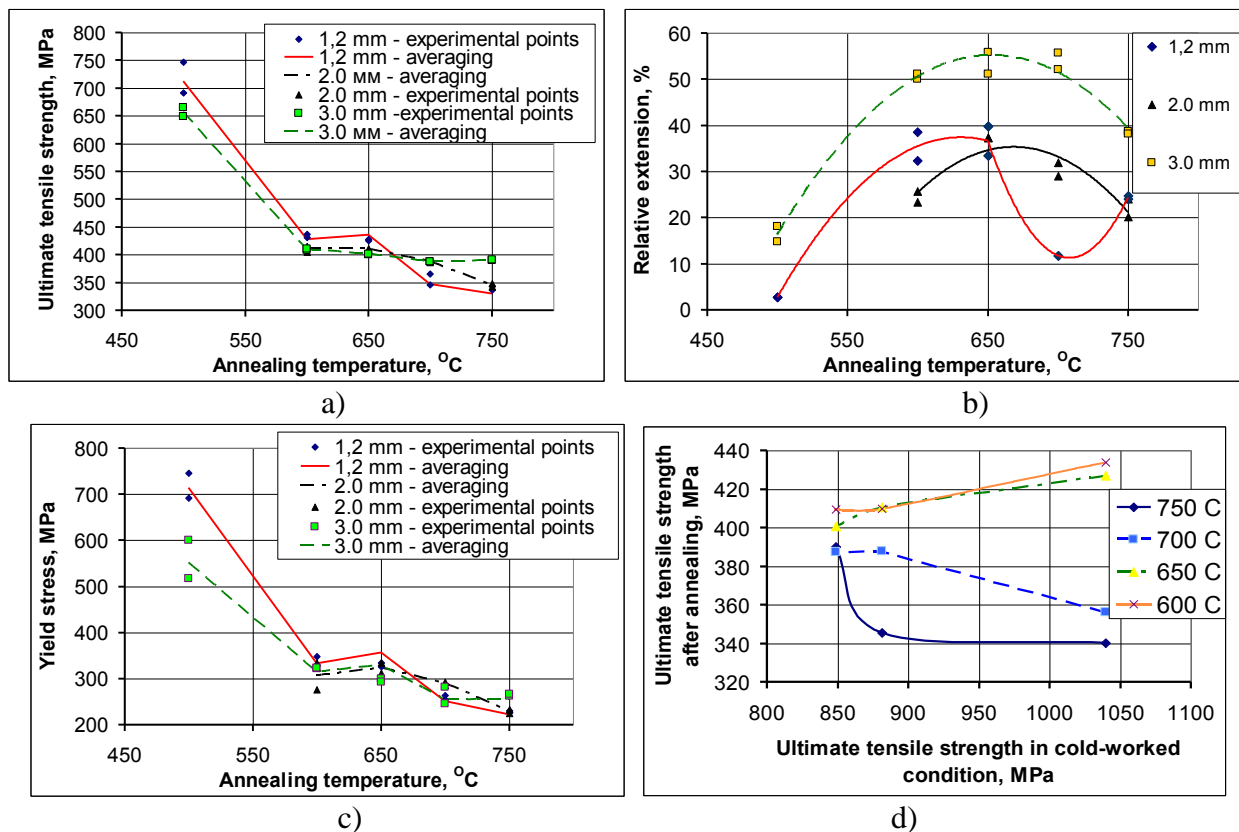


Figure 1 – Influence of annealing temperature and work hardening on mechanical properties of low carbon steel

Less hardened material keeps strength almost stable after annealing at 600 – 700 °C and approach such low values only after 750 °C annealing. For the least hardened specimens there was observed only an insignificant strength decline on the annealing temperatures interval 600 – 750 °C. It should be noticed that plasticity dependence from annealing temperature of all the samples shows a maximum value at about 650 °C. The following its decline, which has an extremely look for the most hardened samples, is caused by collective recrystallization that is proofed by microstructure study. The start of extremely grain growth also causes the mentioned above abruptly additional strength decrease.

From the figure 1 (d) we can see that material strength after annealing highly depends on one after deformation. The nature of this dependence changes from the annealing temperatures. At lower temperatures it is almost linearly increases. For higher annealing temperatures the dependence qualitatively changes – more cold-hardened samples become to show less strength values after annealing. The cause of such behavior is affecting of previous cold deformation on the recrystallization start temperature, especially collective recrystallization. More significant cold-hardening activates collective recrystallization, which leads to grain growth at less annealing temperature, and that causes additional decline of both strength and plasticity. This effect is additionally proofed by the fact that after relatively lower annealing temperatures in more hardened surface layers of samples significantly larger grains were observed than in the core zone. Lifting of the annealing temperature leads to obtaining of large grains structure though the whole specimen cross section.

Теплові властивості склоподібних матеріалів

Кривчіков О.

*Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна
Національної академії наук України, Харків*

Однією з невирішених проблем у фізиці конденсованої речовини є мікроскопічне розуміння динаміки низькочастотних колективних коливальних збуджень неупорядкованих твердих тіл і кристалів, які виявляють універсальні низькотемпературні теплові властивості. Наприклад, низькотемпературне наближення теплоємності твердих тіл є непарною функцією [1] типу $C(T) = a_1T + a_3T^3 + a_5T^5$. У доповіді буде показано, що поперечні акустичні колективні збудження з нелінійним законом дисперсії вносять домінуючий внесок у $C(T)$. Внесок п'ятого ступеня, a_5T^5 , може бути як позитивним, у випадку ізотропного середовища з нормальним законом дисперсії, так і негативним, у випадку сильно анізотропного середовища з аномальним законом дисперсії, в якому реалізуються вигинисті коливальні збудження [2] (див. рис. 1). Опис низькочастотної динаміки сильно анізотропних кристалів, наприклад, 2-D та 1-D структур, добре узгоджується з експериментальними даними і може бути альтернативним підходом для розуміння теплових властивостей ультрастійких стекел.

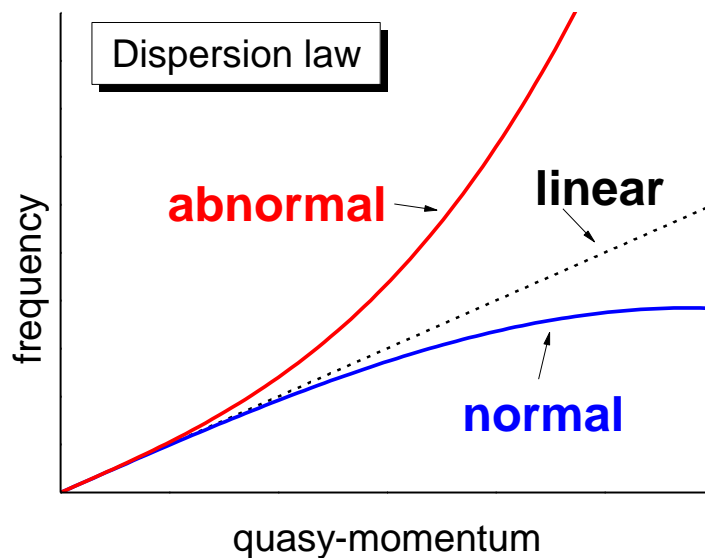


Рис. 1 Схема низькочастотної ділянки закону дисперсії: три можливі типи поведінки акустичної гілки.

1. E. Schrödinger, in: Handbuch der Physik, edited by H. Geiger and K. Scheel, Band X, Thermische Eigenschaften der Stoffe (Springer-Verlag, Berlin, 1926), p. 275
2. Kosevich A.M. The crystal lattice, 2ed., Wiley, 2005

Antibacterial activity of doped ZnO nanostructures against *Escherichia coli*

Ievtushenko A.¹, Garmasheva I.², Karpyna V.¹, Myroniuk D.², Myroniuk L.¹, Kasumov A.¹, Bykov O.¹, Olifan O.¹, Kolomys O.³, Strelchuk V.³, Petrosuan L.¹

¹*I. M. Frantsevich Institute for problems in materials science, NAS of Ukraine, 3, Krhychanovsky st., 03142, Kyiv, Ukraine*

²*D.K. Zabolotny Institute of Microbiology and Virology, NAS of Ukraine 154 Acad. Zabolotny str., 03680, Kyiv, Ukraine*

³*V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physic, NAS of Ukraine, 45 Nauky pr., 03028, Kyiv, Ukraine*

The application of antimicrobial packaging materials during food processing and food storage is considered an effective means of controlling microbial contaminants in food and extending the shelf life of fresh produce. Last years, metal oxides as inorganic antimicrobial agents and/or packaging materials have received increasing attention in food applications because they are not only stable under high temperatures and pressures that may occur in harsh food-processing conditions, but they are also generally regarded as safe for human beings and animals relative to organic substances [1].

Among all metal oxides, zinc oxide (ZnO) due to its unique physicochemical properties, biocompatibility, and synthesis methods availability has found a wide range of developments from the production of semiconductor and optoelectronic devices to applications in biomedical devices [2]. It is important that ZnO is listed as “generally recognized as safe” (GRAS) by the U.S. Food and Drug Administration (21CFR182.8991).

ZnO nanoparticles (NPs) and nanostructures (NSs) exhibit attractive antibacterial properties due to increased specific surface area as the reduced particle size leading to enhanced particle surface reactivity. ZnO is a bio-safe material that possesses photo-oxidizing and photocatalysis impacts on chemical and biological species [3]. However, the main disadvantage of ZnO is unable to effectively absorb light in a wide range of the optical spectrum, which significantly narrows its use for photocatalysis. We supposed that the incorporation of metals into the lattice of ZnO can improve not only photocatalytic activity but also their antibacterial activity.

Therefore, we carried out of investigation the effect of metal doping (Co, Mg, and Ho) of ZnO on their structure, optical and antibacterial properties. ZnO NSs, doped by Co and Mg, were deposited on Si substrates by Atmospheric pressure metal-organic chemical vapor deposition (APMOCVD) using a single source solid-state zinc acetylacetonate (Zn(AA)) precursor. Doping by Co or Mg was realized in-situ via adding Co or Mg acetylacetonate (Co(AA) or Mg(AA)) with a different concentration to zinc acetylacetonate precursor. Ho-doped nanostructured ZnO thin films were grown on glass substrates by using the ion-beam evaporation method. The details of ZnO:Ho thin films growth are presented in Ref. [4].

X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDXA), Raman and photoluminescence spectroscopy

were used for the characterization of the samples. *Escherichia coli* ATCC 25922 was used as a model microorganism to evaluate the antibacterial activity of nanostructured ZnO samples. The bacterial suspension was placed on the surface of each test sample and the number of viable bacteria was determined by the agar culture method after different times of exposition in the dark. All tested ZnO samples showed antimicrobial activity against *Escherichia coli*.

The influence of doping elements (Co, Mg and Ho) and the value of their concentrations on the microstructure, optical and antibacterial properties of doped ZnO films and NSs will be presented and discusses in our report.

1. Xie Y., He Y., Irwin P. L., Jin T., Shi X., Applied and environmental microbiology. 2011; 77 (7): 2325–2331. doi:10.1128/AEM.02149-10
2. Lashkarev G. V., Shtepliuk I. I., Ievtushenko A. I., et.al. Low temperature physics. 2015. 41(2): 129-140. doi: 10.1063/1.4908204
3. Sirelkhatim A, Mahmud S, Seeni A, et al. Nanomicro Lett. 2015;7(3):219-242. doi:10.1007/s40820-015-0040-x
4. Kasumov A.M., Strelchuk V.V., Kolomys O.F., et al. Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics, 2021; 24 (2): 139-147. doi: 10.15407/spqeo24.02.139

Acknowledgements

This work was partially supported by the research project of the NAS of Ukraine “Development of innovative photocatalytic nanostructured materials based on ZnO and TiO₂”.

Дослідження пасток ультразвуковими вібраціями в гетероструктурах GaN/AlGaN

Калюжний В.В., Любченко О.І., Тимочко М.Д., Оліх Я.М., Кладько В.П., Беляєв О.Є.

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна. E-mail: vladkaliuzh@gmail.com

Інтерес до напівпровідників на основі GaN підвищується з кожним роком в виду їх видатних електричних та оптичних властивостей. Властивості гетероструктур на основі GaN продовжують досліджуватися для застосування у різноманітних пристроях, наприклад, у біосенсоричі та транзисторах з високою рухливістю електронів(HEMT)[1], оптоелектронних пристроях. Для дослідження властивостей переносу двовимірного електронного газу (2DEG) в гетероструктурах GaN/AlGaN пропонується метод ультразвукових вібрацій.

Для дослідження взято гетероструктуру GaN/Al_{0.2}Ga_{0.8}N/GaN з невмісне легованою підкладкою із сапфіру. Для дослідження електричних властивостей було використано метод ван дер Пау при магнітному полі до 0.47 Тл та температурах 80 - 315 К. Акустичні дослідження проводились методом динамічних деформацій. Вібрації генерувалися зовнішнім п'єзоелектричним перетворювачем з LiNbO₃ утворюючи квазістоячу акустичну хвилю на резонансній частоті, у п'єзоактивному напрямі [0001].

Під час експерименту спостерігалася зміна рухливості та поверхневої концентрації носіїв заряду. При частоті 9MHz та питомому навантаженні 1.35×10^6 Н/м² концентрація збільшилась в 3 рази при температурі 80 К (Рис. 1(a)), в той час як рухливість зменшилась в 2 рази (Рис.1(b)).

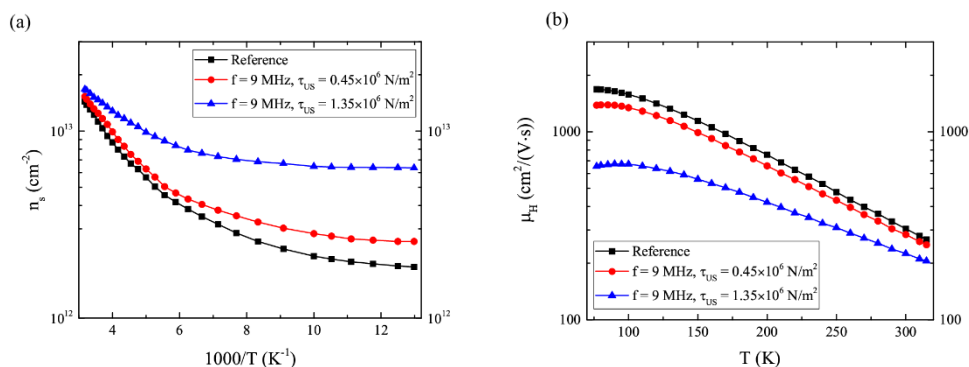


Рис. 1. Температурна залежність поверхневої концентрації (а) та рухливості (б) носіїв заряду, отримані методом ван дер Пау

Зміна провідності (Рис. 2) $\Delta\sigma$ має різний знак в залежності від температури, що пояснюється зміною рухливості та концентрації $\Delta\sigma \sim \mu - n_0\mu_0$. Також зміна провідності має тривалий характер, подібний до стійкої фотопровідності (РРС), тому цей ефект можна назвати стійкою акустопровідністю (РАС).

Джерелом зміни провідності вважається перебудова пасток, в основному DX центрів, під впливом акустичного навантаження. Відповідно до моделі Chadi та Chang [2], перебудова DX центра описується як перехід електрона з DX центра в зону провідності: $d^+ + DX^- \rightarrow 2d^+ + 2e^-$, де d^+ - донор. Після переходу електронів з DX центрів виникають локальні зв'язані заряди, внаслідок чого може виникнути напруження решітки, що можна спостерігати на експерименті. З аналізу часових характеристик РАС в залежності від температури було визначено енергію зв'язку близько 0.16 eV, що відповідає електрично активним пасткам в бар'єрі AlGaIn. Фізичний зміст цих пасток все ще необхідно дослідити.

Варто зазначити, що передача енергії від пружних коливань до високочастотних мод точкових дефектів виникає лише за наявності дислокацій. Приблизна концентрація дислокацій в зразку складає 10^{10} см^{-2} , що відповідає густині об'ємних пасток в $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Даний факт свідчить про ефективність методу динамічних деформації для дослідження дефектів.

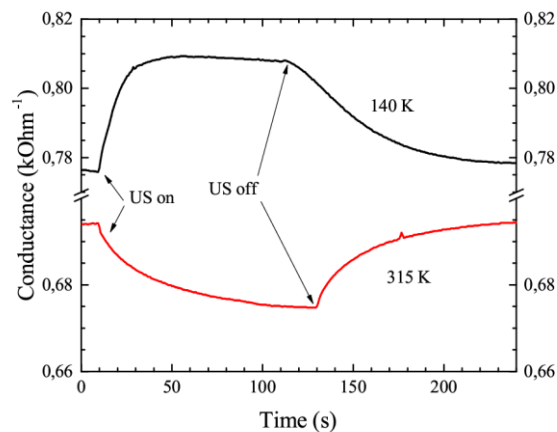


Рис. 2. Часова залежність провідності після прикладення ультразвуку при 140 та 315 К. Прикладена напруга $1.35 \times 10^6 \text{ Н/м}^2$

Таким чином, методом ультразвукових вібрацій досліджено властивості переносу в гетероструктурі GaN/AlGaIn. Було виявлено, що зразок має стійку акустопровідність (РАС), що проявляється при кімнатних температурах. Виявлено, що цей ефект має кореляцію із стійкою фотопровідністю (РРС), пов'язану із глибокорівневими домішками. Даний метод дослідження буде корисним для опису властивостей переносу двовимірного електронного газу (2DEG) в структурах GaN/AlGaIn.

1. M. S. Shur and R. F. Davis, GaN-based materials and devices. Growth, Fabrication, Characterization and Performance (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004).
2. D. J. Chadi and K. J. Chang, Theory of the Atomic and Electronic Structure of DX Centers in GaAs and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Alloys, Phys. Rev. Lett. 61, 873 (1988).

Механічні властивості нелінійно-оптичних монокристалів GaSe:Cr

Капустник О.К., Терзін І.С., Софронов Д.С., Коваленко Н.О., Притула І.М., Дубіна Н.Г.

Інститут монокристалів НАН України, м. Харків, просп. Науки 60, 61072

Кристали селеніду галію ϵ -політипу (GaSe) відомі завдяки своїй здатності до перетворення і детектування оптичного випромінювання в широкому діапазоні частот. Вікно їх прозорості займає інтервал 0,62-20 мкм, а для неполяризованого випромінювання тягнеться аж до 50 мкм. Кристали характеризуються дуже великим значенням нелінійної сприйнятливості другого порядку ($d_{22} = 54$ пм/В при 10 мкм і 24.3 пм/В в ТГц-діапазоні). Поріг оптичного руйнування GaSe займає друге місце серед всіх анізотропних кристалів нелінійної оптики [1]. Однак, їх практичне використання ускладнене отриманням великих монокристалічних злитків оптичної якості через їх схильність до сколювання (досконала спайність), яка обумовлена шаруватою структурою кристалів зі слабкими ван-дер-ваальсовими зв'язками між шарами. Отримання необхідної кристалографічної орієнтації при обробці зразка ускладнене тим, що твердість GaSe по Моосу практично близька до нуля [2], що унеможливує їх механічну обробку.

Таким чином, метою даної роботи було вивчення впливу добавки селеніду хрому на зростання, механічні та оптичні властивості кристалів селеніду галію. За методом Бриджмена вирощені леговані кристали GaSe з вмістом хрому від 0,005 до 0,065 мас.%. Вирощені кристали зберігають досконалу спайність, яка визначається шаруватою кристалічною структурою. Незалежно від введеної вихідної концентрації хрому в шихту, в вирощених кристалах спостерігається практично однакова динаміка зміни вмісту хрому по довжині кристалів. З підвищенням вмісту селеніду хрому в завантажувальній шихті, концентрація хрому у верхній частині злитка зростає [3].

Легування кристалів GaSe селенідом хрому дозволяє збільшити мікротвердість кристалів до 0,122 ГПа (0,065 мас.% Cr) і не робить істотного впливу на оптичні властивості кристалів.

1. J.Guo, J.-J.Xie, D.-J.Li et al., Light: Science & Applications, 4, 362 (2015).
2. G.B.Abdullaev, L.A.Kulevskii et al., JETP Letters, 16, 90 (1972).
3. Mechanical properties of GaSe:Cr²⁺ crystals // А.К.Капустник, Н.О.Коваленко, І.С.Терзін, Д.С.Софронів, В.С.Задорожний // Functional Materials, 2020, V.27 №3, P. 454-457.

Нанозондова діагностика просторового розподілу електронних властивостей секторів росту монокристалів НРНТ-алмазу типу ІІв

Малюта С.В.^{1,3}, Литвин П.М.¹, Стубров Ю.Ю.¹, Ніколенко А.С.¹, Стрельчук В.В.¹, Коваленко Т.В.², Івахненко С.О.²

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ, пр. Науки 41, 03028 Київ, Україна

² Інститут надтвердих матеріалів ім. В. Бакуля НАНУ, вул. Автозаводська 2, 04074 Київ, Україна

³ Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”, проспект Перемоги, 37, 03056. Київ, Україна, e-mail: serhiy.malyuta@gmail.com

Останні десятиліття значний інтерес приділяється алмазу, як новому функціональному напівпровідниковому матеріалу для електронних приладів, що зумовлене його унікальними електрофізичними властивостями – високою критичною напруженістю електричного поля, рухливістю дірок і електронів, шириною забороненої зони і можливістю її змінення при легуванні в процесі вирощування. Ці властивості є перспективними для створення силових, високочастотних та радіаційно-стійких електронних пристроїв нового покоління. Однією з перепон на шляху сталого розвитку алмазної електроніки є відсутність високоякісних структурно досконалих алмазних монокристалів. Для потреб напівпровідникової електроніки найбільш затребуваними є підкладки на основі односекторних пластин алмазу з однорідним розподілом легуючих домішок і малою густиною дефектів.

Нами проведено дослідження просторового розподілу структурно-морфологічних та електронних властивостей секторів росту ($\{001\}$, $\{111\}$, $\{011\}$) монокристалів НРНТ-алмазу типу ІІв методами скануючої зондової мікроскопії, зокрема методами атомно-силової мікроскопії (АСМ), провідної АСМ (п-АСМ), скануючої мікроскопії опору розтікання (СМОР) і силової Кельвін-зонд мікроскопії (СКЗМ).

Відбір кристалів та планування геометрії різки здійснено методом мікрофотограмметрії та оптичної поляризаційної мікроскопії. Контроль якості пластин після розкрою проводився методами трансмісійної та поляризаційної мікроскопії. Поточний контроль якості поверхні здійснювався методом АСМ.

Для досліджень електронних властивостей секторів росту ($\{100\}$, $\{111\}$, $\{110\}$) були відібрані пластини із різним вмістом акцепторної домішки бору. Пластини вирізані вздовж типових напрямів розкрою: паралельно грані (111) та перпендикулярно і паралельно напрямку росту $\langle 001 \rangle$. Відібрані пластини містили крупні сектори росту та були без локальних включень і концентраторів залишкових механічних напружень, які б проявлялись в картинах поляризаційної мікроскопії.

На пластинках з рівнем легування порядку 10^{17} см⁻³ та вище сектори росту проявляються в поглинутому світлі оптичного діапазону за рахунок різної кінетики входження домішки бору у різні сектори. Спостерігалася типова картина входження домішки бору в сектори росту різних напрямків: мінімальний вміст в секторах $\{001\}$ і $\{011\}$ та максимальний у секторах $\{113\}$ $\{111\}$.

СМОР підтвердила високу якість алмазних пластин *p*-типу, легованих домішкою бору. Міжсекторальні границі є когерентними без гетерування

електрично активних дефектів. В межах секторів росту, особливо з високим вмістом бору, чітко проявляються смуги росту із флуктуаціями концентрації носіїв заряду на рівні одиниць одного порядку (рис.1).

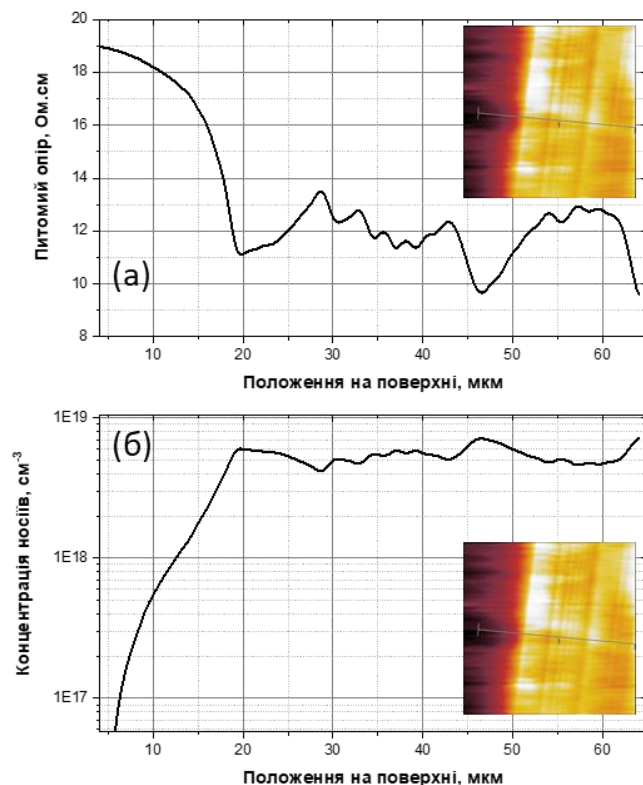


Рис. 1. Профіль питомого опору (а) та відповідний розподіл концентрації вільних носіїв впоперек смуг росту (б) сектора $\{111\}$ в околі міжсекторальної границі $\{111\}/\{011\}$, розраховані за відповідним перерізом карти СМОР, що на вставці.

Як і на картах СМОР, електросилові вимірювання СКЗМ виявляють чіткі когерентні міжсекторальні границі на межах секторів $\{111\}/\{113\}$ та $\{113\}/\{001\}$. Напівкількісний порівняльний аналіз потенціалу секторів біля відповідних границь показав, що потенціал секторів $\{111\}$ вищий за $\{001\}$ на 208,6 мВ. Між секторами $\{113\}$ та $\{001\}$ різниця складає 59,3 мВ. На границі секторів $\{111\}/\{113\}$ перепад складає 94,6 мВ. Зауважимо, що в залежності від того, чи межує сектор $\{113\}$ із нижчим за потенціалом сектором $\{001\}$, чи із вищим $\{111\}$ різниця в значеннях потенціалу сектору $\{113\}$ на цих границях складає 54,7 мВ. Вказані значення поверхневого потенціалу є відображенням положення рівня Фермі, приповерхневого вигину зон та відповідних змін концентрації носіїв заряду.

Отримані методами зондової мікроскопії дані щодо локальних електронних властивостей багатосекторних пластин синтетичних Пв алмазів створюють підґрунтя для проведення кількісних оцінок концентрації вільних носіїв, особливостей зонної структури та характеристики бар'єрних контактів.

Робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України в рамках проєкту № 2020.02/0160 “Розробка нових складів розчинників вуглецю для вирощування монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності з контрольованим вмістом домішок азоту і бору з метою створення концепційних конструкцій електронних приладів”.

Наноструктуровані біоматеріали на основі йодиду хітозану з біологічно активними барвниками

Трофименко Я.В.^{1*}, Калінкевич О.В.¹, Голубнича В.М.², Скляр А.М.³, Калінкевич О.М.¹, Данильченко С.М.¹

¹ Інститут прикладної фізики Національної академії наук України,
вул. Петропавлівська 58, Суми, 40000

² Медичний інститут Сумського державного університету
вул. Санаторна 3, м. Суми, 40007

³ Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка,
вул. Роменська 87, м. Суми, 40002
*e-mail: ja.v.trofimenko@gmail.com

З кожним роком резистентність мікроорганізмів до антибактеріальних препаратів зростає, що зумовлює пошуки нових матеріалів, до яких не буде формуватися стійкість патогенів. Унікальним в своєму роді є розчин біополімеру хітозану, який характеризується біосумісністю, біодеградацією, відсутністю проявів алергічних, токсичних, імунодепресивних реакцій, має антибактеріальні та кровоспинні властивості. Утворює складні комплексні наноструктуровані сполуки, підсилюючи дію компонентів, які входять до їх складу. Використовуючи цю властивість біополімеру були створені біоматеріали на основі йодиду хітозану з біологічно активними барвниками: фукорцином і метиленовим синім.

Для дослідження були використані губки, одержані шляхом ліофільного висушування розчину йодиду хітозану з фукорцином (ХФ) та метиленовим синім (ХМС), з масою 200 і 500 кДа, ступенем деацетилювання 89 і 80,5%, відповідно.

Антибактеріальну активність хітозанових губок оцінювали за допомогою Time Kill Test* щодо Грам+ та Грам- мікроорганізмів. Використані в експерименті штами *E. coli* В 926 та *S. aureus* В 918 отримані з Національної колекції мікроорганізмів (Інститут мікробіології та вірусології ім. Д. К. Заболотного). Для дослідження губки масою 4 мг, стерилізували під УФ-променями, за умов асептики, поміщали в комірку планшетки з 2 мл поживного бульйону з добовою культурою мікроорганізмів (10^5 КУО/мл та $5 \cdot 10^6$ КУО/мл) та інкубували протягом 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 та 24 год при 37°C. (Рис.1.) Комірки, що містять поживне середовище з культурою та без інокулятив використовували як контроль. Для обліку кількості мікроорганізмів проводили посів за методом Голда на чашки Петрі з твердим поживним середовищем та інкубували при 37°C протягом 24 годин. Випробування проводились у трьох серіях.

Усі протестовані губки демонструють антибактеріальну активність проти обох типів мікроорганізмів. Time Kill Test показав зменшення кількості життєздатних клітин *S. aureus* та *E. coli* протягом перших двох годин інкубації з подальшим повним знищенням досліджуваних мікроорганізмів.

Наноструктуровані біоматеріали на основі йодиду хітозану з біологічно активними барвниками показали високу антимікробну активність (див. табл.1), яку можна використати для створення перспективних засобів для лікування раневої інфекції, без використання антибіотиків і додаткових біоцидних речовин, які можуть мати негативний вплив на здоров'я.

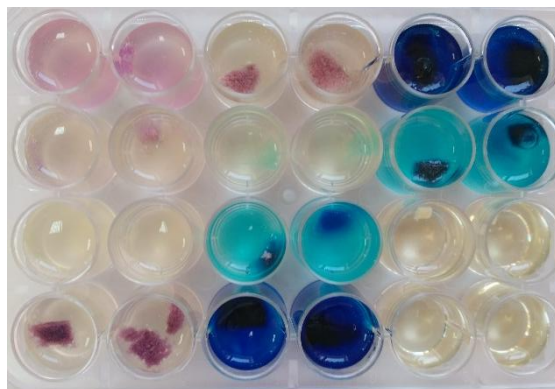


Рис. 1. Планшетка з досліджуваним матеріалом

Табл. 1.

Результати Time Kill Test йодид хітозанових губок

Години інкубації	S. aureus					E. coli					
	ХФ 200 0,5	ХФ 200 0,25	ХМС 500 0,24	ХМС 500 0,08	Контроль +	ХФ 200 0,5	ХФ 200 0,25	ХМС 500 0,24	ХМС 500 0,08	Контроль +	Контроль -
0	10^5	10^5	$5 \cdot 10^4$	10^5	10^5	$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$	0
1	0	$5 \cdot 10^4$	0	10^5	10^5	$3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	0	0	$5 \cdot 10^6$	0
2	0	0	0	0	10^5	0	0	0	0	$5 \cdot 10^6$	0
4	0	0	0	0	10^5	0	0	0	0	$5 \cdot 10^6$	0
6	0	0	0	0	$5 \cdot 10^5$	0	0	0	0	10^7	0
8	0	0	0	0	10^6	0	0	0	0	10^7	0
10	0	0	0	0	$5 \cdot 10^6$	0	0	0	0	10^7	0
24	0	0	0	0	$5 \cdot 10^6$	0	0	0	0	10^7	0

*Time Kill Test - це базовий мікробіологічний метод для оцінки антибактеріальної активності тестового матеріалу, в залежності від часу.

Ju. Radwan-Pragłowska, M. Piatkowski, V. Deineka, Ł. Janus, V. Korniienko, Ev. Husak, V. Holubnycha, Ir. Liubchak, V. Zhurba, Al. Sierakowska, M. Pogorielov, D. Bogdał (2019) Chitosan-Based Bioactive Hemostatic Agents with Antibacterial Properties—Synthesis and Characterization *Molecules* 2019, 24, 2629 DOI: 10.3390/molecules24142629

Вплив точкових дефектів на фізичні властивості халькогенідних напівпровідників

Яцинюк Т., Мельничук К., Галян В.

Волинський національний університет імені Лесі Українки

Багатокомпонентні халькогенідні напівпровідники – це винятковий клас матеріалів, що містять один або декількох халькогенних елементів (сірки, селену, телуру) і характеризуються високою концентрацією дефектів. У більшості, вони мають технологічне походження: у стеклах виникають завдяки швидкому охолодженню з розплаву, в кристалах – під час синтезу, в результаті теплових флуктуацій атомів речовини.

Найбільше поширеними ефектами, що індуковані світлом [1], в халькогенідних стеклах є: фотокристалізація, фотоіндукована анізотропія, фотоаморфізація, збільшення щільності речовини при освітленні, фотопотемніння та просвітління. Ці ефекти пов'язані зі змінами показника заломлення, коефіцієнта оптичного поглинання, енергії забороненої зони, об'єму та основних оптичних констант.

Спостережувані фотоіндуковані зміни в халькогенідах можуть бути двох типів – незворотні та оборотні фотоіндуковані модифікації. В обох випадках відбуваються деякі фотохімічні реакції або фотоструктурні зміни аморфних халькогенідних систем. Для пояснення цих явищ Р. Стріт [2] запропонував модель впливу світла на властивості аморфних халькогенідних систем, засновану на створенні в процесі його дії електрично заряджених дефектів внаслідок розриву ковалентних зв'язків. Згідно з цією моделлю, генерація електронно-діркових пар відбувається після поглинання фотонів, внаслідок чого виникає квазічастинка – екситон. Збудження екситонів збільшує коефіцієнт поглинання, що приводить до зсуву краю оптичного поглинання. Ця модель передбачає зміну валентних пар, коли розриваються катіон-аніонні зв'язки і утворюються гомополярні зв'язані пари.

Точкові дефекти з обірваним зв'язком (рис. 1) є причиною великої кількості електронних переходів, що зумовлюють люмінесценцію, оптичне поглинання, термічне збудження та рекомбінацію. Така модель дефектів добре пояснює ряд експериментальних явищ в халькогенідних напівпровідниках. Відсутність ЕПР-сигналу пов'язують з відсутністю неспарених електронів, тобто при нормальних умовах відсутні D^0 -центри. При освітленні матеріалу відбуваються наступні реакції: $D^+ \rightarrow D^0 + p$, $D^- \rightarrow D^0 + e$, внаслідок чого утворюються неспарені електрони на D^0 -центрах і виникає сигнал ЕПР [3]. Модель з обірваними зв'язками (іноді називають моделлю квазіатомних дефектів) добре пояснює закріплення посередині забороненої зони рівня Фермі в широкому температурному інтервалі, провідність на постійному струмі, оптичне поглинання та фотолюмінесценцію [4].

Для халькогенідних кристалів (на відміну від склоподібних) характерний далекий порядок, проте відсутня ідеальна структурна впорядкованість. Навіть

при термодинамічній рівновазі існують дефекти кристалічної решітки (рис. 1. а), що є невід'ємними компонентами кристалу. Крім рівноважних дефектів решітки, існують нерівноважні, обумовлені недосконалими технологічними умовами росту кристалу. Завдяки тепловому руху ці дефекти не можуть повністю зникнути навіть за досить тривалий час. Найчастіше нерівноважні дефекти решітки стабілізуються електромагнітними полями, що виникають при рості кристалу, фазових перетвореннях або зовнішніх впливах. Концентрацію нерівноважних дефектів решітки вдається істотно знизити вдосконаленням методів отримання та обробки кристалів.

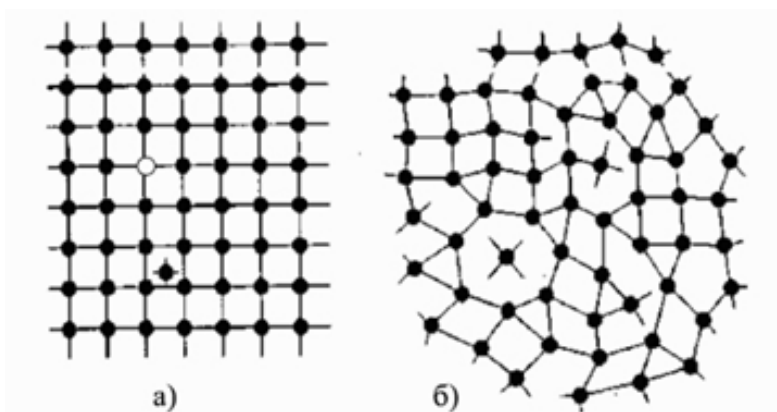


Рис. 1. Найпростіші дефекти, пов'язані з порушенням правильної координації в кристалічному (а) та аморфному (б) середовищах.

Отже, найважливіші властивості халькогенідних напівпровідників визначаються структурою, вмістом оптично й електрично активних дефектів кристалічної решітки та склоутворюючої матриці. Дослідження кількісного та якісного складу дефектів в халькогенідах і процесів поглинання/випромінювання, що зумовлено зовнішніми чинниками, створює нові можливості для конструювання матеріалів перспективних в оптоелектронній техніці.

1. Atomistic observation of photo-expansion and photocontraction in chalcogenide films by in situ EXAFS / A. Ganjoo, H. Jain, S. Khalid. *J. Non Cryst. Solids*. 2008. Vol. 354. P. 2673–2678.
2. Non-radiative recombination in chalcogenide glasses / R. A. Street. *Sol. Stat. Comm.* 1977. Vol. 24. P. 363–365.
3. Optically induced metastable paramagnetic states in amorphous semiconductors / S. G. Bishop, V. Strom, P. S. Taylor. *Phys. Rev. (B)*. 1977. Vol. 15. P. 2278–2285.
4. States in the gap and recombination in amorphous semiconductors / N. F. Mott, E. Davis, R. Street. *Phil. Mag.* 1975. Vol. 32, №5. P. 961–996.

PbSnTe-based thin-film structures for thermoelectric applications

Naidych B.¹, Parashchuk T.², Yavorsky Y.¹, Yavorsky R.¹, Kostyuk O.^{1,3}

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Shevchenko Str. 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine.*

²*AGH University of Science and Technology, Aleja Adama Mickiewicza 30, Krakow 30-059, Poland.*

³*Ivano-Frankivsk National Medical University, Halytska Str. 2, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.*

IV-VI films are promising materials for detectors and sources of the IR range of the optical spectrum and thermoelectric devices. The main factor that determines the performance of the device construction is the defect subsystem of the crystal structure of the basic material, which, in turn, is determined by the technological factors of the growing process. Among the IV-VI compounds, special attention is paid to narrow-band materials (~ 0.2 eV) PbTe, SnTe.

The study of the PbSnTe-type solid solution is relevant for a number of reasons. Sn has a high solubility in the basic compound PbTe. This provides high values of the concentration of charge carriers. In addition, the base material PbTe is characterized by high values of the dielectric constant (~ 400), which reduces the contribution of the scattering of carriers on the impurity ions and reduces the effective mass of the main charge carriers. By changing the composition of the solid solution, you can smoothly adjust the width of the band gap. Therefore, the selection of the optimal composition allows to obtain a material with the contribution of non-basic charge carriers to the total electrical conductivity will be minimized. It will ensure the high values of the electrical conductivity.

The nature of atomic defects in thin-film material is insufficiently studied. Problems related to the study of defects in lead and tin telluride thin films, as well as the development of physical principles for controlling the type and concentration of point defects are relevant. The homogeneity range of tin telluride is completely on the chalcogen side. The excess of tellurium causes p-type conductivity. Thus, when the SnTe film is grown, defects of a predominantly acceptor type are formed.

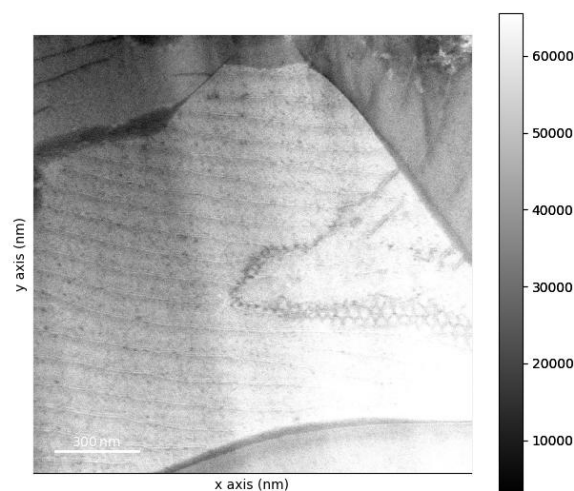
Thin films were obtained by vapor deposition of the starting compound in an open vacuum. The temperature of substrates was $T_S = 473$ K and temperature of evaporator – $T_E = 833$ K. The thickness of the films was determined by the time of deposition in range (20-80) sec and measured using microinterferometer MII-4.

Thermoelectric characteristics (Seebeck coefficient S , specific conductivity σ , Hall carrier concentration p , charge carrier mobility μ) were measured in the temperature range (290-390) K by the 4-probe method in a constant magnetic field. Silver was precipitated to form ohmic contacts. The current through the sample was ≈ 1 mA. The magnetic field with induction of 1.2 T is directed perpendicular to the plane of the film. Measurement error did not exceed 5%.

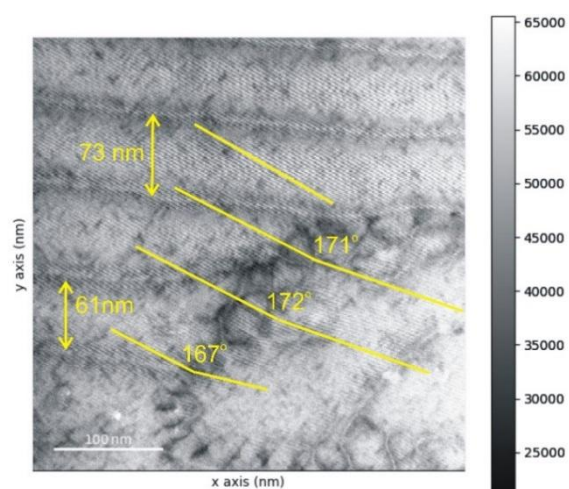
In PbSnTe, phonon scattering occurs on nanosized crystallites. However, the mechanism of phonon scattering on another type inhomogeneities due to the elemental composition of the studied ternary compound is also very important. Fig. 1 shows the area of the sample in which the same periodic bands are observed, but at different scales.

The scale of 300 nm demonstrates the presence of periodically located bands over the entire plane of a single crystallite. The size of the crystallite is a few microns. The crystallographic planes of individual microcrystallites are disordered, but have a single direction within a single crystallite. Moreover, the presence of periodic bands does not change this direction. Thus, the periodic bands are not the boundaries of the separation of individual crystallites or phases, but correspond to regions that are enriched in a certain element of solid solution within a single crystal structure. No more than 20% of phonons are scattered on such objects. In fig. 1, B shows the distances between these bands. They are about 50-80 nm.

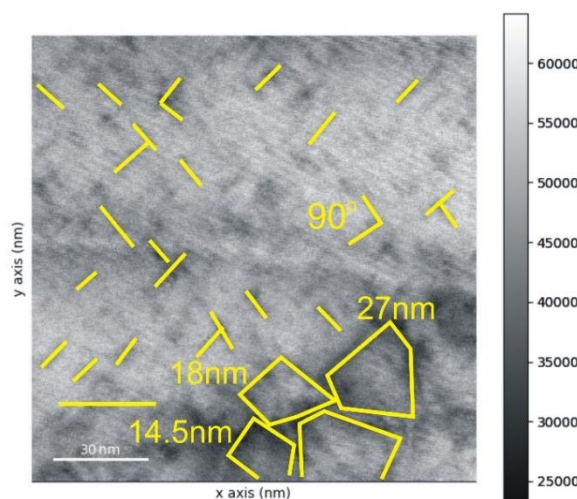
Areas depleted of internodal lead are enriched in cationic vacancies and may have p - type conductivity, while the rest of the sample has n - type conductivity. In $Pb_{1-x}Sn_xTe$, the degree of compensation is usually quite high, which provides a low concentration of carriers. For example, small (approximately 0.1%) deviations from the homogeneous spatial distribution of donors can lead to significant (several times) differences in the Hall coefficient for two parts of the same sample. As a result, the transition to the impurity type when the local concentration of interstitial tellurium atoms changes by 2 - 3 times is possible and the instability mechanism provides a natural explanation for the formation of n-type inclusions in p-type conductivity materials. The observed periodic layered structure according to the proposed model can be explained by the excessive concentration of internodal lead. Due to the presence of acceptor cationic vacancies, this can lead to the formation of internal p-n junctions.



A)



B)



C)

Рис. 1. TEM image of the film surface $PbSnTe$ (periodic strips). A: 300 nm; B: 100 nm; C: 30 nm.

How the size, stabilizer and concentration of Ag nanoparticles influence on their antiviral and antimicrobial properties?

Rusinchuk N.¹, Lozovski V.¹, Lysenko V.², Mukha Iu.³, Vityuk N.³, Bilyavska L.⁴, Naumenko K.⁴, Zahorodnia S.⁴

¹*Institute of High Technologies, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine*

²*V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

³*O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

⁴*D.K. Zabolotny Institute of Microbiology and Virology, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

In the work we present results of the study of the interaction of non-functionalized (without the functional molecules) metal (Au and Ag) nanoparticles with viruses and microorganisms of different types depending on the size, stabilizer, and concentration of nanoparticles.

The main experimental results that were obtained are:

1. Virucidal action is stronger for smaller nanoparticles, for both Au and Ag nanoparticles.
2. Nanoparticles stabilized with tryptophan are less toxic.
3. Nanoparticles stabilized with tryptophan have higher antiviral activity.
4. Destruction of the virus interacting with nanoparticles can be observed (see, e.g. fig. 1).
5. Virucidal and antiviral action is observed equally well for all the studied viruses (adenovirus, influenza A virus H1N1, Epstein-Barr virus).
6. Au nanoparticles are more active against viruses compared to Ag nanoparticles.
7. The nanoparticles have an inhibitory effect on the reproduction of microorganisms, but mainly during the first 24 hours.

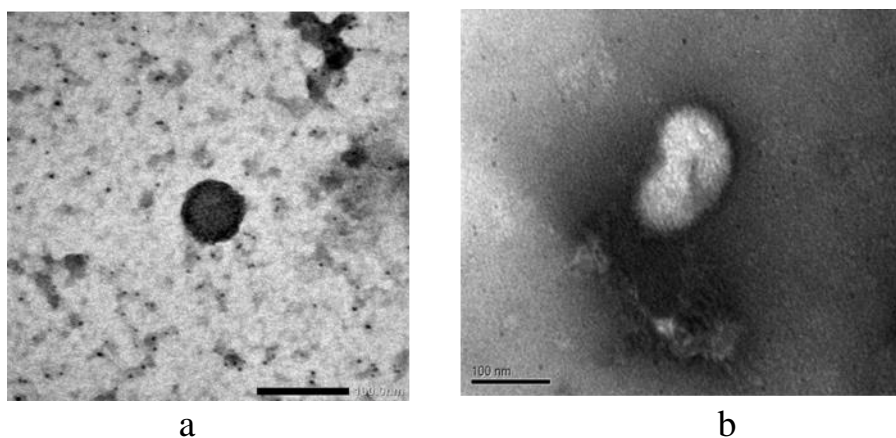


Figure 1. Au nanoparticles (5 nm) and Influenza virus H1N1 in 1 hour (a) and 5 hours (b) after incubation (TEM).

We also propose theoretical models for description of the observed effects based on the near-field interaction in the bionanosystems. Based on the results obtained, recommendations can be made for the size and stabilizer of nanoparticles for potential disinfectants and antipathogens: nanoparticles should be as small as possible (but still nano-sized) and stabilized with tryptophan (preferably) or citrate. Experimental data also suggest that for some biosystems these parameters may differ and may be prognosed with theoretical analysis.

This work was supported by National Research Foundation of Ukraine, Project 2020.02/0352.

Встановлення відмінностей характеристик зразків, отриманих за технологією інжекційного лиття порошків

Соловйова Т.О.¹, Завадюк С.В.¹, Штофель О.О.^{1, 2}, Гроснікова І.Ю.¹, Лобода П.І.¹,
Карасевська О.П.^{1, 3}

¹КПІ ім. Ігоря Сікорського, м.Київ, пр-т Перемоги, 37, 03056

²ІЕЗ ім. Є.О.Патона, м.Київ, вул. Малевича, 11, 03650

³ІМФ ім. Г.В.Курдюмова НАН України, м.Київ, бульвар Вернадського, 36, 03142

Інжекційне формування або лиття під тиском (ІЛП) порошкових матеріалів – перспективна технологія, яка використовується для серійного виробництва малогабаритних деталей складної форми. Метод дозволяє досягти точності і складності конструкції зі скороченням часу виробництва деталей і зниження матеріальних витрат. Більш детально технологічний процес, області використання і переваги технології ІЛП описані в роботах [1-2].

В даній роботі було досліджено структуру, густину, ударну в'язкість і фрактальність структури зразків сплавів, отриманих із порошків Fe-Cr-Ni-Si-Mo. У якості вихідних матеріалів використано готові суміші низьколегованих сталей: Catamold 8740 (зразок I), виробництва фірми BASF, Німеччина та PolyPOM8740 (зразок II), виробництва фірми PolyMIM, Німеччина.

З метою визначення впливу розмірів порошків, їх форми та розподілу за розмірами на властивості спечених за технологією ІЛП матеріалів використано кількісний металографічний аналіз. Результати вимірювань середнього розміру частинок показали, що середній розмір порошків зразка II – 2,13 мкм зі стандартним відхиленням 1,25, а для зразка I – 2,94 мкм зі стандартним відхиленням 2,67. Частинки порошків для обох матеріалів мають сферичну форму. Зразок II при однакових умовах спікання, має значно більшу густину, ніж зразок I (табл.1). У той же час, площа зерна для зразка I майже в два рази менша за площу зерен зразка II. З підвищенням температури спікання змінюється розподіл за розмірами зерен фериту. Для зразка I при 1270 °C зерна розміром 25 мкм займають найбільшу кількість площі ~ 25 %, а після 1340 °C розподіл зерен в діапазоні 20-30 мкм вирівнюється на рівні 18%. Кількість зерен розміром 15 мкм зростає від 11% до 21%. Для зразка II зі збільшенням температури спікання кількість зерен розміром 15-20 мкм зменшилась на 10%, відповідно, зросла кількість зерен розміром 20 – 40 мкм. Відмінність у розмірах зерен матеріалів зразків I і II, спечених при однакових умовах, пов'язана з різним гранулометричним складом вихідних порошків. Дрібні порошки зразка II мають більшу поверхневу енергію, що у свою чергу, інтенсифікує процеси спікання за нижчих температур. Дрібніші порошки утворюють більшу кількість міжчастинних контактів на всіх стадіях спікання. Після спікання для зразка II характерні переважно сферичні пори (94% пор з коефіцієнтом округлості > 0,8) на відміну від зразка I. Розмір пор приблизно залишається таким, як і розмір частинок порошку, а контакти між частинками порошку збільшуються за площею та міцністю. У результаті зростає ударна в'язкість, як за рахунок

зменшення розміру пор, як тріщиноподібних дефектів, так і роботи руйнування міжчастинних контактів.

Таблиця 1

Вплив параметрів термічної обробки на властивості зразків I і II

Матеріал	Параметри отримання	Температура, °C	
		1270	1340
Зразок I	Площа зерна, мм ²	0,00144	0,00115
	Густина, г/см ³	7,45	7,46
	Фрактальна розмірність	1,9	1,88
	Фрактальна розмірність після гартування і відпуску	1,96	1,96
	Ударна в'язкість, Дж/см ²	10,39	11,52
Зразок II	Площа зерна, мм ²	0,00204	0,00219
	Густина, г/см ³	7,64	7,65
	Фрактальна розмірність	1,9	1,97
	Фрактальна розмірність після гартування і відпуску	1,93	1,97
	ударної в'язкості	7,47	15,94

Встановлено, що ударна в'язкість однакових за хімічним складом матеріалів, отриманих за методом ІЛП, в повній мірі залежить від середнього розміру частинок порошків, що в свою чергу впливає на: густину, площу зерен, форму і розмір пор після спікання. Показано, що фрактальна розмірність [3] корелює із ударною в'язкістю спечених матеріалів, що дає можливість в подальшому встановлювати взаємозв'язок між цими характеристиками для порошкових матеріалів.

1. Zavadiuk S., Loboda P., Karasevska O. , Trosnikova I.Y., Soloviova T.O. Fracture Features of Low-Alloy Steel Produced by Metal Injection Molding. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2021. – №59. – P. 641-650.
2. Сучасні технології в машинобудуванні. Інжекційне лиття порошку : навчальний посібник / В. Г. Писаренко, В. В. Савуляк, Є. Ф. Боковий, С. В. Завадюк. – Вінниця : ВНТУ, 2019. – 242 с.
3. Штофель О.О. Застосування методу фрактального аналізу до вивчення структури металу, Metalozn. obrobka met., 2019, Tom 91, No. 3, С. 40-46.

The rise of 2D Indium Selenide: a novel van der Waals material for electronics and optoelectronics

Kudrynskyi Z. R.^{1,2,*}, Kovalyuk Z. D.³, Patanè A.¹

¹ *School of Physics and Astronomy, University of Nottingham, United Kingdom*

² *Advanced Materials Research Group, Faculty of Engineering, University of Nottingham, United Kingdom*

³ *Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Branch, Chernivtsi, Ukraine*
zakhar.kudrynskyi@nottingham.ac.uk

Atomically thin layers of van der Waals crystals and their heterostructures, generally called as two-dimensional (2D) materials, have attracted enormous interest for nearly two decades now. Following the discovery of graphene, the first known truly 2D crystal, there has been a constant search for novel related materials to enrich the library of 2D compounds with new properties. Most attention has been focused on graphene itself, as well as semiconducting crystals of transition metal dichalcogenides and wide-gap insulator hexagonal boron nitride. However, during the recent years an exciting and rapidly growing development in the family of 2D materials involves indium selenide (InSe). This semiconducting crystal has a bandgap energy that increases markedly with decreasing layer thickness, enabling fabrication of devices with high broad-band photoresponsivity. In addition, it has a relatively low mass conduction band electrons and high electron mobility even in atomically thin films, larger than in silicon-based field effect transistors.

This talk reviews our recent research on this new 2D semiconductor. From the fundamental studies of 2D layers and heterostructures to the demonstration of prototype devices, I will discuss how this system can provide a platform for scientific investigations and new routes to ultra-thin electronics and optoelectronics, including high mobility field effect transistors and hybrid multi-layered structures for quantum metrology and photosensing [1-6].

1. Bandurin, Tyurnina et al., *Nature Nanotechnology* 12, 223 (2017).
2. Kudrynskyi, Bhuiyan et al., *Physical Review Letters* 119, 157701 (2017).
3. Bhuiyan, Kudrynskyi et al., *Advanced Functional Materials*, 1805491 (2019).
4. Ubrig, Ponomarev et al., *Nature Materials*, 19, 299 (2020).
5. Kudrynskyi, Kerfoot et al., *(Nature) Communication Physics*, 3, 16 (2020)
6. Buckley, Kudrynskyi et al., *Advanced Functional Materials*, 2008967 (2021).

Вплив ізовалентного заміщення на механічні властивості суперіонних кристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ та керамік на їх основі

Скубенич К.В., Коровська Д.М., Беспалов В.В., Біланич В.С.

*Ужгородський національний університет,
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000, Україна*

У зв'язку з високою іонною провідністю суперіонні кристали $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ та отримані на їх основі кераміки представляють як практичний інтерес, зокрема, для твердотільної іоніки, так і науковий інтерес, як матеріали з суперіонним та сегнетоеластичним фазовими переходами. При отриманні керамік на основі твердих розчинів, важливою є інформація про їх фізичні параметри в субмікро- та нанооб'ємах, що дає можливість впливати на розміри мікрокристалів та співвідношення мікрокристалічної та полімерної матриці, а також оптимізувати технологію отримання даних матеріалів.

Суперіонні кристали $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ вирощували методами Бріджмена–Стокбаргера. Керамічні зразки на основі кристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ отримували пресуванням мікро- та нанопорошків аналогічного хімічного складу. Нанокристалічні порошки отримували розмелюванням у планетарному кульовому млині PQ-N04 протягом 60 та 30 хвилин, тоді як мікрокристалічні зразки одержували шляхом механічного диспергування в агатовій ступці. Пресування зразків здійснювали при тиску ~ 400 МПа з подальшим відпалом при температурі 973 К протягом 36 год. Одержані керамічні зразки досліджували методом мікроструктурного аналізу за допомогою металографічного мікроскопу METAM–R1. Внаслідок рекристалізації середній розмір кристалітів кераміки, одержаної з 10–50 мкм мікропорошку, становив 12 мкм, з нанопорошків, одержаних розмелюванням протягом 30 та 60 хвилин, ~ 5 мкм та ~ 3 мкм відповідно. Вимірювання мікротвердості суперіонних кристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ та керамік на їх основі проводили при кімнатній температурі за допомогою індентора Віккерса у діапазоні навантажень 0,02–2 Н.

Мікротвердість досліджуваних кристалів при ізовалентному заміщенні $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$, зменшується \sim у 2 рази. Виявлені розмірні ефекти мікротвердості були проапроксимовані в рамках градієнтної теорії пластичності на основі співвідношення між мікротвердістю H і глибиною відбитка h для суперіонних кристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ у моделі геометрично необхідних дислокацій. Залежність $H(h)$ було апроксимовано формулою:

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}}.$$

Залежності $H(h)$ в координатах “ $H^2 - h^{-1}$ ” добре апроксимуються прямою лінією, що свідчить про пластичну деформацію кристалів за рахунок геометрично необхідних дислокацій (рис. 1 (а)). Утворення таких дислокацій також обумовлює появу площин ковзання в області мікроконтакту (рис. 1 (а) вставка). Як мікротвердість H , так і параметри моделі геометрично необхідних дислокацій H_0 і h^* є чутливими до структурних особливостей та механізмів

деформування кристалів. Концентраційні зміни параметрів кристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ (рис. 1 (б)) показують, що при ізовалентному заміщенні $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ величини H і H_0 зменшуються при збільшенні вмісту Ag. Це корелює зі зниженням температури плавлення даних кристалів і може бути обумовлено зменшенням жорсткості кристалічної ґратки за рахунок збільшення об'єму елементарної комірки внаслідок зростання катіонного радіуса R_I при заміщенні $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$, ($R_I(\text{Cu}^+) = 0,095$ нм, $R_I(\text{Ag}^+) = 0,151$ нм).

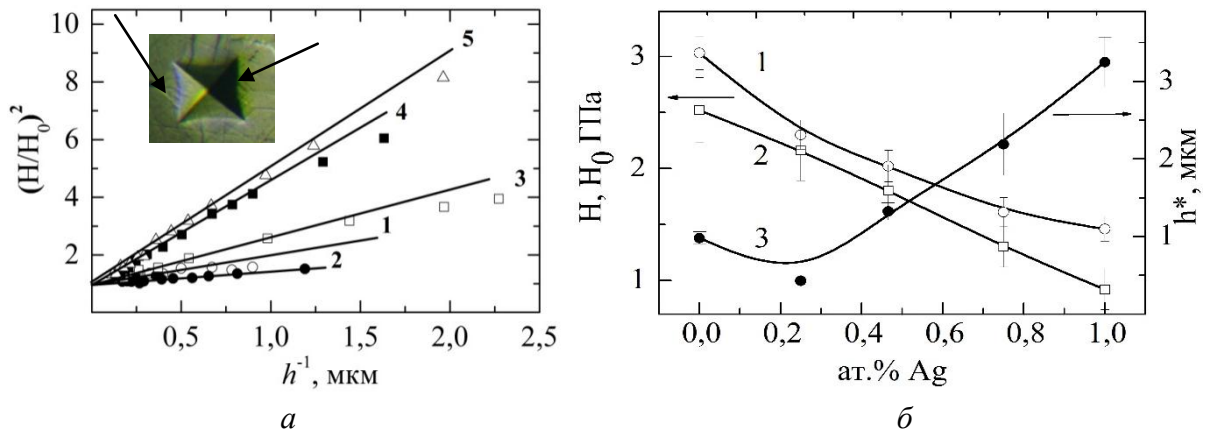


Рис. 1. Апроксимація розмірних ефектів твердості кристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ в градієнтній теорії пластичності: 1 - $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, 2 - $(\text{Cu}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_7\text{SiS}_5\text{I}$, 3 - $(\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_7\text{SiS}_5\text{I}$, 4 - $(\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75})_7\text{SiS}_5\text{I}$, 5 - $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ (а). Концентраційна залежність мікротвердості H (лінія 1) (при $P = 0,5$ Н) та параметрів моделі гранично необхідних дислокацій H_0 (лінія 2) і h^* (лінія 3) кристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ (б).

В результаті досліджень встановлено, що розмірні ефекти при мікроіндентуванні керамічних зразків на основі мікрокристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ обумовлені, в основному, двома факторами: 1) співвідношенням характерного розміру мікрокристалу та розміром мікровідбитку; 2) співвідношенням розміру мікрокристалу та величини деформаційних зон в області мікроконтакту. При $h < 3$ мкм механічні властивості кераміки обумовлені, в основному, структурною жорсткістю мікрокристалів, а при великих навантаженнях на індентор при $h > 4$ мкм величина мікротвердості обумовлена механічною жорсткістю міжкристалічних областей. Встановлено, що тенденція зменшення мікротвердості кераміки на основі кристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ при заміщенні $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$, аналогічно, як і в кристалах, обумовлена зростанням іонного радіуса катіона. Однак, у всьому інтервалі концентрацій абсолютні значення мікротвердості керамічних зразків на $\sim 50\%$ менші, ніж для кристалів. Максимальне відносне зменшення мікротвердості при переході від кристалу до кераміки спостерігається в Cu-вмісних зразках, а мінімальне – в кераміках на основі кристалу $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$.

Таким чином, при отриманні кераміки методом твердофазного спікання з подальшим високотемпературним відпалом найбільш ефективно проходить рекристалізація мікрокристалів із високим вмістом Ag, у зв'язку з чим пористість зменшується. Розмірні ефекти мікротвердості досліджених керамік в області $h < 3$ мкм обумовлені дислокаційним механізмом, а при $h > 5$ мкм пластична деформація кераміки в області мікроконтакту обумовлена, здебільшого, процесами руйнування керамічної структури та її ущільненням за рахунок пор.

Тепловий стан комірки високого тиску при кристалізації GaN

Людвіченко О. П., Гордєєв С. О., Лещук О. О., Петруша І. А.

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074, м. Київ e-mail: ludvial@ukr.net

На теперішній час безліч напрямків мікроелектроніки засновані на унікальних властивостях нітриду галію, зокрема, за допомогою світлодіодів на його основі можна отримати перетворення електричної енергії в світлову з високим ККД (до 45%) [1].

Новим підходом в отриманні нітриду галію при високих тисках (~ 6 ГПа) і температурах (~ 1800 °С) є його кристалізація в багатоконпонентній розчин-розплавній системі Fe–Ga–N, що було продемонстровано в останні роки з використанням апаратів високого тиску (АВТ) типу «тороїд». В результаті таких досліджень синтезовано ряд кристалів GaN розміром до 50 мкм.

Основною проблемою при розробці комірки АВТ є конструювання схеми її резистивного нагрівання, що забезпечує необхідний розподіл температури в кристалізаційному об'ємі. Експериментальне визначення необхідних форм, розмірів нагрівачів і елементів теплоізоляції надзвичайно трудомістке. Тому для дослідження процесу електронагріву комірки широко використовують математичне моделювання, зокрема метод скінченних елементів. Наприклад, в роботі [2] розраховані теплові режими АВТ типу «белт» з метою оцінки градієнтів температури в ростовому об'ємі для реалізації направленої масопереносу в процесі вирощування кристалів нітриду галію.

Розроблено конфігурацію комірки високого тиску для визначення розчинності нітриду галію у залізі при високих тисках і температурах. Розроблено математичну модель резистивного нагрівання комірки, що дає можливість моделювати її тепловий стан з урахуванням температурних залежностей провідних властивостей і їх ефективних значень для композиційних матеріалів. Програмне забезпечення дозволяє проводити сумісний розрахунок полів електропотенціалу, густини джерел джоулевого тепла і температури в складних конструкціях АВТ. Досліджено тепловий стан комірки АВТ, що використовують для визначення розчинності нітриду галію у залізі. Результати розрахунків представлені стаціонарними температурними полями в різних елементах АВТ. Отримано, що при температурі в контрольній точці комірки в 1800 °С максимальний її перепад в об'ємі досліджуваних зразків нітриду галію і заліза становить 25 °С. Таким чином, можна зробити висновок, що змодельована конфігурація комірки і визначені для неї умови нагрівання є прийнятними для експериментальних досліджень розчинності нітриду галію в контакті із залізом в умовах високих тисків і температур.

Розроблено комірку АВТ для проведення експериментів з вирощування кристалів нітриду галію методом T -градієнта. Температура в контрольній точці становила 1500 °С, максимальна температура (1630 °С) мала місце в графітовому нагрівачі. Осьовий градієнт температури у зразку із суміші армо-

заліза і нітриду галію склав $7,4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$. Розрахунки показали, що збільшення вмісту графіту в торцевих нагрівачах значно збільшує значення температурного градієнта, натомість його зменшення призводить до втрати горизонтальної орієнтації ізоліній температури у розплаві Fe–Ga–N. В результаті розрахунків визначено оптимальний склад резистивних елементів комірки, що забезпечує необхідний для вирощування кристалів нітриду галію розподіл температури в ростовому об'ємі.

1. Туркин А. Н. Полупроводниковые светодиоды: история, факты, перспективы // Полупроводниковая светотехника. – 2011. – **1**, № 5. – С. 28–33.
2. Лещук А. А. Расчет распределений температуры в реакционной ячейке АВД при кристаллизации нитрида галлия // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов. – К.: Ин-т сверхтв. материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2000. – С. 158–171.

Побудова діаграм Пурбе для системи Fe-Cr-Al

Поліщук А.Ю., Кульментьєв О.І.

*Інститут прикладної фізики НАН України
м. Суми, вул. Петропавлівська, 58
e-mail: nastya.varennikova312@gmail.com*

У роботі розглянуто еволюцію оболонок тепловидільних елементів ядерних реакторів. Наведено фізико-хімічні властивості, переваги та недоліки існуючих і перспективних сплавів, що можуть використовуватися для паливних оболонок. Показано можливість використання діаграм Пурбе для вивчення корозії в реакторних матеріалах. Побудовано діаграми Пурбе для системи $Fe - Cr - Al$ з різними концентраціями елементів. Наведено шляхи покращення корозійної стійкості сплаву, використовуючи дані, отримані з діаграм Пурбе.

Переважає більшість енергії, що нині виробляється, була отримана в легководних (PWR, BWR) реакторах, які сконструйовані, як мінімум, з шістьма бар'єрами безпеки для запобігання потрапляння радіації в навколишнє середовище, головну роль при цьому відіграє оболонка ТВЕЛУ. На початку розвитку ядерної енергетики популярним варіантом при виборі матеріалу для оболонки ТВЕЛУ легководних реакторів були аустенітні нержавіючі сталі. В період 1960-1975 рр. це були нержавіючі сталі 316, 304, 304L, і 347, а також нікелеві сплави типу Inconel 800 і Inconel 600. Однак, незважаючи на високі експлуатаційні характеристики відповідних оболонок (оцінювані за частотою виходу з ладу), нержавіючі сталі, які лежать в їх основі, почали поступово замінюватися сплавами на основі цирконію (Zr). Основна причина цього - економія нейтронів в активній зоні. У сучасних легководних реакторах ядерне паливо у вигляді монолітних таблеток з двоокису урану розміщується всередині довгих трубок (довжиною приблизно 4 м, діаметром близько 1 см і товщиною стінки 0,6 мм). Ці трубки виготовляються з різних сплавів цирконію і при роботі реактора безперервно омиваються теплоносієм. Відповідно, на поверхні ТВЕЛУ відбувається корозійна реакція з виділенням великої кількості водню. Після вивільнення достатньої кількості водню з'являється ризик його вибуху, оскільки суміш «водень-повітря-пара» є легкозаймистою в широкому інтервалі композицій. Подібний вибух може статися як у результаті іскри, так і при контакті з гарячою поверхнею; при цьому на кілограм H_2 вивільняється ~ 120 МДж і генерується гаряча пара. Вибух водню в обмеженому просторі може привести до надлишкового тиску, що приводить до руйнування несучих конструкцій. Саме цей процес мав місце на енергоблоках 1,3 і 4 АЕС Fukushima-Daichi. У результаті в навколишнє середовище потрапило багато таких легких радіоактивних елементів, як ізотопи йоду і цезію. Ця аварія продемонструвала недоліки оболонок палива, що виготовляються зі сплавів. Як наслідок, виникла необхідність розробки нових аварійно-стійких палив, зокрема матеріалів оболонок для них (ATFC - Accident Tolerant Fuel Cladding).

Одним з можливих варіантів матеріалів для АТФС-проектів - це застосування системи «залізо-хром-алюміній» $Fe - Cr - Al$. У теперішній час для встановлення меж термодинамічної можливості протікання корозії металічних систем все частіше використовують діаграми Пурбе. Діаграми Пурбе – це діаграми залежності окисно-відновного потенціалу E від водневого показника pH для системи метал-вода. На цих діаграмах нанесено значення потенціалів E та pH відповідних рівноважних електрохімічних та хімічних процесів, і, як наслідок, можна встановити ймовірність протікання тих чи інших анодних або катодних процесів.

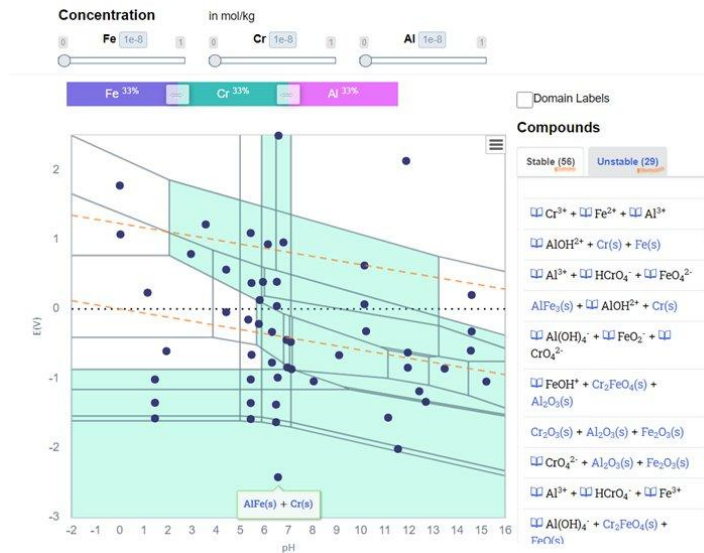


Рис.1. Діаграма Пурбе Fe(33%)-Cr(33%)-Al(33%).

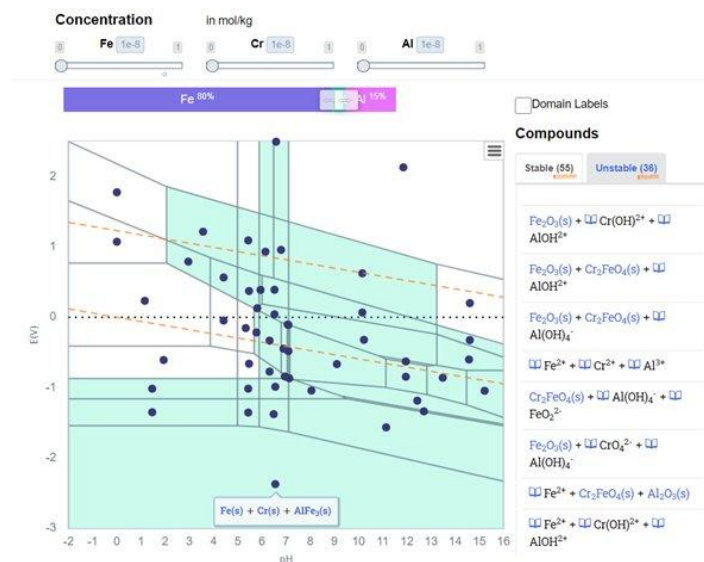


Рис. 2. Діаграма Пурбе Fe(80%)-Cr(15%)-Al(5%).

З цих рисунків можна скласти загальне уявлення про те, як змінюються корозійні властивості розглядуваної системи при зміні відсоткових співвідношень між атомними компонентами. Однак, під час вибору оптимального складу, може бути корисним і загальний підхід до керування характеру протікання корозійних процесів, прийнятий при використанні діаграм Пурбе.

Раманівські дослідження модифікованих парами ртуті полікристалічних плівок телуру

Грещук О.М.¹, Юхимчук В.О.¹, Ясінко Т.І.², Пісак Р.П.², Рубіш В.М.², Беспалов С.А.³,
Уваров В.М.⁴, **Миськів П.М.**⁵, Юркін І.М.⁵

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова, Київ, Україна

²Інститут проблем реєстрації інформації НАН України, вул. Замкові сходи, 4, 88000,
Ужгород, Україна center.uzh@gmail.com

³Президія НАН України, Київ, Україна,

⁴Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна,

⁵Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна.

На сьогодні синтез та дослідження властивостей плівок PbTe є надзвичайно актуальною задачею. Телурид свинцю є ефективним термоелектричним матеріалом для середньо-температурної області (500-750) К. Підвищений інтерес до телуридів свинцю був спричинений теоретичним передбаченням та експериментальним підтвердженням можливості значного підвищення термоелектричної добротності у квантово-розмірних структурах.

В роботі [1] було показано, що при модифікуванні аморфних плівок селену ртуттю в їх матриці формуються кристалічні нановключення селеніду ртуті (HgSe). Формування таких включень в структурній сітці аморфного селену супроводжується різким зменшенням електричного опору [2], що свідчить про можливість створення на основі цього явища високочутливих сенсорів парів ртуті. У зв'язку з цим, представляє інтерес дослідження впливу парів ртуті на структуру плівок телуру, оскільки телур кристалізується у тому ж структурному типі, що і тригональний селен, а HgSe і HgTe мають подібну кристалічну структуру. Тому в даній роботі вивчалися модифіковані ртуттю плівки телуру.

Плівки Te товщиною 130 нм одержували методом вакуумного випаровування склоподібного телуру із квазізамкнених ефузійних комірок на невідігрівані скляні підкладки. Відпал плівок проводився шляхом їх нагрівання до температури ~425 К при швидкості нагрівання 6 К/хв. Модифікування плівок телуру здійснювалося в спеціальних герметичних контейнерах шляхом їх витримки в парах ртуті протягом 5-24 годин при температурах 290-293 К.

Дослідження мікроскопічних спектрів свіжоприготованих, відпалених та модифікованих ртуттю плівок Te проводились при кімнатних температурах на спектрометрі Horiba Jobin-Yvon ($\lambda_{36} = 457, 532$ і 671 нм).

На рис. 1 наведені раманівські спектри свіжоприготованих (1) та відпалених (2) плівок Te, зареєстрованих при збудженні випромінюванням трьома довжинами хвиль (671, 532 та 457 нм). Видно, що як по положенню, так і по їх інтенсивності спектри свіжоприготованих і відпалених плівок телуру добре збігаються і свідчать про їх спільну кристалічну структуру. Про кристалічну природу плівок Te, одержаних термічним методом свідчать і результати X-променевого дослідження. Різниця в положенні смуг, визначених при різних λ_{36} складає всього 1-2 см^{-1} . Раманівські спектри містять інтенсивні

смуги при 120 і 139 см^{-1} та низку менш виражених смуг і особливостей (у вигляді плеч) при 81, 90, 101-104 та 266-268 см^{-1} . На раманівських спектрах телуру, зареєстрованих при $\lambda_{36} = 532 \text{ нм}$, проявляються слабкі смуги при 58 і 70 см^{-1} .

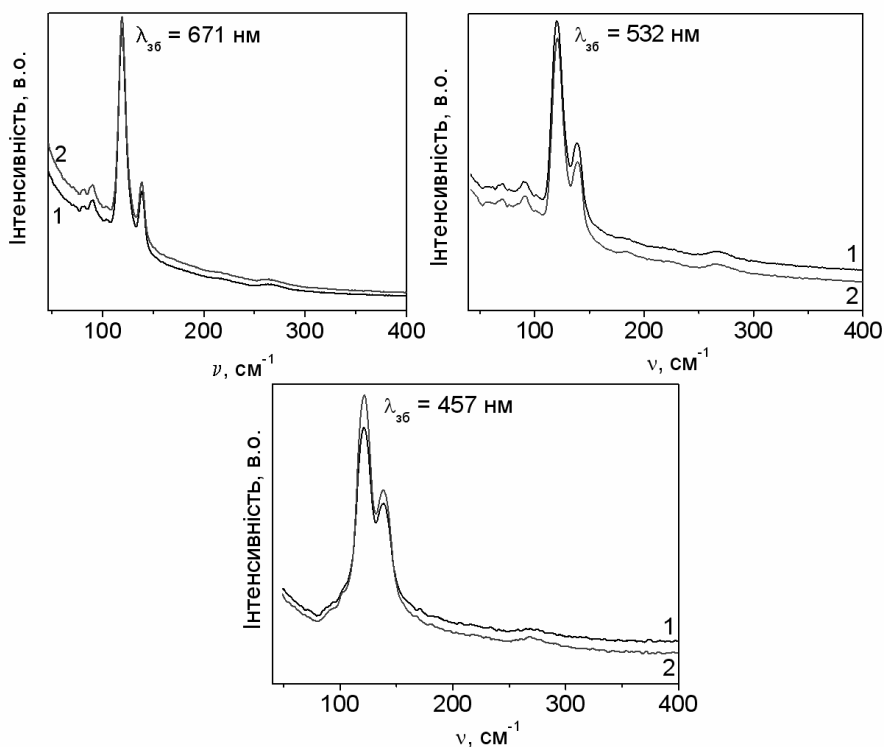


Рис. 1. Раманівські спектри свіжоприготованої (1) та відпаленої (2) плівок телуру, знятих при $\lambda_{36}=671, 532$ і 457 нм

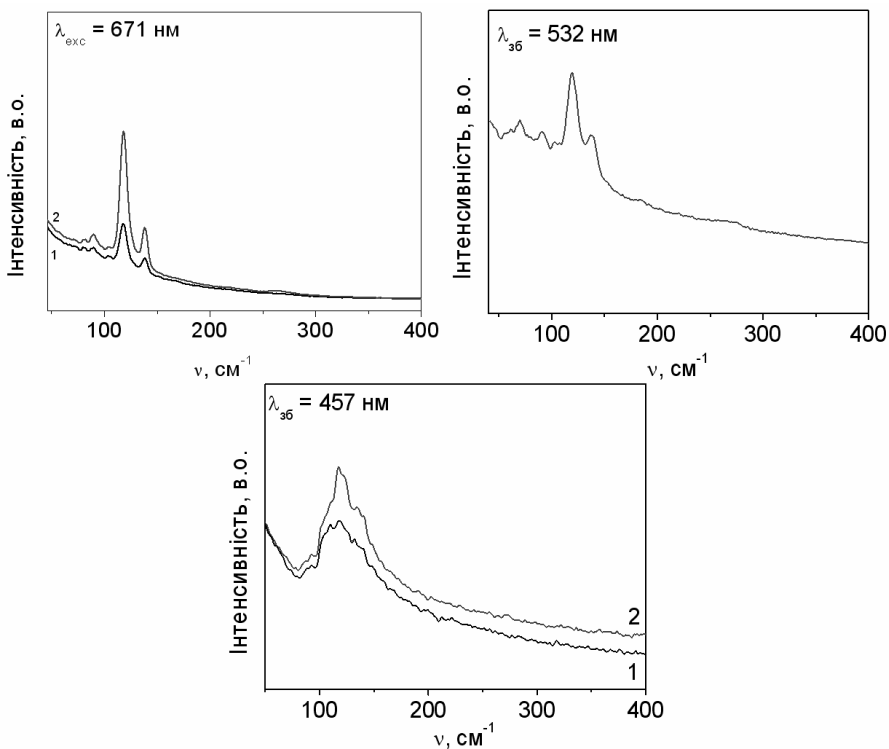


Рис. 2. Раманівські спектри плівок телуру модифікованих в парах ртутті протягом 24 годин свіжоприготованої (1) та відпаленої (2), знятих при $\lambda_{36}=671, 532$ і 475 нм .

На рисунку 2 наведені раманівські спектри плівок телуру, модифікованих в парах ртутті протягом 24 годин як свіжоприготованих (1), так і відпалених (2). Порівнюючи раманівські спектри, що представлені на цьому рисунку, зі спектрами свіжоприготованої та відпаленої плівок Те (рис. 1) можна стверджувати, що спектри номінально чистих та модифікованих ртуттю плівок Те, знятих при $\lambda_{\text{зб.}} = 671$ і 532 нм, практично не відрізняються. Дійсно, частотне положення і форма смуг та спектральних особливостей майже однакові.

Інша картина спостерігається у випадку, коли для збудження використовувалося випромінювання лазера з $\lambda_{\text{зб.}} = 457$ нм (рис. 2). Зрозуміло, що в цьому випадку глибина проникнення лазерного випромінювання суттєво менша. При збудженні раманівських спектрів лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 457 нм сигнал отримується від приповерхневої області плівки. І, як свідчать раманівські спектри, саме ця приповерхнева область суттєво змінилася в процесі обробки плівки в парах ртуті. Спектри від приповерхневих шарів модифікованих ртуттю плівок телуру стали менш вираженими, однак кількість особливостей у вигляді невеликих смуг і плечей збільшилася, в спектрі проявилися смуги з частотами: 78, 86, 92, 101, 109.6, 118, 123, 132-134.6, 140 та 148 см^{-1} . Зазначимо, що у спектрах номінально чистого Те проявляються тільки яскраво виражені смуги при 121 і 138 см^{-1} та слабкі особливості при 91 і 102 см^{-1} (рис. 1). Основна смуга в спектрі модифікованого телуру знаходиться при 118 см^{-1} . Інтенсивна смуга при 138 см^{-1} в спектрі номінально чистого Те виродилася в особливість у вигляді плеча при 135 см^{-1} . Порівняння одержаних результатів з даними робіт [3, 4] дає змогу стверджувати, що в структурній сітці модифікованого ртуттю телуру проявляються нанокристалічні включення телуриду ртуті.

1. Makar L.I., Mudry S., Nykyruy L., Pisak R.P., Rubish V.M., Shtablavyi I., Bepalov S.A., Solomon A.M., Yavorskyi R.S. Formation of HgSe nanocrystalline inclusions in the matrix of amorphous selenium films // Mat. Intern. Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-6)”. – Uzhgorod, Ukraine. – 2020. – P.267 – 269.
2. Kyrylenko V.K., Rubish V.M., Nykyruy L.I., Pisak R.P., Durkot M.O., Zapukhlyak Z.R., Fedelech V.I., Uvarov V.N. Electrical properties of mercury modified amorphous selenium // Mat. Intern. Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-6)”. – Uzhgorod, Ukraine. – 2020. – P. 138 – 139.
3. Huiqing L., Jiaxion F. Raman characterization of ion beam etched $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ surface // Materials Science and Engineering B75. – 2000. –P. 187 – 189.
4. Churchill Hugh O.H., Salamo G.J., Yu S.-Q., Hironaka T., Hu X., Stacy J., Shih I. Toward Single Atom Chains with Exfoliated Tellurium // Nanoscale Research Letters. – 2017. – V. 12. – P.488 – 494.

Вплив температури на процеси формування ПРГ в аморфних плівках селену в умовах поляризаційного запису

Трунов М.Л.¹, Кириленко В.К.¹, **Федорців В.В.**², Заяць Т.М.², Дуркот М.О.¹, Тарнай А.А.¹

¹Інститут проблем реєстрації інформації НАН України, вул. Замкові сходи, 4, 88000, Ужгород, Україна center.uzh@gmail.com

²Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна

В [1] було показано, що формування поверхневих рельєфних ґраток (ПРГ) в плівках аморфного селену методом фотоіндукованого мас-транспорту (ФМТ) можливе в умовах скалярного голографічного запису і суттєво прискорюється при зростанні температури запису. Однак, незважаючи на численні дослідження, механізм цього явища залишається невідомим. Додаткову інформацію з цього приводу можна було би одержати при врахуванні поляризаційного стану світлових променів, які формують поверхневий рельєф, однак дослідження ФМТ при векторному голографічному запису на плівках аморфного селену (включаючи формування поверхневого рельєфу) та його залежність від температури запису на даний час відсутні.

В даній доповіді наведені результати досліджень по формуванню ПРГ за рахунок фотоіндукованого мас-транспорту в плівках аморфного селену в умовах векторного (поляризаційного) голографічного запису в залежності від температури.

Поверхневі рельєфні ґратки з періодом 3.6 мкм, формувалися на плівках аморфного селену товщиною 1 мкм, одержаних методом термічного випаровування. Температура підкладки при осадженні плівки була не вище 25°C, а швидкість осадження підтримувалась в межах 3-5 нм/с.

Дифракційна ефективність (у відносних одиницях) вимірювалася за допомогою волоконного спектрофотометра Ocean Optics USB 4000 та фіолетового лазера ($\lambda=404$ нм, $P=10$ мкВ) і дорівнювала інтенсивності променя в першому максимумі дифракції за схемою “на відбивання”.

Дослідження показали, що в *p-s*-схемі запису поверхневі рельєфи в плівках аморфного селену при кімнатній температурі не формуються. Тим не менше, при такій же ортогональній поляризації променів запису, але в режимі 45°/-45°, ПРГ в плівках аморфного селену формуються (рис. 1, крива 1), причому підвищення температури запису, як і у випадку *p-p* поляризації [1] призводить до значного прискорення швидкості їх росту (рис. 1, криві 2 – 4).

Як видно з одержаних результатів, формування ПРГ спостерігається навіть при температурах, близьких до температури розм'якшення плівок (криві 3 та 4), тобто, при температурах близьких до 40°C. Однак, вимкнення лазера запису плівок призводить до стирання одержаного рельєфу (рис. 1, крива 2 та крива 3, ділянка *a*). Стирання миттєво припиняється при різкому охолодженні плівки до кімнатної температури (рис. 1, крива 3, ділянка *b*).

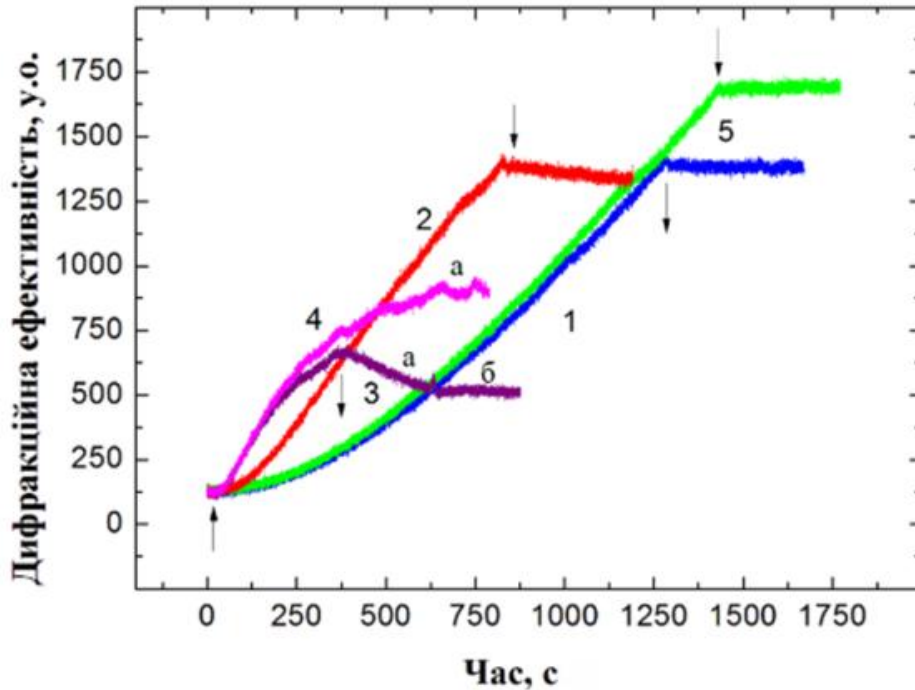


Рис. 1. Кінетика дифракційної ефективності для плівки аморфного селену в залежності від температури при поляризаційному запису в умовах $45^\circ/-45^\circ$: 1,5 - 20°C ; 2 - 35°C ; 3,4 - 40°C . Стрілками показано моменти включення (\uparrow) та виключення (\downarrow) лазера запису

Продовження запису при температурі близької до 40°C призводить до значної втрати швидкості формування рельєфу і, як наслідок, відхилення дифракційної кривої від лінійності, що свідчить про наявність процесів одночасного запису – стирання рельєфу (рис. 1, крива 4, ділянка а). Кінетика формування рельєфу (швидкість росту рельєфу та його максимальна висота) в таких умовах визначається інтенсивністю лазера запису і залежить від періоду ґратки.

Таким чином, в результаті досліджень встановлено:

- поверхневий рельєф в аморфному селені при поляризаційному запису в умовах p - s не може бути сформований за реальний час експерименту, що свідчить про відсутність певних структурних одиниць, які б забезпечували наявність мас-транспорту в таких умовах запису;
- поверхневий рельєф при поляризаційному запису в умовах $45^\circ/-45^\circ$ формується, причому підвищення температури запису (навіть до температури розм'якшення матеріалу) суттєво прискорює швидкість його формування. Максимальна висота рельєфу при таких температурах буде залежати від інтенсивності лазера запису та періоду ґратки.

1. M.L. Trunov and P.M. Lytvyn "Selective light-induced mass transport in amorphous $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ films driven by the composition tuning: effect of temperature on maximum acceleration" J. Non-Cryst. Solids. – 2018. – V. 493. – P. 86-93.

Rapid formation methods of arrays of randomly distributed Au and Ag nanoparticles, their morphologies and optical characteristics

Rubish V.M.¹, Kyrylenko V.K.¹, Durkot M.O.¹, Makar L.I.¹, Tarnaj A.A.¹, Trunov M.L.¹,
 Yasinko T.I.¹, **Matyashov A.I.**², Yurkin I.M.²

¹ *Institute for Information Recording, NAS of Ukraine,
 Uzhgorod, Ukraine, e-mail: center.uzh@gmail.com*

² *Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine*

The ordered arrays and arrays of randomly distributed noble metal nanoparticles (NPs) are widely used to enhance various physical phenomena (surface enhanced Raman scattering (SERS), amplification of photoinduced mass transport of matter in chalcogenide films, nanostructuring of their surfaces), as such arrays can lead to an increase in the electric field by several orders of magnitude due to excitation of surface plasmon resonance (SPR). This paper is devoted to the development of rapid methods for the formation of arrays of randomly distributed gold and silver nanoparticles, the study of their morphology and optical characteristics.

Techniques and equipment for rapid (30-60 s) formation in vacuum (in the process of silver deposition) and in air of arrays of randomly distributed Au and Ag nanoparticles with specified morphology and optical characteristics have been developed. Halogen lamps with a power of 100 and 250 W with mirror-lens capacitors are used as heaters in the devices. At condensing films and forming Au and Ag NPs arrays, the control of dynamic changes in their transmittance spectra was monitored using the Ocean Optics spectrophotometer. The use of a spectrophotometer in the process heat treatment of Au and Ag films in air and the deposition of silver in vacuum on heated glass substrates allows to control changes in the maximum of the SPR band (λ_{SPR}) during the formation of NPs arrays and to stop the process when they reach the preset size.

By the method of rapid radiation heating (at a speed of 20-25 K/s) of Au and Ag films with a thickness of 4-35 nm to temperatures of 573-693 K in air and in the process of vacuum deposition of silver on heated (up to 700 K at a heating rate of 10 K/s) glass substrates formed Au and Ag NPs arrays with nanoparticle sizes from several tens to hundreds of nanometers, the position λ_{SPR} of which is in the range of 520-597 nm for Au NPs and 424-509 nm for Ag NPs. It is established that the average size of nanoparticles depends on the thickness of gold and silver films and the annealing temperature. The results testify that glass substrates with arrays of randomly distributed gold NPs can be used as effective SERS-substrates for the investigation of Raman spectra of nanosized (50-100 nm) chalcogenide films.

Методика розрахунку складу екзотермічних шихт

Жигуц Ю.Ю., Павлюк М.М.

Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000

e-mail: yuzhiguts@univ.uzhgorod.ua

Вступ. Для забезпечення необхідного температурного градієнту при твердінні виливків застосовують: 1) створення теплоізоляційного шару, 2) періодичне доливання металу у додаток, 3) електрошлаковий обігрів додатків, 4) використання для живлення виливків, металотермічних ливарних додатків високого температурного градієнту [1]. Останній метод є універсальним і може використовуватися практично для любого типу виробництва та серійності при отриманні литва [2].

Загальні проблеми. Метою роботи було розробка методики розрахунку адіабатичної температури сильноекзотермічних реакцій для подальшого компонування на їх основі металотермічної шихти. Цілком зрозуміло, що для виявлення реальної температури горіння суміші скомпонованої на базі саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС) або комбінованих процесів (СВС+металотермія), потрібно врахувати масу і розміри шихти та зливка, систему тепловідводу, дисперсність інгредієнтів шихти, час горіння шихти, схему проходження фронту горіння, час твердіння зливка та ін. Але для встановлення можливого переліку реакцій на основі яких можна синтезувати литий сплав, необхідно врахувати, що вилівок отримується тільки тоді, якщо виникає розділення сплаву і шлаку, тобто при температурі реагування компонентів, яка перевищує температуру плавлення шлаку.

Методика термодіагностичних розрахунків. Після встановлення складу шихти за стехіометричними коефіцієнтами хімічної реакції та корекції її коефіцієнтами засвоєння компонентів шихти проводився розрахунок адіабатичної температури горіння металотермічної реакції. При проведенні розрахунків по встановленню адіабатичної температури горіння шихти за існуючими методиками не враховувалася сублімація алюмінію, що дає похибку встановлення T_a та Q_p . Однак не зважаючи на це, температури реагування суміші повинні бути із врахуванням тепловідводу достатні для плавлення складових реакції і її продуктів ($T_{пл(FeO)}=1640K$; $T_{пл(Fe_3O_4)}=1810K$; $T_{пл(Fe)}=1800K$; $T_{пл(Al)}=830K$; $T_{пл(Al_2O_3)}=2320K$).

Основний критерій отримання злиwkів – T_a повинен для всіх реакцій бути вище $T_{пл}$ продуктів реакції. Розрахунок T_a зрозуміло не враховує тепловтрати у процесі горіння, а також повноту перетворення реагентів у продукти реакції. Враховуючи умову розрахунку, що все тепло витрачається на нагрів шихти, тобто ентальпії вихідних продуктів і кінцевих однакові, знаходимо:

$$\sum_{i=1}^k (H(T_a) - H(T_o)) = Q, \quad (1)$$

де T_a – адіабатична температура горіння; T_o – початкова температура; Q – тепловий ефект реакції; k – кількість продуктів реакції.

У складніших рівняннях при утворенні більше ніж трьох продуктів реакції T_a встановлюється:

$$T_a = \frac{Q - \sum H_i(T_{nli}) - \sum Li + \sum C_{ip} \cdot T_{nli}}{\sum C_{pидк}}, \quad (2)$$

де C_i та L_i – теплоємність і теплоти плавлення продуктів реакції відповідно; γ – частка рідкої фази у продукті горіння;

Зрозуміло, що, з причин відсутності повної таблиці даних залежностей C від T при високих температурах, проводилася екстраполяція значень у відповідності із запропонованими висновками [2]:

$$C_{тв(Тпл)} = 7n \cdot k \text{ (Дж/моль} \cdot \text{град)}, \quad (3)$$

де k – перехідний коефіцієнт від кал до Дж; $C_{тв(Тпл)}$ – теплоємність продукту при температурі плавлення; n – число атомів у молекулі утвореного продукту.

При спрощеній схемі розрахунку T_a визначалося без врахування точних значень теплоємностей, а тепловий ефект встановлювався при середній температурі (наприклад, 2500 К). Зміною ж теплового ефекту, коли продукти реакції знаходяться у рідкому стані, можна знехтувати. Помилку, пов'язану із екстраполяцією, оцінюють в декілька сотень градусів.

$$T_a = T_{nl} + \frac{Q - L - \Delta H(T_{nl})}{C_{pидк}} \quad (4)$$

Ця методика стає складнішою в розрахунковому плані при утворенні декількох продуктів горіння.

Висновки. 1. Розроблено методику для встановлення адіабатичної температури СВС та металотермічних реакцій при введенні системи екстраполяції теплоємностей інгредієнтів. 2. Встановлено тепловий ефект при реагуванні компонентів суміші. 3. Використання цієї методики дає змогу компонувати шихту для синтезу литих сплавів металотермією та СВС.

1. Новые методы получения высокотемпературных материалов основанные на горении/А.Г.Мержанов, И.П.Боровинская, В.И.Юхвид и др. // Научные основы материаловедения. – М.: Наука, 1981. – С. 193–206.
2. Жигуц Ю.Ю., Лазар В.Ф. Технології отримання та особливості сплавів синтезованих комбінованими процесами. – Ужгород: Видавництво «Інватор», 2014. – 388 с.
3. Zhiguts Yu., Kozar O. New combined technologies of synthesis materials. – Advanced chemical technologies and materials for industry and the environment: Conference Proceedings. International Scientific and Technical Conference, 22-23 October 2020, Khmelnytskyi (Ukraine). – Khmelnytskyi National University, 2020. – P. 40-43.

Високовольфраміві карбідосталі синтезовані свс і металотермією

Жигуц Ю.Ю., Легета Я.П., Бугір М.С.

Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000

e-mail: yuzhiguts@univ.uzhgorod.ua

Вступ. Суть комбінованих процесів, які складаються з саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС) і металотермії, зводиться до ініціювання екзотермічної реакції у порошковій суміші хімічних елементів. Фронт горіння самовільно переміщується з визначеною лінійною швидкістю [1,2]. Сама ж реакція синтезу створює надзвичайно високу температуру.

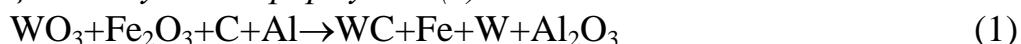
Поставлена проблема. Метою роботи було встановлення можливості отримувати якісні найновітніші інструментальні матеріали (карбідосталі) металотермічними і СВС процесами, а також виявлення впливу технології їх отримання на структуру, хімічний склад, механічні і технологічні властивості синтезованих сплавів. З технологічної точки зору цей процес можна розбити на такі етапи: ініціювання реакції горіння, фазорозділення, кристалізація і охолодження продуктів реакції. Дослідженню піддавалися тільки ті процеси, що протікають у стаціонарному режимі, тобто тоді, коли температура горіння (T_r) більше температури плавлення шлаку ($T_{ш}$) [2].

Матеріали і методика проведення експерименту. Для визначення маси зливка і виходу сплаву з шихти на першому етапі дослідження були проведені мікроплавки при масі шихти 100–150 г у металевому тиглі діаметром 40 мм з різним процентним співвідношенням компонентів у суміші. Ініціювання процесу горіння проводилося спеціальним титановим запалом виготовленим з порошку титанового хімічного ПХ-2 ТУ 48-10-78-83.

При виконанні роботи були використані матеріали: сажа ацетиленова (технічний вуглець ТУ 14-7-24-80), порошок алюмінієвий ПА-3–ПА-4 ГОСТ6058-73 та ін. Порошкова шихта просувувалася, перемішувалася, ущільнювалася і після цього розміщувалася у металотермічному тиглі.

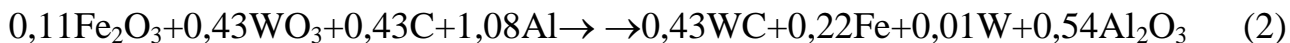
Експериментальні дослідження. На структуру сплаву впливають не тільки маса шихти, відношення питомих мас, але і взаємна розчинність компонентів реакції. При стабільному процесі синтезу даною технологією можна отримувати сплави з: щільністю 0–1,5%; твердістю 86–93 НРА; міцністю на згин 900–1150 МПа; модулем зсуву 158000–171000 МПа; модулем Юнга 373000–406000 МПа; коефіцієнтом Пуассона 0,14–0,16.

Схема реакції записується формулою (1):



При атомній масі для $W=183,85$; $O=15,999$; $Fe=55,847$; $C=12,011$; $Al=26,98$; визначаємо ат. масу реагуючих компонентів у правій частині формули і їх співвідношення у сплаві, встановлюємо кількість заліза у зв'язці.

Встановимо стехіометричні коефіцієнти у формулі реакції, яка запишеться у вигляді (2):



На другому етапі за видозміненою методикою [2] встановлювалась адіабатична температура реакції, яка становила понад 4000°K.

Третій етап полягав у корекції складу шихти за рахунок введення відповідних феродомішок (феромарганцю, ферохрому та ін.), які доводять хімічний склад сплаву до аналога стандартному, при цьому враховувалися коефіцієнти активності складових компонентів реакції.

При синтезі литих твердих сплавів мікротвердість карбідів змінювалась у межах 24000–26000 МПа. Твердість синтезованої карбідосталі не нижче вольфрамокобальтового її аналога при збереженні малої пористості і відсутності вільного вуглецю (рис. 1). В той же час у хімічному складі литих карбідосталей спостерігається залишковий алюміній ~0,1%.

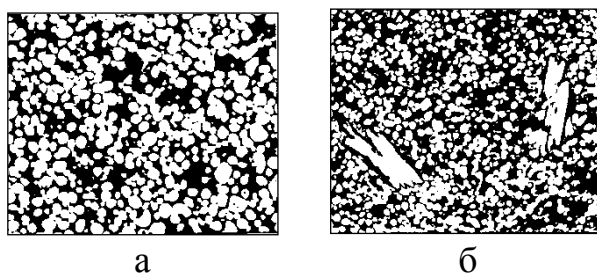


Рис. 1. Мікроструктура карбідосталі В(Р18)15л, х250

Таблиця 1

Склад шихти для отримання литих карбідосталей

Тип карбідосталі	Склад шихти, мас. %			
	Fe ₂ O ₃	WO ₃	C	Al
В(Р18)15л	11,51	65,85	3,41	19,23

Аналіз хімічного складу у зливках дозволив виявити занижений вміст вуглецю, що пов'язано із частковим виносом його з шихти при горінні (див. табл. 2).

Таблиця 2

Особливості хімічного складу і твердість синтезованих сплавів

Тип сплаву	Вміст елементів, мас. %					Твердість, НV
	C	W	Co	Al	Fe	
Карбідосталь В(Р18)15л	4,2	41,6	–	0,22	Решта	1100 (1250*)

*Після гартування з 1280°С і потрійного відпуску при 570°С.

1. Новые методы получения высокотемпературных материалов основанные на горении / А.Г.Мержанов, И.П. Боровинская, В.И. Юхвид и др. // Научные основы материаловедения.–М.: Наука, –1981.–С. 193–206.
2. Zhigys Yu., Kozar O. New combined technologies of synthesis materials / Advanced technologies in education, industry and the environment. Monograph: edited by Olga Paraska, Norbert Radek, Oleg Synyuk. – 2020. – P. 33-46.

Combined technology of synthesis materials with special properties

Zhiguts Yu., Lazar V., **Kupec F.**

*Department of Machinery, Uzhhorod National University,
People's area 3, Uzhhorod, 88000, Ukraine*

The lazer surface hardening (LSH) of metals was discovered in 1965. Nowadays in the whole world hundreds of patents have been awarded to branch inventions including those dealing with combination of LSH with SHS (self-propagating high-temperature synthesis) [1-7]. In the given investigation the mixture of powders Ti (68%), carbon in black state (18%) and Fe (14% by mass). The mixture was damped by solution of 2 % latex in benzine, then it was put on the surface of stalls of mark 10 and 20 and was dried in an open air, forming the layer 80, 200 or 500 mkm thick. Those layers were burnt by CO₂ lazer of continuous action with longitudinal pumping of “Cardamon” type 850W of power under tightness of power 15-20W·m⁻², the speed of scanning was being changed in the limit of 10-20 mm·c⁻¹. After the experiment was made macro- and microhardness in alloy layer, in the zone of thermal influence and in the base metal were being measured [8-11].

Typical microstructure of metal consists of ~50% particles TiC and ~50% (by volume) metallic link – instrumental carbon steel of type 48. The investigations made proved that the microhardness of carbides TiC is almost 10 times higher than the hardness of steel and reaches HV1400 (14000 MPa). The substitution of a part of iron in the SHS-mixture by ferrochrome increases greatly corrosion resistance of carbidosteel and decreases its oxidizing wear in the process of its exploitation. The substitution of carbon in SHS-mixtures by the powder is also long-range.

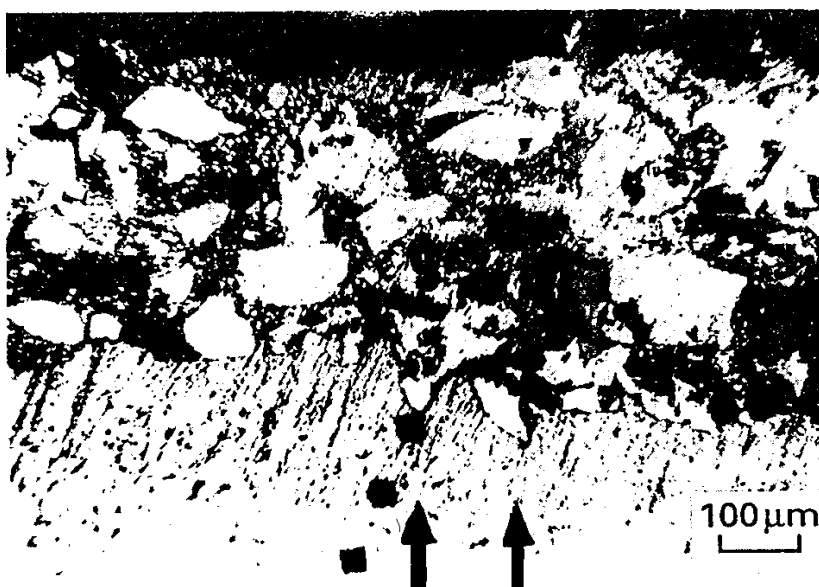


Fig. 1. Microstructure of the reinforced layer with semi-molten TiC particles

Combination of LSH and SHS in one operation allows to solve the whole complex of technical problems connected with producing of materials with high

hardness like carbidosteels and hard alloys on metal surface: 1) evolution of inner chemical heat in SHS-mixtures allows to decrease the power of lazer radiation; 2) new complex technological process allows to build up wearied surfaces of parts of machines and devices to the high of 0,5 mm; 3) lazer ray as a source of heat may be substituted by electronic ray or by another carrier of energy.

1. Новые методы получения высокотемпературных материалов основанные на горении / А.Г.Мержанов, И.П. Боровинская, В.И. Юхвид и др. // Научные основы материаловедения.–М.: Наука, –1981.–С. 193–206.
2. Жигуц Ю.Ю. Синтез литых твердых сплавов // Литейное производство, М.: – 1991, – № 11, – С. 5–6.
3. Жигуц Ю.Ю. Структура і властивості синтезованих твердих сплавів// Фізико-хімічна механіка матеріалів, – Львів, –2003, –№1, – С. 109–110.
4. Zhigyts Yu. Yu. Thermit smelting of copper alloys// Acta Metallurgica Slovaca. Special issue, –1999, – №2, – P.418–421.
5. Жигуц Ю.Ю. Патент №2001106813. Екзотермічна суміш для живлення виливків з високолегованих сталей // Бюл. №9, 2002.
6. Жигуц Ю.Ю. Патент №2001129089. Металотермічний реактор// Бюл. №1, – 2003.
7. Жигуц Ю.Ю., Скиба Ю.Ю. Патент №2001106677. Екзотермічна суміш для термітних ливарних додатків // Бюл. №11, –2002.
8. Жуков А.А., Жигуц Ю.Ю., Шилина Е.П., Мажумдар Дж. Датта. Обработка материалов ЛПЗ и СВС// Изв. ВУЗов. Черная металлургия, – М.: –1998, – №5, – С.60–63.
9. Жигуц Ю.Ю., Лазар В.Ф., Хо'мяк Б.Я. Нові технології дифузійного насичення титаном поверхонь сталей / Міжнародний науковий журнал «Освіта і наука» – Мукачєво-Ченстохова: РВВ МДУ; Академія ім. Я. Длугоша, 2020. – Вип. 2(29). С. 11 - 14.
10. Zhigyts Yu., Kozar O. New combined technologies of synthesis materials / Advanced technologies in education, industry and the environment. Monograph: edited by Olga Paraska, Norbert Radek, Oleg Synyuk. – 2020. – P. 33-46.
11. Zhigyts Yu. Integrated diffusion saturation of thermite steel surface by polymers / Clusters and nanostructured materials (CNM-6'2020), 05-09 october 2020.: materials conf. – Uzhorod: Ukraine, 2020. – С. 162-164.

Influence of Si⁴⁺, Mg²⁺ additives on the structure and properties of YAG transparent ceramics

Vorona I., Yavetskiy R., Parkhomenko S., Doroshenko A., Kryzhanovska O., Safronova N.

Institute for single crystals NAS of Ukraine, Kharkiv, Nauky ave. 60, 61072

Advanced ceramic technology of solid-state sintering allows to fabricate transparent ceramics based on Y₃Al₅O₁₂ (YAG) with optical quality high enough for laser applications when doping by rare-earth ions like Nd³⁺ or Yb³⁺ [1]. To achieve the required pore-free microstructure of ceramics, heterovalent sintering additives like Si⁴⁺ are usually used for intensification of diffusion mobility by formation of charge-compensating cationic vacancies [2]. However, Si⁴⁺ additive also provides increasing the crystalline grain's sizes, which may slow down pores vaporization and have negative effect on the optical properties of ceramics. Divalent additives like Mg²⁺ can inhibit grain grow processes, providing control of grain sizes in ceramics [3]. Thus, using the complex sintering additive Si⁴⁺+Mg²⁺ is promising to control microstructure and, consequently, properties of transparent YAG-based ceramics. In the other hand, point defects in YAG lattice, formed by substitution of cationic positions by heterovalent ions [4], can influence on the optical and luminescent properties of fabricated ceramics.

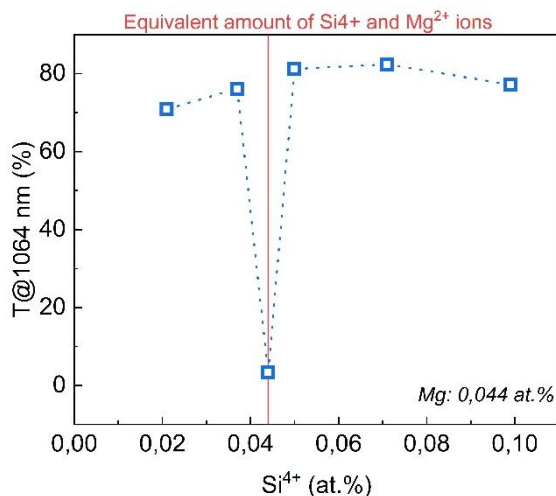


Fig. 1 – Optical transmittance of YAG:Si⁴⁺,Mg²⁺ ceramics samples with different concentration of Si⁴⁺ ions.

Current work is devoted to study of mutual influence of Si⁴⁺ and Mg²⁺ sintering additives on microstructure and optical properties of YAG ceramics. Microstructure, lattice parameters and optical properties of YAG:Si,Mg ceramics with different concentrations of silica and magnesium was investigated. It was found that that the optical quality of ceramics rapidly drops when atomic concentrations of Si⁴⁺ and Mg²⁺ become equal. In the other hand, ceramics shows rapid increase of quality and achieve decent (at least) transparency when both C_{Si} or C_{Mg} exceed it's counterpart value for 10% or more (Fig.1). Analysis of polycrystalline morphology of studied YAG:Si,Mg ceramics shows that compound with C_{Si}/C_{Mg}=1 has the

smallest grains of all range. Small Mg excess leads to the rapid increase of grain size, which then decreases with C_{Si}/C_{Mg} decreasing. In its turn, increasing of C_{Si}/C_{Mg} leads to increasing of grain size, which qualitative correspond to known studies of YAG:Si ceramics.

Due to obtained results it can be concluded that C_{Si}/C_{Mg}>1 looks like a preferred direction for transparent ceramics synthesis due to effective pore elimination and more uniform microstructure, more intense grain grown inhibition in the case of

$C_{Si}/C_{Mg} < 1$ should be considered as an important tool for scaling obtained ceramics size when large grains become an issue due to insufficient boundary diffusion speed for the elimination of pores from inner volume. Additionally, it was found that presence of silica additive increases magnesium solubility in YAG ceramics – at list twice with 0.044 at.% Si^{4+} in this certain case.

1. A. Ikesue, T. Kinoshita, “Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers” J. Am. Ceram. Soc. vol. 78(4) pp. 1033-1040, 1995.
2. A. Maître, et. al, “Effect of Silica on the Reactive Sintering of Polycrystalline Nd:YAG Ceramics” J. Am. Ceram. Soc. vol. 91(2), pp. 406–413, 2008.
3. Y. Li, et. al. “Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics with TEOS, MgO and compound additives as sintering aids”, Journal of Alloys and Compounds vol. 502, pp. 225–230, 2010.
4. Maija M Kuklja, “Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: Atomistic study” J. Phys.: Condens. Matter vol. 12, pp. 2953–2967, 2000.

Вплив органічних модифікаторів росту на патогенез кристалів кальцію оксалату моногідрату

Таранець Ю.В., Притула І.М., Безкровна О.М.

Інститут монокристалів НАН України, проспект Науки 60, 61072, Харків, Україна.

Вивчення процесів кристалізації з прототипів фізіологічних рідин є актуальним напрямком досліджень в галузі фізичного матеріалознавства, оскільки проблема патогенного каменеутворення в організмі людини носить глобальний характер. Основним компонентом патогенних органомінеральних агрегатів, що формуються в організмі є кальцій оксалат моногідрат ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, calcium oxalate monohydrate, COM), доля якого складає $\approx 80\%$ [1, 2].

В біологічних системах кристалізація регулюється молекулами-модифікаторами, які здатні контролювати ріст кристалів. На процес зародження кристалів COM і їх подальший ріст значний вплив надають неорганічні (магній, фосфор, залізо) та органічні домішки [3-5]. Органічні домішки, зокрема амінокислоти і вітаміни, відіграють важливу роль у процесах кристалізації COM. Відомо, що деякі амінокислоти (глутамінова кислота, лізин, гліцин) чинять інгібуючу дію, а пролін, валін, серін – промотуючу. Вплив L-аспарагінової кислоти (L-Asp), L-аргініну (L-Arg) та L-треоніну (L-Thr) на кристалізацію COM не визначено, або дані щодо їх впливу суперечливі; вони містяться в фізіологічному розчині і були виявлені у складі ниркових каменів, крім того, в досліджуваній модельній системі COM вони мають різний зарядовий стан і, відповідно, різні особливості взаємодії з кристалами COM. Тим часом, незважаючи на очевидну необхідність вітамінів в організмі людини, їх роль у процесах нуклеації і росту COM до теперішнього часу не визначена. Відповідно до клінічних випробувань, відомо лише, що вітаміни А, Е і С здатні збільшувати екскрецію оксалату у фізіологічній рідині і підвищувати ризик кристалізації COM. У зв'язку з цим, важливо вивчити процеси нуклеації COM в присутності амінокислот (L-Asp, L-Arg, L-Thr) і вітамінів групи В (B_1 , B_6 , B_{12}). Таким чином, встановлення *in vitro* впливу молекул-модифікаторів росту на кристалізацію COM є актуальною задачею, яка спрямована на пошук нових домішок, здатних пригнічувати ріст патогенних кристалів COM.

Метою дослідження було вивчення кінетики зародження оксалату кальцію моногідрату, дослідження впливу молекул-модифікаторів росту на закономірності кристалізації, морфологію і розмір кристалів COM та пошук нових домішок, які здатні пригнічувати ріст кристалів COM. Кристали COM отримували методом спонтанної кристалізації в модельній системі, близькій до фізіологічних умов [6,7]; співвідношення молярних концентрацій каменеутворюючих компонентів реакції $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ дорівнювало 20:1, пересичення розчинів (s) варіювали в діапазоні 4,6-14,0. Модельна система формувалась на основі складу: хлорид кальцію, оксалат калію, хлорид калію, ацетатний буферний розчин, дистильована вода, органічні домішки

(амінокислоти L-Asp, L-Arg, L-Thr і вітаміни B₁, B₆, B₁₂). Кинетику кристалізації модельних розчинів чистих СОМ та в присутності домішок визначали турбідиметричним методом шляхом вимірювання мутності розчинів. Для дослідження структури, морфології та розмірів кристалів СОМ використовували ІЧ-спектроскопію, РФА, та скануючу електронну мікроскопію.

В результаті проведених досліджень було встановлено вплив молекул-модифікаторів росту (амінокислот L-Asp, L-Arg, L-Thr і вітамінів B₁, B₆, B₁₂) на процеси нуклеації, морфологію і розмір кристалів СОМ. Показано, що присутність у модельному розчині СОМ амінокислот L-Asp і L-Arg з концентраціями 20 ммоль/л призводить до утворення одиночних кристалів СОМ розміром 4-5 мкм, а наявність вітаміну B₆ (у концентрації 50 ммоль/л) – до утворення кристалів розміром 2 мкм (у порівнянні, без домішок формуються дендритні кристали СОМ розміром 10 мкм), що обумовлено адсорбцією органічних молекул за рахунок утворення водневих зв'язків з гранню {121} СОМ та електростатичною взаємодією між зарядженими молекулами домішок та атомами кальцію і оксалату, що виходять на поверхню граней {100} і {010} кристала СОМ (рис. 1).

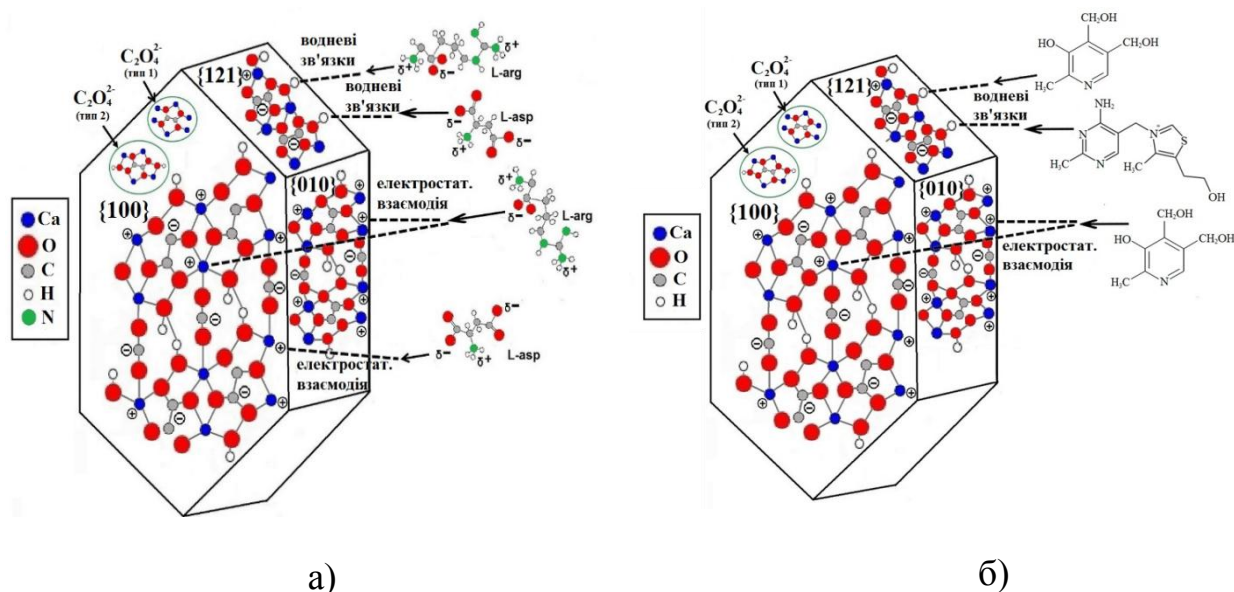


Рис. 1. Адсорбція молекул амінокислот (а) та вітамінів (б) на гранях кристала СОМ.

Визначено, що ступінь інгібування кристалізації СОМ при додаванні L-Arg і L-Asp збільшується пропорційно концентрації амінокислот в розчині та досягає 86% і 90%, відповідно, при їх концентрації 20 ммоль/л, а час індукції збільшується більш ніж в 6 разів, в порівнянні з чистим СОМ. Знайдено діапазон концентрацій амінокислоти L-Thr (2-20 ммоль/л), при якому вона є промоутером кристалізації СОМ, що пов'язано зі збільшенням кількості зародків кристалізації у модельній системі і зменшенням часу індукції СОМ у 2 рази. Виявлено інгібуючий вплив вітамінів B₁, B₆, B₁₂ на процеси кристалізації і розмір кристалів СОМ: ступінь інгібування росту кристалів при 40-50 ммоль/л B₁ і B₆ становить понад 95%, що практично повністю інгібує ріст СОМ.

Встановлено, що присутність у модельній системі СОМ ($[Ca^{2+}]/[C_2O_4^{2-}] = 20:1$, $s=4,6-14,0$) вітамінів B_1 і B_6 з концентраціями 20-50 ммоль/л та вітаміну B_{12} з концентраціями 40-100 мкмоль/л зменшує поверхневу енергію кристалів СОМ, при цьому відбувається перехід від гетерогенного зародження ($s=4,6-8,0$) до гомогенного ($s=8,0-14,0$).

1. F. L. Coe, A. Evan, and E. Worcester, *J. Clin. Invest.* 115, 2598 (2005).
2. J. He, R. Lin, H. Long, Y. Liang, and Y. Chen, *J. Colloid Interface Sci.* 454, 144 (2015).
3. L. Tunik, L. Addadi, N. Garti, and H. Furedi-Milhofer, *J. Cryst. Growth*, 167, 748 (1996).
4. P. Bhadja, J. Lunagariya, and J.-M. Ouyang, *Journal of Functional Foods*, 27, 685 (2016).
5. Sh. Guo, M.D. Ward, and J.A. Wesson, *Langmuir*, 18, 4284 (2002).
6. J. P. Kavanagh, L. Jones, and P. N. Rao, *Urol. Res.* 27, 231 (1999).
7. Y. Ogawa, T. Miyazato, and T. Hatano, *J. Surg.* 24, 1154 (2000).

Influence of asymmetric donors on molecular structure-property relationships of the compound containing 4,6-bis(4-chlorophenyl)-2-phenylpyrimidine as acceptor

Starykov H.^a, Simokaitiene J.^a, Grazulevicius J. V.^a

^a Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, Barsausko 39, LT- 51423 Kaunas, Lithuania
e-mail: hr.starykov@gmail.com

Although abundant purely organic thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters have been reported, it is still great challenge to construct highly efficient emitters.^[1,2]

Diphenylamine, tertbutylcarbazole, carbazole, 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine, tertbutylacridine and phenothiazine are using as electron-donating moieties for this aim.

In our work Phenothiazine and 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine were used as electron donors.

Phenothiazine has recently been introduced to design TADF materials.^[3] Adachi *et al.* first reported a TADF molecule, PTZ-TRZ, in which the phenothiazine group worked as the electron donor.^[4]

Acridine moieties based on the triarylboron-contained emitters achieved maximum external quantum efficiencies of 12.8% and 17.3%, respectively.^[5]

The designed compounds containing 4,6-bis(4-chlorophenyl)-2-phenylpyrimidine as acceptor and fragments of 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine(HS-5) and phenothiazine(HS-3) as electron-donating moieties were synthesized by Buchwald-Hartwig cross-coupling and by nucleophilic substitution. The structures of the synthesized compounds were confirmed by NMR, IR and mass spectroscopies.

Influence of different donors on molecular structure-property relationships of the compounds was studied by synthesis of compound with asymmetric donors(HS-8).

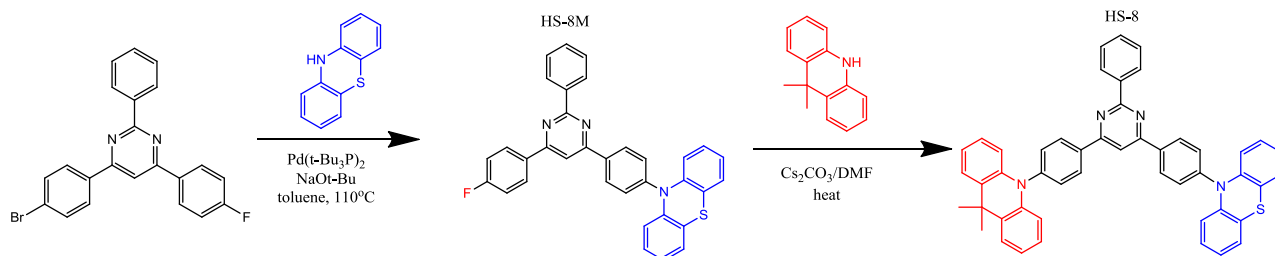


Fig. 1. Scheme of synthesis of asymmetric derivative HS-8

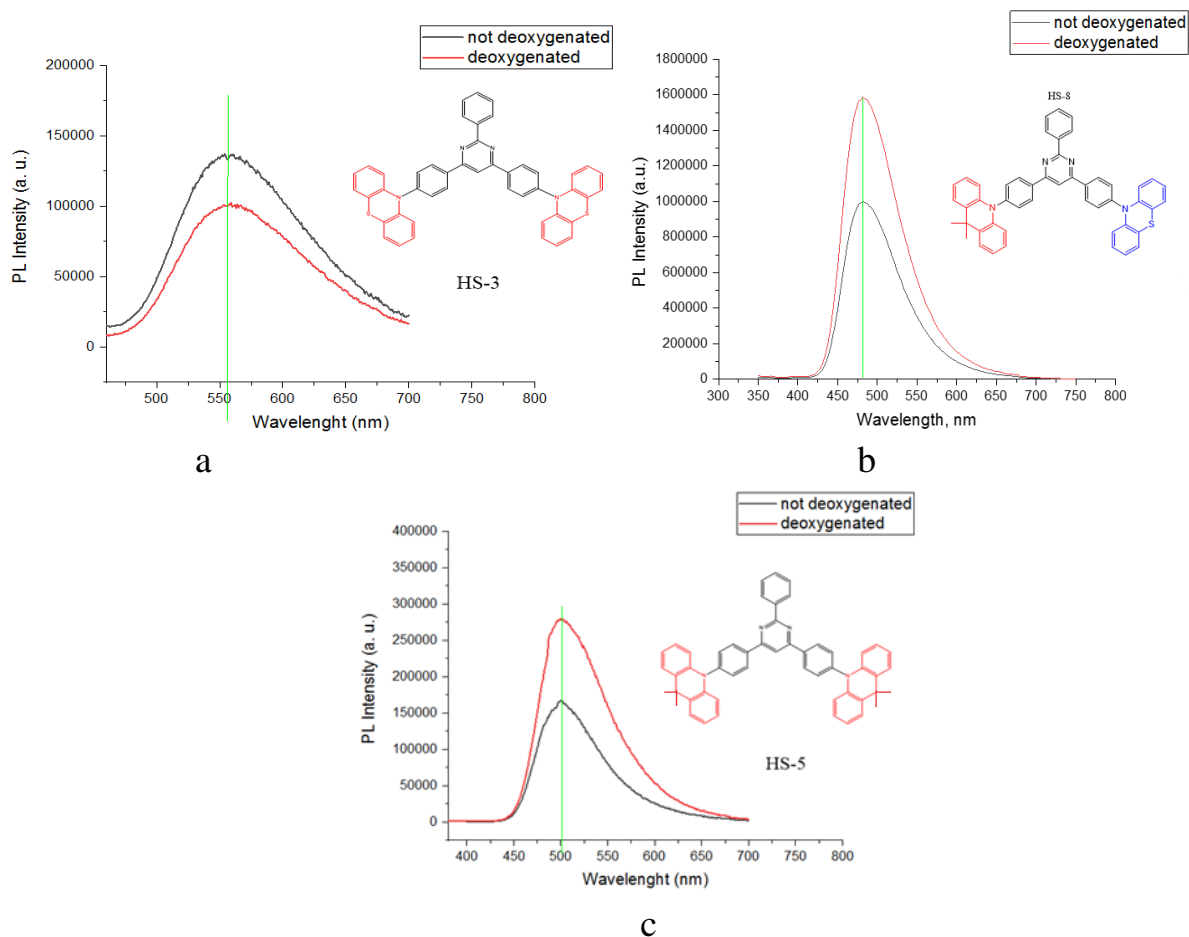


Fig. 2. PL spectras of not deoxygenated and deoxygenated toluene solution of HS-3(a), HS-5(b) and HS-8(c)

Table 1.
Quantum yield and decay time of the synthesized compounds.

	Quantum yields, %		Decay Time, ns	
		toluene solution		
HS-3	5.62		2.79	74.13%
			4.20	25.87%
HS-5	37.85		25.97	70%
			555.53	30%
HS-8	32.56		3.19	46.68%
			15.14	53.32%

HS-3 and HS-5 achieved a maximum quantum yield of 5.62% and 37.85%, respectively. PL spectra of HS-8 shows a hypsochromic shift and decreasing of difference in intensity are caused by acridine donor. The difference between not deoxygenated and deoxygenated toluene solutions of compounds confirms TADF.

In general, this systematic study of the relationship between chemical structure and photophysical properties provided a strategy to design highly efficient TADF molecules.

1. M.Y. Wong, S. Krotkus, G. Copley, W. Li, C. Murawski, D. Hall, *et al.* ACS Appl Mater Interfaces, 10 (39) (2018), pp. 33360-33372
2. Q. Zhang, J. Li, K. Shizu, S. Huang, S. Hirata, H. Miyazaki, *et al.* J Am Chem Soc, 134 (36) (2012), pp. 14706-14709
3. L. Yu, Z. Wu, G. Xie, C. Zhong, Z. Zhu, D. Ma and C. Yang. *Chem. Commun.*, 2018, 54, 1379 —1382
4. H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani and C. Adachi. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 15985 —15994
5. Qiaodeng Chen, Yepeng Xiang, Xiaojun Yin, *et al.* Dyes and Pigments, Volume 188, 2021, 109157

Variation of the nc composition and stoichiometry in colloidal $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals

Mazur N.¹, Dzhagan V.¹, Havryliuk Ye.^{1,2}, Kapush O.¹, Yukhymchuk V.¹, Selyshchev O.², Raievska O.², Zahn D. R.T.²

¹V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Chemnitz University of Technology, Chemnitz, Germany

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) is one of the promising materials for absorber layers of new-generation thin film solar cells. They have gained increasing attention due to their suitable absorption spectrum, near ideal for photovoltaics bandgap ($\sim 1.5\text{eV}$ for bulk material), high absorption coefficient ($10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$), and nontoxic low-cost earth-abundant components. Also since this material is a direct bandgap semiconductor, it allows the reduction of absorber layer thickness by at least a factor of 100, compared to today's Si ones.

However, progress with improving cell efficiency has stopped at a value of about 13% since it has not been possible to further increase the open-circuit voltage. The latter problem is generally believed to originate from band tails caused by Cu_{Zn} antisite defects. Partial (or full) substitution of Cu for Ag is supposed to be a promising approach to reducing the antisite defect density and thus the band tailing. The formation energy of the Ag_{Zn} antisite defects is much larger than that of the Cu_{Zn} defect, because of the larger ionic radius of Ag^+ in comparison with Cu^+ or Zn^{2+} .

It should be noted that embedding a high Ag concentration into the (intrinsically p-type) CZTS alters the conductivity to n-type. Besides, for $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ (AZTS), the stannite structure seems to be more favorable than the kesterite one that is more common for CZTS. Unlike CZTS, AZTS NCs can be fluorescent. Therefore, despite all presumable similarities between CZTS and AZTS, the Cu-for-Ag substitution brings both new opportunities and challenges.

Through a systematic variation of the nominal composition and quantification of the constituent elements in CAZTS and AZTS NCs by X-ray photoemission spectroscopy (XPS), we identified the vibrational Raman and IR fingerprints of both the main AZTS phase and secondary phases of Ag-Zn-S and Ag-Sn-S compounds [1, 2]. The formation of the secondary phases of Ag-S and Ag-Zn-S cannot be avoided entirely for this type of synthesis.

1. V. Dzhagan, O. Kapush, S. Budzulyak, N. Mazur, Ye. Havryliuk, A. Litvinchuk, S. Kondratenko, V. Yukhymchuk, M. Valakh. Colloidal $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Based and Ag-Doped Nanocrystals: Synthesis and Raman Spectroscopy Study, *Physics and chemistry of solid state*, V.22, No.2, 2021, pp. 260 - 268
2. V. Dzhagan, O. Selyshchev, Ye. Havryliuk, N. Mazur, O. Raievska, O. Stroyuk, S. Kondratenko, A. Litvinchuk, M. Valakh, D. R. T. Zahn. Raman and X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of Aqueous Thiol-Capped Ag-Zn-Sn-S Nanocrystals, *Materials*, 14, 2021, p. 3593.

Фазово-структурні трансформації шаруватих структур VO_x

Кладько В.П., Мельник В.П., Любченко О. І., Романюк Б.М., Гудименко О.Й., Сабов Т.М., Дубіковський О.В., Максименко З.В., Косуля О.В., Єфремов О.О., Кульбачинський О.А.

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ

Діоксид ванадію широко використовується в якості термохромних покриттів, а також як функціональний шар в неохолоджуваних мікроболометрах. Проблемою синтезу термохромних плівок на основі діоксиду ванадію є наявність низки фаз в системі V – O (VO, V₂O₃, V₂O₅ та магнелі V_nO_{2n-1} та V_nO_{2n+1}, де n>2). Ці фази можуть одночасно утворюватися а у процесі осадження та відпалу, що суттєво ускладнює отримання плівок VO₂ [1].

Одним з основних методів осадження плівок VO_x є магнетронне розпилення мішеней V, V₂O₃ VO₂ та на підкладку нагріту до 400-500 °С. Недоліком даного методу є необхідність високопрецизійного контролю параметрів осадження плівок, а також одночасне формування низки фаз оксиду ванадію. В роботах [2, 3] продемонстровано можливість поліпшення термохромних властивостей плівок VO₂ при їх двостадійному формуванні: напиленні при температурі підкладки 200 °С і подальшим термічними відпалом.

В даній роботі досліджувалися плівки VO₂ осаджені на кремнієві підкладки, отримані методом магнетронним розпилення. Осадження проводилось в декілька етапів на установці ВУП-5М шляхом розпилення мішені діоксиду ванадію в аргоновій плазмі. Температура підкладки складала 230±15°С. Відпал зразків проводився в атмосфері аргону протягом 0,5 години при температурі 350С. Інші індивідуальні технологічні параметри плівок приведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Технологічні параметри нанесення плівок.

Зразок	Час напилення, хв	Товщина плівки, мкм СЕМ	Відпа л
1	10	136	
2 (1)		135	+
3 (2)	15	370	
4 (3)		361	+
5 (4)	15	576	
6 (5)		570	+

На досліджуваних зразках проводили вимірювання питомого опору в діапазоні температур від 20 до 105 °С. Структурні властивості зразків аналізувались методами рентгенівської дифракції, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ). Товщину плівок визначали за допомогою профілометра. Нанорельєф поверхонь відпалених плівок діоксиду ванадію досліджувався методом атомно-силової мікроскопії (АСМ).

На рис. 1 приведені дифрактограми зразків №1-№6. З рисунка видно, що для зразка №1 на спектрах присутнє тільки аморфне гало в області 28 градусів, яке свідчить про аморфний стан даної структури. У зразку №2, відпаленому при температурі 350С та №3 після повторного напилення шару оксиду ванадію, домінуючою кристалічною фазою є V_4O_9 кількість якої складає 97% та моноклінна фаза VO_2 – 3% (рис. 1, криві 2,3). Вміст кристалічних фаз визначався методом корундових чисел.

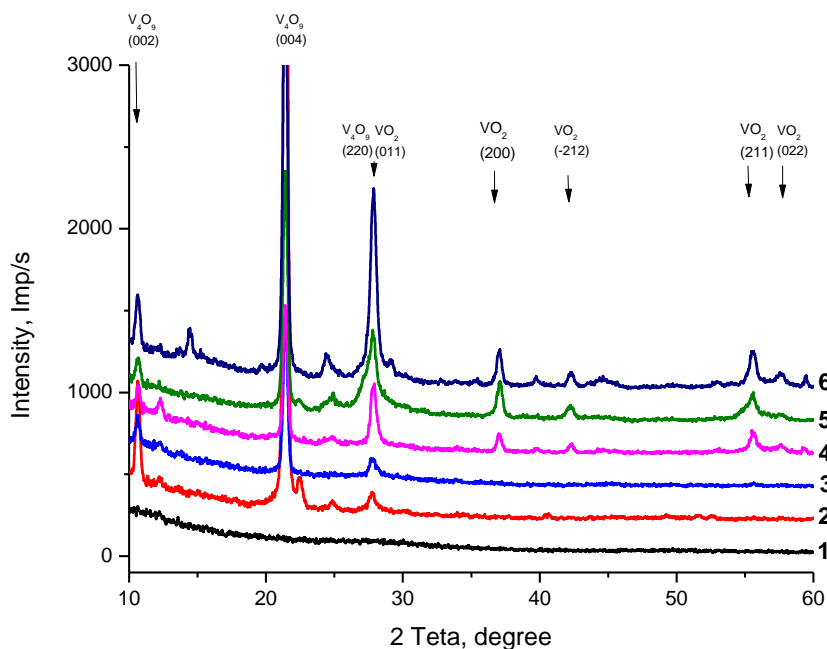


Рис. 1 – Дифрактограми зразків VO_2 на кремнії №1-№6 (номери кривих відповідають номерам зразків).

На рентгенівському спектрі зразка №4 спостерігається зростання інтенсивності піка на 27.80° (рефлекс 001 VO_2) та проявляються інші рефлекси в області більших кутів (див рис.1 крива 4) які всі належать до моноклінної фази VO_2 . Вміст фази VO_2 становить 42%, а V_4O_9 – 58%.

Вміст фази VO_2 в зразках №5 та №6 близький та становить 37% і 38% відповідно. Дифрактограми представлено на рисунках 2 кривими 5 та 6.

При дослідженні нанорельєфу поверхонь плівок діоксиду ванадію методом АСМ з використанням ультра гострих кремнієвих зондів із номінальним радіусом вістря 8 нм показано, що загалом поверхня плівок є масивом щільно упакованих зерен нанометрових та субмікронних розмірів. На мікронному рівні проявляються характерні неоднорідності, що зумовлені релаксаційними процесами в плівках при відпалах. Так, на зразку №2 присутня мережа мікротріщин (рис.2,а), в околі яких плівка ймовірно відшаровується від підкладки піднімаючись над загальним рівнем поверхні на висоту 4-8 нм. Мікротріщини вирізняють комірки (блоки) довільної форми із поперечними розмірами порядку 2-6 мкм.

На зразках №4 та №6 проявляється двошарова структура плівки, де у верхніх шарах присутні заглибини (темні багатокутники на рис.2 b, c), здебільшого із прямолінійними краями. Дно заглибин є плоским, а глибина

складає 45-40 нм та 35-40 нм для зразків № 4 та 6, відповідно. Поперечні розміри заглибин варіюються в межах від кількох сотень нанометрів до двох мікрон.

Слід зауважити, що крім заглибин 35-50 нм, на плівках №2, 6 (особливо №4) присутні й заглибини такої ж планарної конфігурації, але глибиною до 10 нм (світліші багатокутники на рис.2,b).

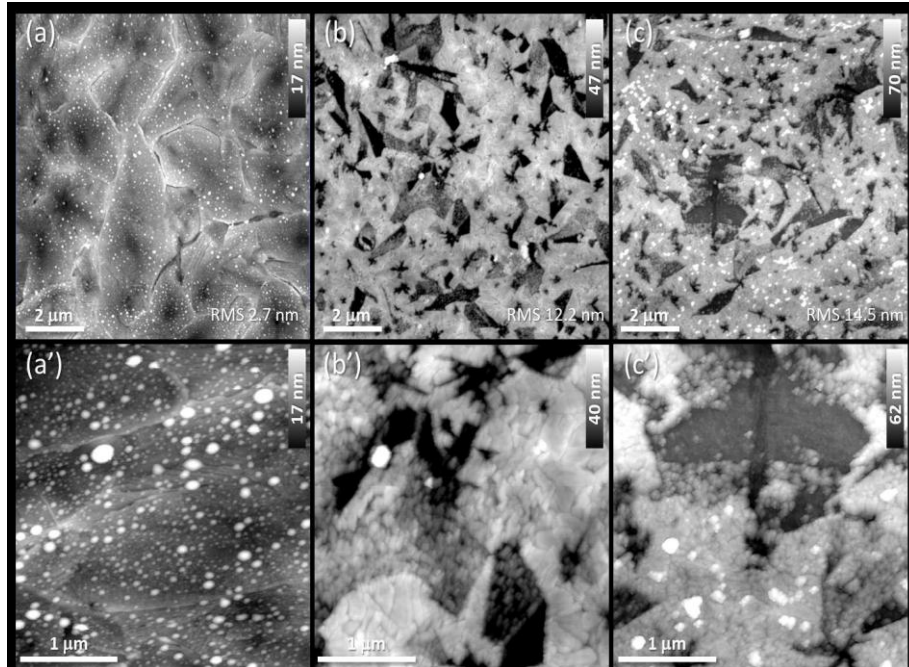


Рис. 2 – АСМ зображення поверхонь плівок № 2, 4, 6, (а, а'), (b, b'), (с, с'), відповідно. Поле сканування 10x10 та 3x3 мкм. Приведені відповідні значення середньо-квадратичної шорсткості поверхонь RMS.

Також проведено Аналіз параметрів фазового переходу ~~нр~~о~~в~~о~~д~~и~~в~~е~~н~~н~~я~~ за характером поведінки першої похідної залежності питомого опору від температури при нагріві-охолодженні для зразків 2, 4 і 6.

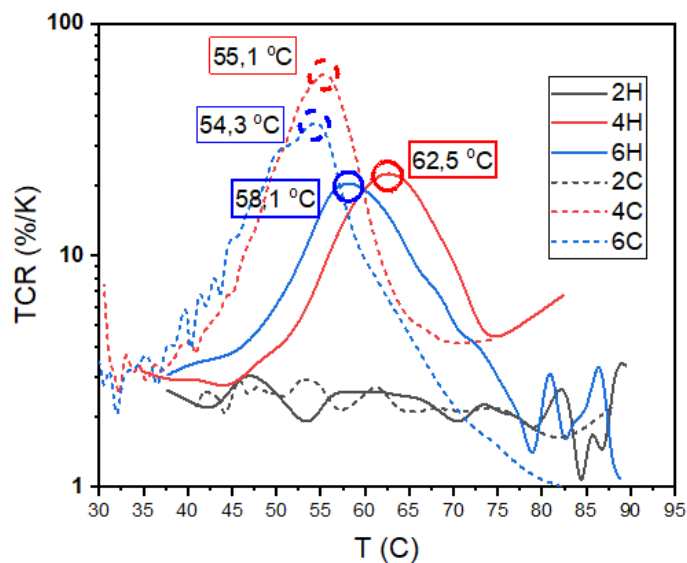


Рис. 3 Залежність термічного коефіцієнту опору (ТКО) від температури.

На рис. 3 приведено розраховані значення температурного коефіцієнта опору (ТКО) від температури в шкалі $\log(|TCR|)$ для зразків: 2 – чорна крива, 4 – червона крива, 6 – синя крива. Позначка Н крива нагрівання (суцільна лінія) С – крива охолодження зразку (штрихована лінія). Крок розрахунку ТКО 2К.

Як видно з графіків у зразка 2 як при нагріванні так і при охолодженні відсутній екстремум, відповідно при нанесені одного шару VO_x фазовий перехід відсутній. Для зразків 4 та 6 на кривих нагрівання (4Н та 6Н) присутній максимум ТКО при 62,5 та 58,1°C відповідно, що відповідає температурі фазового переходу. Температура фазового переходу при охолодженні складала 55,1 (4С) та 54,3 (6С)°С. З цього можна зробити висновок, що нанесення другого шару призводить до формування шару з високим вмістом фази VO_2 . Гістерезис склав 7,4 та 3,8°C відповідно. Нанесення третього шару веде до зменшення гістерезису та температури фазового переходу, однак зменшується і його величина. Це свідчить про формування в плівці більш однорідних кристалітів фази VO_2 та збільшення розтягуючих напружень. Зменшення величини зміни опору, а також зменшення опору плівки при кімнатній температурі може бути пов'язаним з формуванням провідних (металевих) фаз оксиду ванадію.

Відтак трьохстадійне осадження плівок VO_x дозволяє отримати товсті плівки з високим значенням ТКО, а також хорошою адгезією до підкладки.

1. H.J. Schlag and W. Scherber. New sputter process for VO_2 thin films and examination with MIS-elements and C–V-measurements. // *Thin Solid Films*, 366, P.28-31 (2000).
2. Yu. Goltvyanskyi, I. Khatsevych, A. Kuchuk, V. Kladko, V. Melnik, P. Lytvyn, V. Nikirin, B. Romanyuk. Structural transformation and functional properties of vanadium oxide films after low-temperature annealing. // *Thin Solid Films*, 564, P.179-185 (2014).
3. Melnyk V.P., Khazevich I.V., Kladko V.P., Kuchuk A.V., Nikirin V.V., Roma-nyuk B.M. Low-temperature method for thermochromic high ordered VO_2 phase formation. // *Materials Letters*, 68. P.215-217 (2012).

Механізми розсіювання в кристалах халькогенідів свинцю р-типу провідності

Ворона А., Нижникевич В.

*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
Україна, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська 15.
E-mail: galuschak@nung.edu.ua*

Напівпровідники групи $A^{IV}B^{VI}$ є основними матеріалами для виготовлення пристроїв термоелектричного перетворення енергії, що працюють в середній області температур та лазерів і приймачів випромінювання довгохвильової області інфрачервоного спектра.

Про переважаючі механізми розсіювання в напівпровідниках звичайно говорять за визначенням із різних кінетичних ефектів залежностей часу релаксації від енергії, концентрації носіїв і температури. У сильно вироджених напівпровідниках (напівметалах) залежність рухливості від концентрації визначається зміною часу релаксації при заповненні зони.

Кінетичні параметри напівпровідникових матеріалів у значній мірі визначаються механізмами розсіювання носіїв струму. Відомо, що при низьких температурах, порядку гелієвих, в явищах переносу домінує розсіювання на вакансіях, а при високих – на теплових коливаннях кристалічної ґратки. Детальний теоретичний розрахунок внеску кожного із видів розсіювання носіїв струму суттєво залежить від вибору закону дисперсії. Досліджено домінуючі механізми розсіювання носіїв заряду в монокристалах халькогенідів свинцю р-типу провідності при температурах 4,2-300 К у концентраційному інтервалі $10^{16}-10^{20}$ см⁻³ з використанням квадратичного та неквадратичного законів дисперсії. В роботі показано, що зі збільшенням ширини забороненої зони ($\epsilon_g(\text{PbSe}) < \epsilon_g(\text{PbTe}) < \epsilon_g(\text{PbS})$) кращу відповідність з експериментальними даними дає неквадратичний закон дисперсії. Реалізацію неквадратичного закону в області високих температур можна пояснити тим, що зі зростанням температури зона легких дірок, яка визначає ширину забороненої зони при низьких температурах, віддаляється від валентної зони і тому зростає вплив зони важких дірок [1].

Дослідження температурних та концентраційних залежностей рухливості носіїв в кристалах халькогенідів свинцю дозволили отримати співвідношення між часом релаксації та концентрацією носіїв $\tau \sim n^{-1/3}$, яку можна пояснити розсіюванням вільних носіїв на акустичних та оптичних фонах при кімнатних температурах та на йонізованих домішках при низьких температурах.

З визначення часу релаксації за непараболічним законом виявилось, що при температурі 77 К значення параметра розсіювання найкраще пояснюється розсіюванням носіїв на акустичних фонах, тоді як при 300 К цей параметр пояснюється суперпозицією акустичного розсіювання та розсіювання на полярних коливаннях кристалічної ґратки.

Врахування розсіювання на фонах дає правильну якісну картину, необхідну для характеристики явищ переносу. Роль оптичних поляризованих фонів значна при температурах 77 та 300 К для концентрацій $10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При збільшенні концентрації, розсіювання на оптичних фонах зменшується через екранування.

У загальне розсіювання дають дуже малий внесок міждолинні переходи лише в області високих концентрацій ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) і ніколи не є домінуючим видом розсіювання [3]. У певній мірі розсіювання на короткохвильових фонах із обміном електронів між еквівалентними долинами слід враховувати в халькогенідах свинцю р-типу провідності [2].

За високих концентрацій (вищих 10^{19} см^{-3}) розсіювання на оптичних фонах проявляється через їхній деформаційний потенціал, вплив якого на сумарне розсіювання при певних концентраціях стає дуже суттєвим в області кімнатних температур.

Іншим механізмом розсіювання, внесок якого можна оцінити є розсіювання на деформаційному потенціалі оптичних фонів, вплив якого спостерігається при високих температурах і концентраціях носіїв, але у цій області залежність часу релаксації має вигляд, як при розсіюванні на акустичних фонах. Так, стала деформаційного потенціалу, отримана із вимірювань рухливості, може включати у себе деяку частку сталої неполярного оптичного деформаційного потенціалу.

1. Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, М.А. Рувінський, В.М. Шперун, В.В. Нижникевич. Розсіювання носіїв струму у кристалах халькогенідів свинцю n-типу // Фізика і хімія твердого тіла, 2(4), сс. 99-102 (2001).
2. Н.П. Гавалешко, П.Н. Горлей, В.А. Шендеровский. Узкозонные полупроводники: получение и физические свойства. Наук.думка, Киев. 256 с. (1984).
3. Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbSe, PbTe, PbS. Наука, М. 384 с. (1968).
4. Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, І.В. Калитчук, В.В. Нижникевич. Особливості зонної структури та механізми розсіювання носіїв заряду електронних кристалів халькогенідів свинцю // Науковий вісник ЧНУ: Фізика. Електроніка, 102, сс. 78-81 (2001).

Математичне моделювання поверхні солідуса чотирикомпонентної сполуки PbSnTeSe

Сідак В., Лучицький Р.

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
Україна, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська 15.
E-mail: galuschak@nung.edu.ua

Особливі труднощі вирощування монокристалів чотирикомпонентної системи PbSnTeSe полягали у визначенні для певного складу значення температури кристалізації.

Тому були проаналізовані всі доступні нам дані про діаграми стану потрійних твердих розчинів, що обмежують діаграмний квадрат системи PbSnTeSe, і характер зміни кривих солідуса і ліквідуса для складів, що кристалізуються в кубічній структурі. Проведений аналіз показав, що в цьому випадку можна досить точно описати криві солідуса і ліквідуса квадратичною залежністю від складу.

Отримана таким чином формула для температури кристалізації твердих розчинів системи PbSnTeSe - поверхні солідуса - має вигляд:

$$T_c(X, Y) = 925 - 150X - 97Y + 28X^2 + 252Y^2 + 96XY - 28X^2Y - 406XY^2,$$

а для температури плавлення - поверхні ліквідуса – вигляд

$$T_l(X, Y) = 925 - 106X - 7Y + 16X^2 + 162Y^2 - 276XY - 132X^2Y + 166XY^2.$$

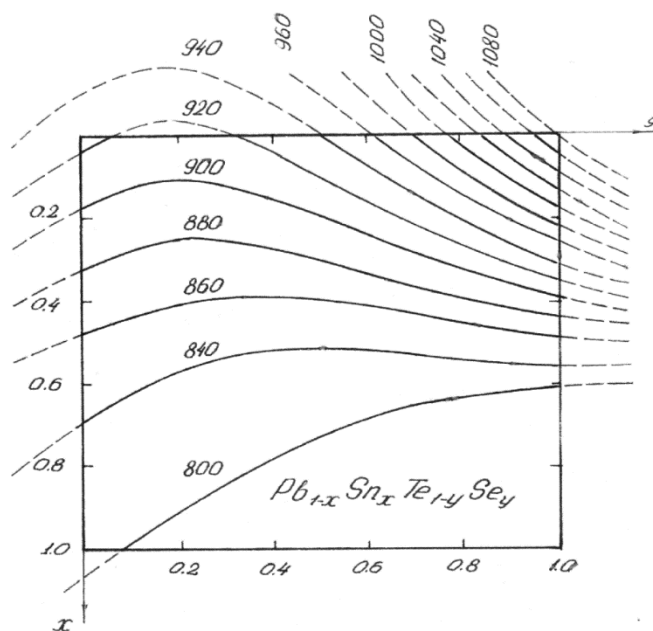


Рисунок 1. Ізотемпературні лінії солідуса для системи Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y

Щоб вибрати потрібний технологічний режим, температура кристалізації визначалась спочатку за отриманою формулою.

Характерний для твердих розчинів розподіл складу вздовж отриманих монокристалічних зливків (особливо отриманих методом Бріджмена) не дозволяє однозначно прив'язати отримані значення параметрів кристала до заданого вихідними наважками значення складу. Особливі труднощі виникають в четвертих твердих розчинах, де контроль складу неможливо здійснювати вимірюванням одного з параметрів кристала (наприклад E_g або постійної ґратки, чи густини) уздовж зливка з використанням відомих емпіричних співвідношень. Для чотирьохкомпонентних твердих розчинів немає, по-перше, таких емпіричних співвідношень, а, по-друге, потрібно вимірювати вже не один, а два або три параметри вздовж зливків.

Інтерполяційний метод прогнозування значення різних параметрів чотирикомпонентних твердих розчинів PbSnTeSe і CdHgTeSe

Войтичук О., Лучицький Р.

*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
Україна, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська 15.
E-mail: galuschak@nung.edu.ua*

Оскільки найважливішим завданням фізики твердого тіла є встановлення кількісної залежності фізичних і хімічних властивостей кристалів від їх атомної будови і характеру міжатомного зв'язку, нами був розроблений інтерполяційний метод, на основі якого можна розраховувати значення параметрів кристалів в залежності від їх складу.

Використовуючи заміщення у вузлах кристалічної ґратки елементів однієї підгрупи (так званих ізовалентних атомів), наприклад, Cd на Hg; Te на Se; Pb на Sn і т. п., можна добитись плавної зміни параметрів кристалів в залежності від ступеня заміщення атомів. Такі заміщення в одній із підґраток бінарної сполуки дає можливість отримати трійні тверді розчини. Водночас заміщення атомів і в другій підґратці розширює діапазон зміни деякого параметру, наприклад, постійної ґратки. Комбінуючи одночасне заміщення атомів більшого радіуса на атоми меншого радіуса в одній підґратці із заміщенням атомів меншого радіуса на атоми більшого радіуса в іншій, ми можемо, наприклад, отримати кристали з незмінним параметром ґратки в яких склад, а значить і інші характеристики кристалів будуть різними.

Наводимо отримані залежності для ширини забороненої зони для твердих розчинів PbSnTeSe в залежності від ступеня ізовалентного заміщення в аніонній (X – доля заміни оловом свинцю) і катіонній (Y – доля заміни селеном телуру) підґратках за кімнатної температури:

$$E_g(X, Y) = 0,32 - 0,03Y - 0,5X - 0,39XY;$$

а також для твердих розчинів Cd_xHg_{1-x}Se_yTe_{1-y} для 77 К:

$$E_g(X; Y) = 1,8 - 0,2 \cdot Y - 2,4 \cdot X + 0,55 \cdot X \cdot Y.$$

Ширина забороненої зони цієї сполуки за температури 4.2 К варіюється від -0,300 еВ для напівметалічного HgTe, проходить нуль для x = 0.15 (0.85) і далі збільшується до 1.648 еВ для CdTe.

Для обох представників з групи A^{IV}B^{VI} і з групи A^{II}B^{VI} характерним є інверсія забороненої зони (занулення E_g), яка настає в залежності від температури і складу цих чотирикомпонентних твердих розчинів.

Значення ширини забороненої зони, отримане за допомогою цих формул, як одного з основних параметрів кристалів, можна порівнювати із експериментальними значеннями E_g, що дасть можливість отримати інформацію щодо корекції технологічних процесів вирощення кристалів чи плівок на основі цих сполук.

Дослідження процесів кристалізації аморфних плівок селену нанометрової товщини SERS-методом

Дуркот М.О.¹, Макар Л.І.¹, Гат'ян М.А.², Грещук О.М.³, Поп М.М.^{1,2}, Юхимчук В.О.³, Заяць Т.М.², Рубіш В.М.¹

¹ Інститут проблем реєстрації інформації НАН України, 88000, Ужгород, вул. Замкові сходи, 4 center.uzh@gmail.com

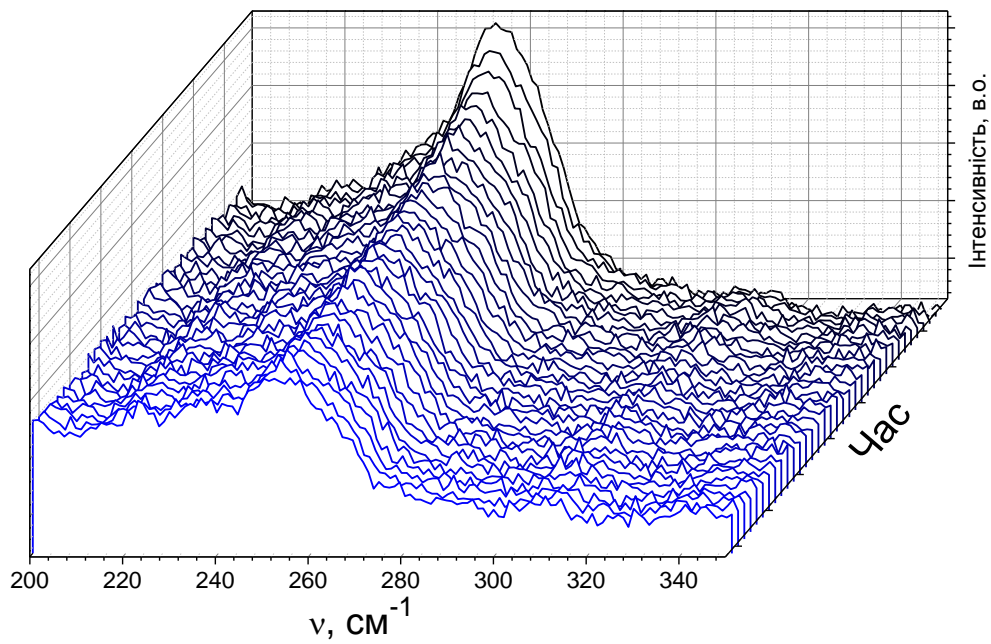
² Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна

³ Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова, Київ, Україна

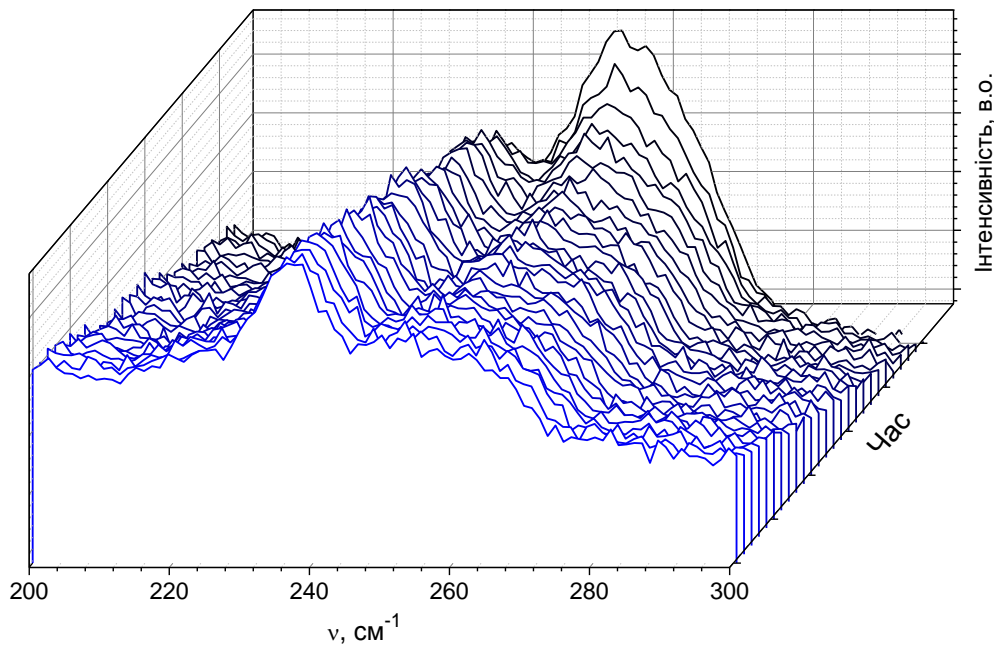
Для аналізу структури халькогенідних плівок нанометрової товщини представляє інтерес метод поверхнево підсиленого раманівського розсіювання світла (Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)), заснований на явищі поверхневого плазмонного резонансу (ППР) в масивах наночастинок (НЧ) металів. В [1, 2] наведені результати досліджень раманівських спектрів (номінально чистих і нанесених на масиви НЧ золота з різним розміром наночастинок) аморфних плівок As_2S_3 і Se товщиною 30-60 нм. Слід відмітити, що в даних дослідженнях для збудження використовувався червоний лазер з $\lambda_{зб.}=671$ нм. При такій $\lambda_{зб.}$ в даних плівках фотоструктурні перетворення не відбуваються. Виявлено, що як для свіжоприготованих, так і для відпалених номінально чистих плівок раманівський сигнал відсутній. Для цих же плівок, але нанесених на масиви НЧ Au, в раманівських спектрах чітко проявляються всі особливості, характерні для спектрів аморфних плівок (мікронної товщини) сульфиду миш'яку і селену. Це дає змогу стверджувати, що скляні підкладки зі сформованими на їх поверхні неупорядкованими масивами наночастинок золота можуть бути використані в якості ефективних SERS-підкладок (з високим коефіцієнтом підсилення раманівського сигналу) для досліджень раманівських спектрів і, відповідно, структури халькогенідних плівок нанометрової товщини. Це дає змогу стверджувати, що метод SERS може бути використаний і при дослідженні кристалізаційних процесів в халькогенідних плівках нанометрової товщини.

Дана робота присвячена дослідженню лазерно-індукованих структурних перетворень в аморфних плівках селену методом поверхнево-підсиленого раманівського розсіювання світла.

Тонкі плівки селену товщиною 50 нм одержувались методом термічного випаровування із квазізамкнених ефузійних комірок склоподібного Se на скляні підкладки зі сформованими на них неупорядкованими масивами НЧ золота з середнім розміром наночастинок 20-35 нм (M1) і 40-60 нм (M2) та положенням максимуму смуги ППР ($\lambda_{ППР}$) 532 нм (M1) і 574 нм (M2). Необхідно відмітити, що $\lambda_{ППР}$ масивів наночастинок золота при нанесенні на них халькогенідних плівок суттєво зміщується в червону ділянку спектру.



a



б

Рис. 1. Раманівські спектри плазмонних структур «НЧ Au(M1)/плівка Se» (а) і «НЧ Au (M2)/плівка Se» (б)

Дослідження раманівських спектрів композитних структур «НЧ Au/плівка Se» проводились при кімнатній температурі на спектрометрі Horiba Jobin-Yvon. Для збудження раманівських спектрів використовувався лазер з $\lambda_{365} = 532$ нм. Раманівські спектри плазмонних структур «НЧ Au/плівка Se»

наведені на рис. 1 а і б. Плазмонні структури опромінювали при однакових умовах в одній точці. Інтервал між записами сигналу становив 30 с. Час запису сигналу – 30 с.

З наведеного рисунку видно, що при використанні в плазмонній структурі «НЧ Au/шар Se» масиву НЧ М1 зростання часу опромінення не призводить до кардинальної перебудови раманівських спектрів. Спектри містять інтенсивну смугу при 253см^{-1} і слабкі особливості при 237 і 221см^{-1} . Природа цих смуг описана в [2]. Із збільшенням часу опромінення спостерігається зменшення інтенсивності домінантної смуги та її розмиття. Положення максимуму смуги, як і положення інших особливостей спектру, залишається незмінним. Одержані дані дають нам змогу стверджувати, що опромінення призводить до деяких фотоструктурних перетворень в плівці, однак вона залишається аморфною.

Більш кардинальна структурна перебудова плівки виявлена у випадку, коли в якості SERS-підкладки використали масив НЧ Au М2 (рис. 1 б). Видно, що лазерне опромінення призводить як до зменшення інтенсивності основної смуги при 254см^{-1} та її розмиття, так і до виникнення яскраво вираженої смуги при 237см^{-1} , що свідчить про формування в аморфній матриці кристалічних включень тригонального Se. З ростом часу опромінення інтенсивність цієї смуги збільшується. Така відмінність в одержаних результатах викликана використанням різних масивів наночастинок золота, які суттєво відрізняються по морфології та оптичним характеристикам, і тим фактом, що $\lambda_{\text{ППР}}$ плазмонних структур «НЧ Au/плівка Se» знаходиться в більш довгохвильовій ділянці спектру ніж $\lambda_{\text{ППР}}$ масиву наночастинок.

Таким чином, в результаті досліджень встановлено:

- скляні підкладки з нанесеними на них масивами НЧ Au можуть бути використані в якості ефективних SERS-підкладок для дослідження структури ближнього порядку плівок Se нанометрової товщини та структурних перетворень, які проходять в них при дії лазерного випромінювання;
- матриця аморфної плівки Se характеризується нерегулярною послідовністю цис- і транс конфігурації, тобто одна молекула може містити як елементи кілець Se_8 , так і елементи спіралевидних ланцюжків Se_n ;
- структура фази, яка виникає в матриці аморфної плівки Se при її опроміненні лазерним випромінюванням з $\lambda_{36}=532\text{ нм}$, відповідає структурі тригонального селену.

1. Rubish V.M., Durkot M.O., Hreshchuk O.M., Makar L.I., Pop M.M., Studenyak I.P., Yasinko T.I., Yukhymchuk V.O. Investigation of the short-range order structure of nanosized chalcogenide films by SERS-method // Mat. Intern. Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-6)”. – Uzhgorod, Ukraine. – 2020. – P.134-135.
2. Yasinko T.I., Yukhymchuk V.O., Rubish V.M., Minkovich V.V., Mikla V.I., Makar L.I., Hreshchuk O.M., Horvat A.A. Raman spectroscopy study of nano-sized amorphous layers of selenium and plasmon structures “Au NPs/ Se film // Mat. Intern. Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-6)”. – Uzhgorod, Ukraine. – 2020. – P.326-327.

Електричні властивості аморфних плівок селену, модифікованих парами ртуті

Рубіш В.М.¹, Макар Л.І.¹, Кириленко В.К.¹, Никируй Л.І.², Запхляк Ж.Р.², **Попович Б.В.**³, Різак Г.В.³, Спесивих О.О.³

¹Інститут проблем реєстрації інформації НАН України, вул. Замкові сходи, 4, 88000, Ужгород, Україна center.uzh@gmail.com

²Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна

³Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна

При дослідженні аномальної фотопровідності в напівпровідникових матеріалах було виявлено, що у витриманих в парах ртуті аморфних плівках селену провідність зростає на 5-6 порядків [1]. Однак, зауважимо, що активування плівок Se ртуттю в цих експериментах проводилось у стаціонарному режимі. З точки зору практичного застосування даного ефекту значний інтерес представляють дослідження електричних властивостей аморфних плівок селену в процесі їх модифікування ртуттю. Крім того, необхідно врахувати, що швидкість випаровування ртуті, а, відповідно, і її концентрація в певному об'ємі визначається площею відкритої поверхні та температурою. А це, в свою чергу, дозволяє припустити, що вказані параметри суттєво впливатимуть і на швидкість зміни електропровідності модифікованих ртуттю аморфних плівок селену.

Ця доповідь представляє результати досліджень впливу парів ртуті різної концентрації та температури на електричний опір аморфних плівок Se.

Дослідження залежностей електричного опору аморфного селену від часу витримки в парах ртуті проводилось в спеціальних герметичних контейнерах на планарних зразках «шар Ni-плівка Se-шар Ni» в інтервалі температур 287-296 К. Товщина шарів нікелю варіювалась в межах 60-150 нм, а аморфних плівок селену – в межах 200-300 нм. Плівки Se одержувались методом термічного випаровування із квазізамкнених ефузійних комірок склоподібного селену.

Дослідження залежностей електричного опору планарних зразків «шар Ni-плівка Se-шар Ni» від часу витримки в парах ртуті показали, що існує латентний період, протягом якого їх опір практично не змінюється. Його тривалість, у залежності від концентрації ртуті і температури, складає від десятків хвилин до декількох годин. У подальшому опір планарних зразків різко зменшується (на 4-6 порядків). З підвищенням температури та концентрації ртуті тривалість латентного періоду зменшується, а швидкість зміни опору зростає. Обговорюється причина даного явища.

Одержані результати можуть бути використані для створення високочутливих сенсорів наявності парів ртуті.

1. Корсунский М.И. Аномальная фотопроводимость и спектральная память в полупроводниковых системах. – Москва: Наука. – 1978. – 319 С.

Дослідження модифікованих парами ртуті плівок телуру методом х-променевої дифрактометрії

Пісак Р.П.¹, Соломон А.М.², **Молнар М.В.**³, Гасинець С.М.^{1,2}, Беспалов С.А.⁴, Уваров В.М.⁴, Дуркот М.О.¹, Ясінко Т.І.¹, Спесивих О.О.³

¹Інститут проблем реєстрації інформації НАН України, вул. Замкові сходи, 4, 88000, Ужгород, Україна center.uzh@gmail.com

²Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород, Україна

³Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна

⁴Президія НАН України, Київ, Україна

⁵Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України, Київ, Україна

В даній роботі наведені результати Х-променевих досліджень номінально чистих та витриманих в парах ртуті плівок телуру.

Плівки Те товщиною від 50 до 150 нм одержували методом вакуумного випаровування кристалічного телуру із квазізамкнених ефузійних комірок на невідігрівані скляні підкладки. Відпал плівок проводився шляхом їх нагрівання до температури 423 К при швидкості нагрівання 6 К/хв. Модифікування плівок телуру здійснювалося в спеціальних герметичних контейнерах шляхом їх витримки в парах ртуті протягом 5-48 год. при температурах 290-293 К.

Х-променеві дослідження свіжоприготованих, відпалених та модифікованих ртуттю плівок телуру проводились на модернізованій рентгенівській установці «ДРОН-4» з використанням CuK_α -випромінювання ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) та нікелевого фільтру.

Дослідження показали, що як на дифрактограмі свіжоприготованої, так і на дифрактограмі відпаленої плівки спостерігаються рефлекси (при 23, 27.5, 38.2, 40.3, 43.4, 47.1 і 49.6 град.), положення яких чітко співпадає з положенням інтенсивних ліній на дифрактограмі тригонального телуру, побудованої згідно даних роботи [1]. Дифрактограма тригонального Те містить яскраво виражені рефлекси при 23, 27.7, 38.4, 40.4, 43.4, 46, 47, 49.8, 51.4, 52.1 і 57 град. Це свідчить про те, що свіжоприготовані плівки Те, одержані методом термічного напилення на неохолоджувані підкладки, є полікристалічними.

На дифрактограмі плівки телуру, витриманої в парах ртуті протягом 5 год., виявлені нові слабкі рефлекси при 23.7 і 39 град. При збільшенні часу модифікування нові рефлекси стають більш вираженими. Одержані дані дозволяють зробити висновок про формування телуриду ртуті в кубічній модифікації в структурній сітці плівки Те при її модифікуванні ртуттю, оскільки такі ж лінії яскраво проявляються на дифрактограмі кристалічного HgTe [2].

1. Bouad N., Chapon L., Marin-Ayral R.M., Bouree-Vigneron F., Tedenac J.C. Neutron powder diffraction study of strain and crystallite size in mechanically alloyed PbTe // J. Solid State Chemistry. – 2003. – V. 173. – P. 189-195.
2. Leute V., Koeller H.L. The four quasibinary phase diagrams of the quasiternary system (Hg, Pb) (Se, Te) // Reference Physical Review, Serie 3. B – Condensed Matter. – 1986. – V. 31. – P. 5976-5982.

Дослідження динаміки зміни параметрів 17-шарового вузькосмугового фільтра при падінні світла під кутом

Рябошук О. М.

*Факультету інформаційних технологій
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
м. Ужгород, Закарпатська область, Україна*

Параметри багатошарових оптичних структур змінюються залежно від кута падіння променя світла. Важливим питанням є дослідження динаміки такої зміни, що і взято за мету.

Предметом дослідження було обрано 17-шаровий вузькосмуговий фільтр (*S-BNB..2B..BNB*) з двох матеріалів: високозаломлюючого – GeS_2 , з показником заломлення 2.1 та низькозаломлюючого – MgF_2 , з показником заломлення 1.35. Вузькосмугові світлофільтри пропускають тільки певний діапазон світлових хвиль, поглинаючи при цьому більш довгі і більш короткі хвилі, таким чином формується виділена смуга пропускання в ультрафіолетовій, видимій чи близькій інфрачервоній областях.

Ці фільтри часто використовуються для зменшення шумів в лазерних оптичних системах способом «придушення» всіх спектральних компонентів, крім основного. Як правило, вузькосмугові оптичні фільтри, крім високого коефіцієнта пропускання для заданої довжини хвилі, характеризуються крутими фронтами спектральної кривої і швидким переходом від поглинання до пропускання, що було підтверджено результатами дослідження [1].

Для проведення досліджень, пов'язаних зі зміною параметрів оптичних структур та деяких важливих показників, у тому числі і кута падіння променя світла, було розроблено програмне забезпечення [2].

Розглянемо основні параметри вузькосмугових фільтрів, такі як довжина хвилі в положенні максимуму пропускання – λ_{max} , коли відсутні неоднорідності (ідеальний випадку $\lambda_{max} = \lambda_0$); коефіцієнт максимуму пропускання – T_{max} ; напівширина смуги пропускання $\Delta\lambda_{0.5}$ на рівні 0.5, десятинна ширина $\Delta\lambda_{0.1}$ – на рівні 0.1 та відповідні їм значення довжин хвиль λ_3 і λ_4 та λ_2 і λ_5 ; ширини спектральних інтервалів відбивання $\Delta\lambda_K$ і $\Delta\lambda_D$, у межах яких пропускання нижче 0.1 у короткохвильовій $\Delta\lambda_K$ (відстань між λ_1 та λ_2) та довгохвильовій $\Delta\lambda_D$ (відстань між λ_5 та λ_6) областях [3-5].

Розглянемо зміни спектрів пропускання вузькосмугових інтерференційних фільтрів зі зміною кута падіння θ_0 для *s* та *p*-поляризацій світлових потоків з робочою довжиною хвилі 630 нм. Для проведення обчислювального експерименту було обрано діапазон від 450 до 850 нм і кути падіння: 0° , 15° , 30° , 45° , 60° та 75° .

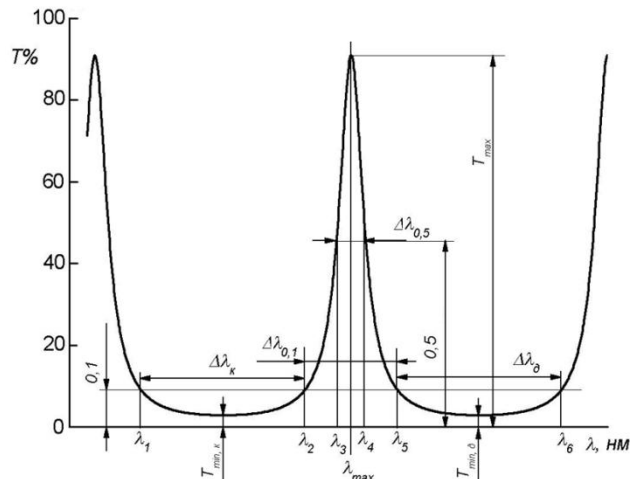


Рисунок 1. Основні характеристики вузькосмугових оптичних фільтрів

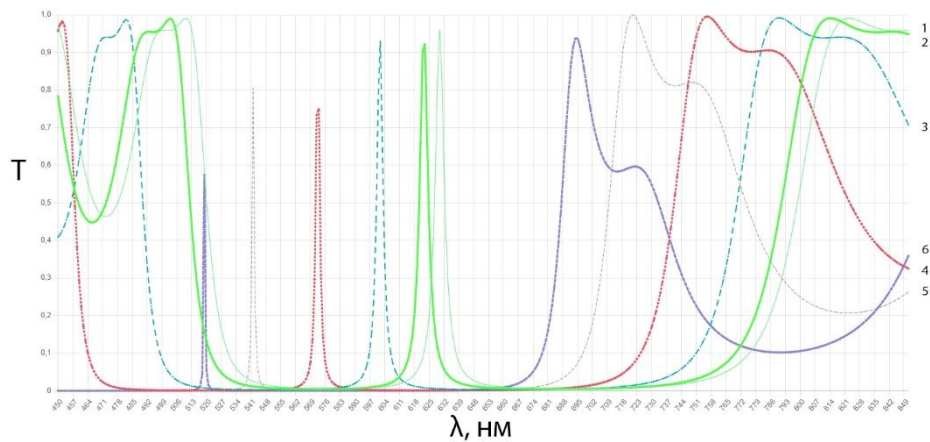


Рисунок 2. Трансформація спектрів пропускання 17-шарового вузькосмугового фільтра з робочою довжиною хвилі $\lambda_0 = 630$ нм для s -поляризації при зміні кута падіння: 1– $\theta_0 = 0^\circ$; 2 – $\theta_0 = 15^\circ$; 3 – $\theta_0 = 30^\circ$; 4– $\theta_0 = 45^\circ$; 5 – $\theta_0 = 60^\circ$; 6 – $\theta_0 = 75^\circ$

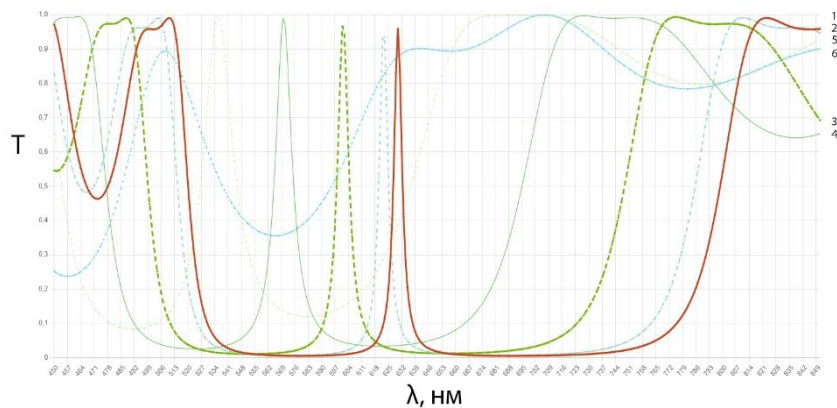


Рисунок 3. Трансформація спектрів пропускання 17-шарового вузькосмугового фільтра з робочою довжиною хвилі $\lambda_0 = 630$ нм для p -поляризації при зміні кута падіння: 1– $\theta_0 = 0^\circ$; 2 – $\theta_0 = 15^\circ$; 3 – $\theta_0 = 30^\circ$; 4– $\theta_0 = 45^\circ$; 5 – $\theta_0 = 60^\circ$; 6 – $\theta_0 = 75^\circ$

Виходячи з отриманих на рисунках 2 та 3 даних проглядається певна тенденція у зміні основних параметрів вузькосмугового фільтра. Для одного з таких параметрів побудовано таблицю, яка містить значення максимуму коефіцієнта пропускання T_{max} при різних кутах падіння.

Таблиця 1

Максимальні значення коефіцієнта пропускання T_{\max} для s та p -поляризації

Поляризація/Кут	0°	15°	30°	45°	60°	75°
s-поляризація	0.99074	0.99084	0.99183	0.99532	0.99992	0.93698
p-поляризація	0.99074	0.99128	0.99318	0.99679	0.99875	0.99962

Виходячи з даних у таблиці 1 можна зробити висновок, що для p -поляризації максимальні значення коефіцієнтів пропускання зростають із збільшенням кута падіння променя, така ж ситуація спостерігається і при s -поляризації. Крім того, якщо провести аналіз пікових значень, добре видно, що збільшення кута падіння світла зміщує відповідний графік ліворуч. Що свідчить про зменшення λ_{\max} та λ_{\min} при збільшенні кута падіння.

Значення напівширини смуги пропускання $\Delta\lambda_{0.5}$ та значення десятичної ширини смуги пропускання $\Delta\lambda_{0.1}$ для p -поляризації збільшується, а для s -поляризації зменшується зі збільшенням кута падіння. Значення ж ширини короткохвильової області відбивання $\Delta\lambda_k$ та значення ширини довгохвильової області відбивання $\Delta\lambda_d$ для p -поляризації навпаки зменшується, а для s -поляризації збільшується зі збільшенням кута падіння.

Проведені розрахунки свідчать, що розроблений програмний комплекс дозволяє проводити всі необхідні обчислення пов'язані з моделювання параметрів оптичних шаруватих структур.

1. Оптические узкополосные фильтры [Електронний ресурс] / Режим доступу: <https://lasercomponents.ru/catalog/optika/interferentsionnye-filtry/opticheskie-uzkopolosnye-filtry/>
2. Портал для проведення обчислень параметрів оптичних багат шарових покриттів [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://filter.kl.com.ua/index.html>
3. Пецко В. І., Міца О. В., Фекешгазі І. В. Моделювання просторово- поляризаційних параметрів спектральних характеристик вузькосмугових оптичних фільтрів. Комп'ютерна математика. 2014. Випуск. 1. С. 37- 45.
4. Пецко В. І., Міца О. В. Моделювання впливу неоднорідностей на спектральні характеристики вузькосмугових оптичних фільтрів. Східно-Європейський журнал передових технологій. 2014. 4/5(70). С. 15- 20.
5. Міца О., Пецко В., Боркач Є., Петрецький С. Вплив неоднорідностей показника заломлення на спектральні характеристики вузькосмугових оптичних фільтрів при зміні робочої довжини хвилі. Science and Education a New Dimension Natural and Technical Sciences. 2015, III(6), Issue 54, P. 31-34.

Дослідження динаміки зміни параметрів 17-шарового широкопasmового фільтра при падінні світла під кутом

Шапочка А. І.

Факультету інформаційних технологій
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
м. Ужгород, Закарпатська область, Україна

Зміна кута падіння променя світла впливає на параметри багатошарових оптичних структур. У такому разі виникає питання, яка динаміка таких змін при зміні кута падіння. Широкопasmовий фільтр – фільтр, який пропускає складові, що знаходяться в деякій смугі частот.

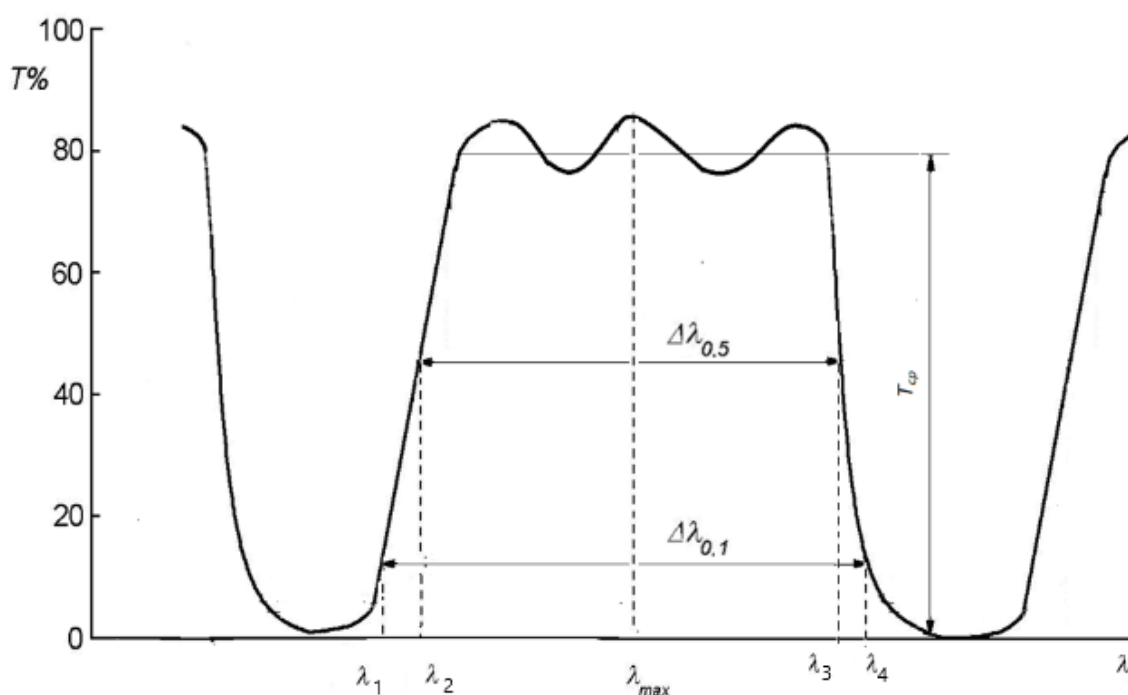


Рисунок 1. Основні характеристики широкопasmових оптичних фільтрів

На рисунку 1 наведено основні характеристики широкопasmових оптичних фільтрів: середнє значення пропускання $T_{сер}$, яке визначається в діапазоні довжин хвиль від λ_2 до λ_3 – короткохвильова та довгохвильова границі спектрального діапазону на рівні $T=0.5$; ширина смуги пропускання $\Delta\lambda_{0.5}$ на рівні $T=0.5$ і ширина смуги пропускання $\Delta\lambda_{0.1}$ – на рівні $T=0.1$, які визначаються в діапазоні довжин хвиль від λ_2 до λ_3 та λ_1 до λ_4 – відповідно короткохвильові та довгохвильові границі спектрального діапазону [1-2].

Розглянемо зміни спектрів пропускання широкопasmових оптичних фільтрів зі зміною кута падіння θ_0 для s - та p -поляризації світлових потоків з робочою довжиною хвилі 630 нм, використовуючи розроблене програмне забезпечення [3].

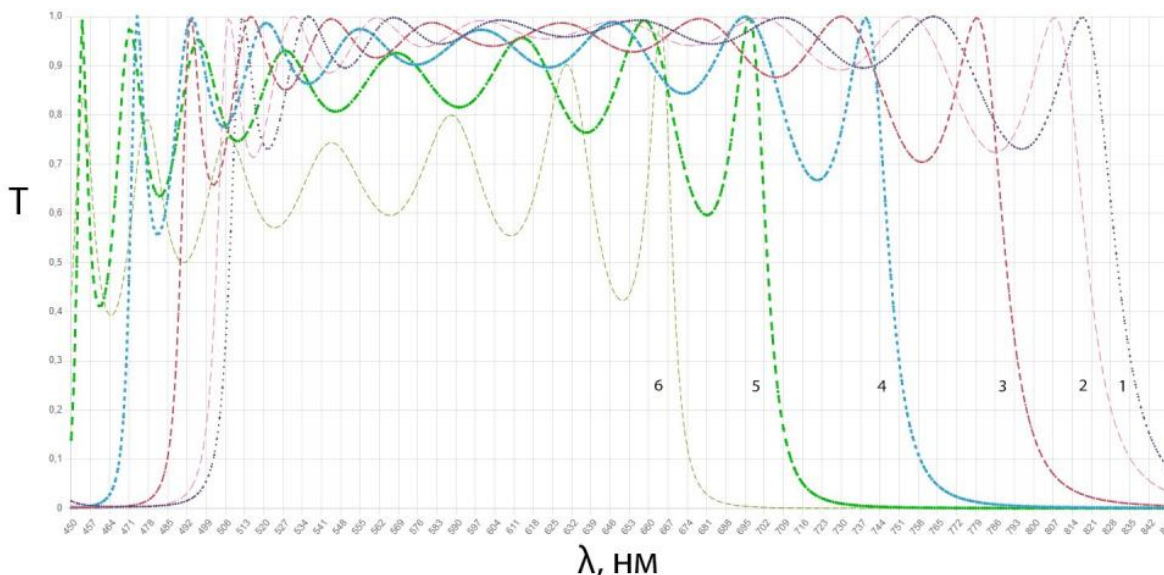


Рисунок 2. Трансформація спектрів пропускання 17-шарового широкопasmового фільтра з робочою довжиною хвилі $\lambda_0 = 630$ нм для s -поляризації при зміні кута падіння: 1– $\theta_0 = 0^\circ$; 2 – $\theta_0 = 15^\circ$; 3 – $\theta_0 = 30^\circ$; 4 – $\theta_0 = 45^\circ$; 5 – $\theta_0 = 60^\circ$; 6 – $\theta_0 = 75^\circ$

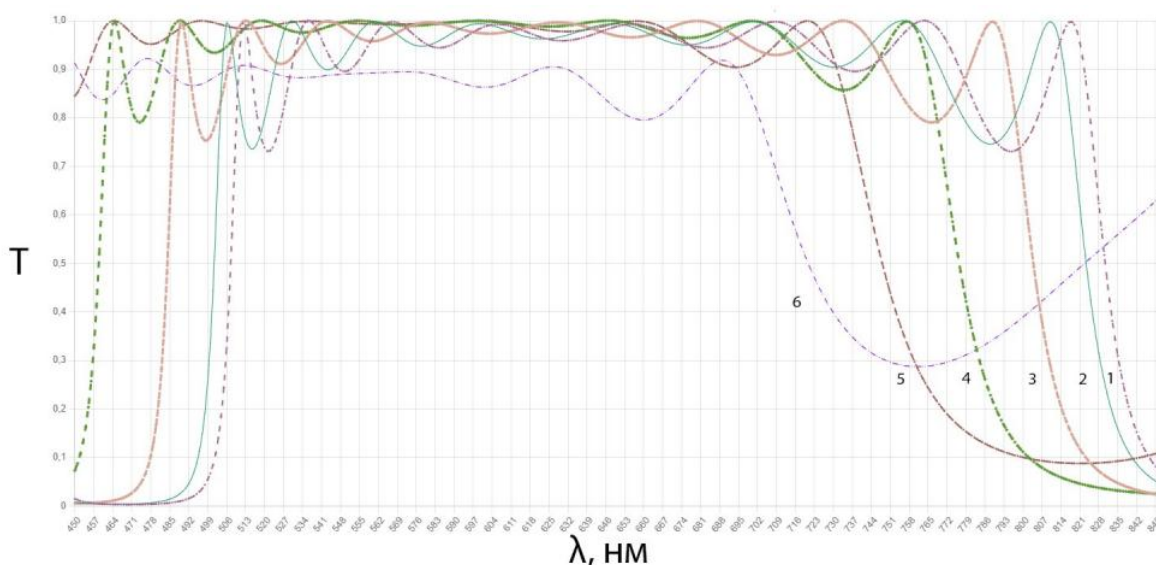


Рисунок 3. Трансформація спектрів пропускання 17-шарового широкопasmового фільтра з робочою довжиною хвилі $\lambda_0 = 630$ нм для p -поляризації при зміні кута падіння: 1– $\theta_0 = 0^\circ$; 2 – $\theta_0 = 15^\circ$; 3 – $\theta_0 = 30^\circ$; 4 – $\theta_0 = 45^\circ$; 5 – $\theta_0 = 60^\circ$; 6 – $\theta_0 = 75^\circ$

Результати, отримані в ході дослідження, які проілюстровані на рисунках 2 і 3 дають можливість простежити закономірності змін параметрів 17-шарових широкопasmових оптичних фільтрів на основі хімічних елементів GeS_2 та MgF_2 . В таблиці 1 наведено максимальні значення коефіцієнта пропускання T_{max} для s - та p -поляризації заданого фільтра.

Як бачимо з таблиці 1, середнє значення пропускання T_{max} для s -поляризації при збільшенні кута падіння світла збільшується від 0.99741 при $\theta_0 = 0^\circ$ до 0.99324 при $\theta_0 = 75^\circ$. Для p -поляризації ця характеристика спадає, а потім збільшується.

Таблиця 1

 Максимальні значення коефіцієнта пропускання T_{\max} для s - та p -поляризації

Поляризація\ Кут	0°	15°	30°	45°	60°	75°
s -поляризація	0.99741	0.99745	0.99764	0.99867	0.99795	0.99324
p -поляризація	0.99741	0.99686	0.99444	0.98709	0.99496	0.99991

Виходячи з отриманих даних, можна зробити висновок і про інші основні параметри ширококутових оптичних структур. Середнє значення пропускання $T_{\text{сер}}$ для s -поляризації при збільшенні кута падіння світла зменшується, а для p -поляризації ця характеристика зростає, але при цьому середнє значення пропускання $T_{\text{сер}}$ завжди більше для p -поляризації, ніж для s -поляризації. Напів-та десятинна ширини смуги пропускання $\Delta\lambda_{0.5}$ та $\Delta\lambda_{0.1}$ для s -поляризації зменшуються, а для p -поляризації – зростають при збільшенні кута падіння.

Розроблене програмне забезпечення дозволяє проводити подібні моделювання параметрів для будь-якого типу оптичного фільтру, а зручний та інтуїтивно зрозумілий інтерфейс робить сприйняття інформації на сайті досить комфортним.

1. Міца О.В., Матяшовська Б.О., Шумило Н.Я. Дослідження чутливості спектральних характеристик ширококутових інтерференційних фільтрів типу S-2ВН2В...2ВН2В до технологічних похибок за допомогою методу Монте-Карло. *Міжнародна школа-семінар "Теорія прийняття рішень"*. Ужгород, 2010. С. 154-155.
2. Міца О., Пецко В., Боркач Н., Кондрат О., Сорока Д. Проектування просвітлюючих оптичних покриттів для широкого спектрального діапазону при падінні світла під кутом. *Science and Education a New Dimension Natural and Technical Sciences*. 2020. С. 38-40.
3. Портал для проведення обчислень параметрів оптичних багатошарових покриттів [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://filter.kl.com.ua/index.html>

Дослідження динаміки зміни параметрів 17-шарового відрізаючого фільтра при падінні світла під кутом

Товтин М. М.

Факультету інформаційних технологій
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
м. Ужгород, Закарпатська область, Україна

Існує багато різних типів оптичних фільтрів, які дозволяють забезпечувати потрібні спектральні характеристики на певному спектральному діапазоні. Відрізаючі оптичні фільтри розділяють потік випромінювання на проходячий та відбиваючий. Вони широко використовуються для усунення короткохвильового випромінювання, що заважає, а також в комбінації з іншими фільтрами.

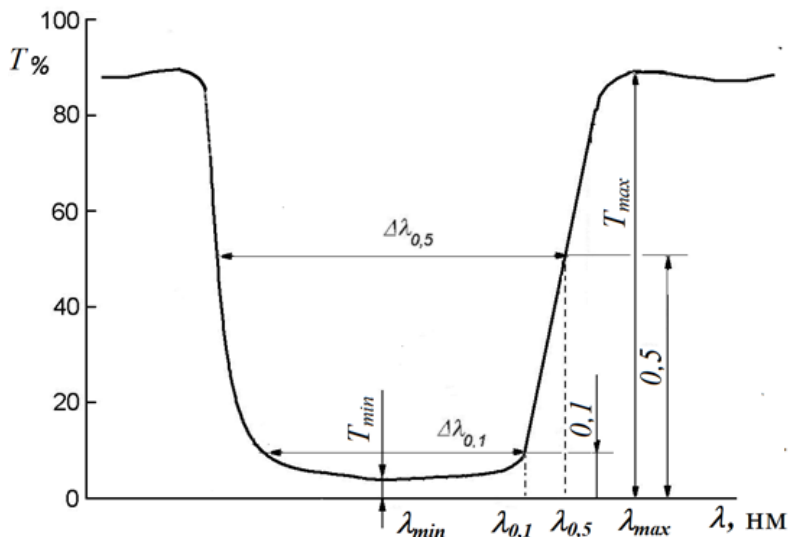


Рисунок 1. Основні характеристики відрізаючих оптичних фільтрів

Основними характеристиками цих фільтрів є довжина хвилі мінімуму пропускання – $\lambda_{min} = \lambda_0$; коефіцієнт мінімуму пропускання – T_{min} ; ширина області мінімального пропускання $\Delta\lambda_{0,5}$ на рівні $T=0.5$ і $\Delta\lambda_{0,1}$ – на рівні $T=0.1$ та відповідні їм значення довжин хвиль $\lambda_{0,5}$ і $\lambda_{0,1}$; довжина хвилі максимуму пропускання – λ_{max} , коефіцієнт максимуму пропускання – T_{max} [1-2].

На діапазоні 450-850 нм було проведено обчислювальний експеримент для визначення зміни спектрів пропускання відрізаючих фільтрів при зміні кута падіння θ_0 для s - та p -поляризацій світлових потоків.

Для проведення досліджень було розроблено інформаційний портал, що дає змогу проводити теоретичні розрахунки пропускну здатності заданого 17-ти шарового відрізаючого фільтра при падінні світла під кутом [3].

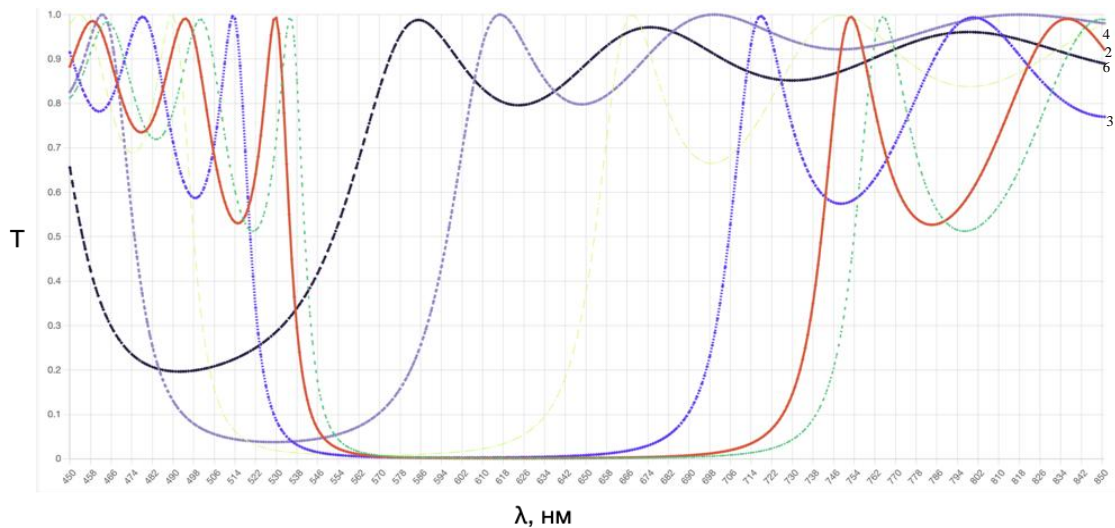


Рисунок 2. Трансформація спектрів пропускання 17-шарового відрізаючого фільтра з робочою довжиною хвилі $\lambda_0 = 630$ нм для p -поляризації при зміні кута падіння: 1– $\theta_0 = 0^\circ$; 2 – $\theta_0 = 15^\circ$; 3 – $\theta_0 = 30^\circ$; 4– $\theta_0 = 45^\circ$; 5 – $\theta_0 = 60^\circ$; 6 – $\theta_0 = 75^\circ$

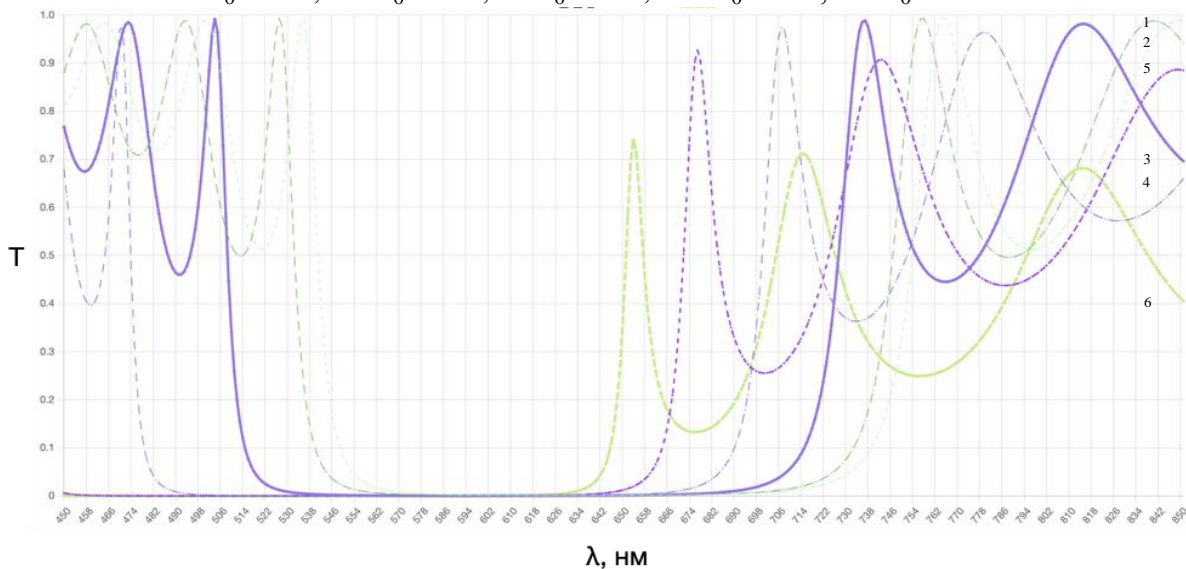


Рисунок 3. Трансформація спектрів пропускання 17-шарового відрізаючого фільтра з робочою довжиною хвилі $\lambda_0 = 630$ нм для s -поляризації при зміні кута падіння: 1– $\theta_0 = 0^\circ$; 2 – $\theta_0 = 15^\circ$; 3 – $\theta_0 = 30^\circ$; 4– $\theta_0 = 45^\circ$; 5 – $\theta_0 = 60^\circ$; 6 – $\theta_0 = 75^\circ$

Проаналізувавши рисунки 2 та 3, ми можемо зробити висновок, що проглядається певна тенденція у зміні характеристик відрізаючого фільтра. Значення максимуму коефіцієнта пропускання T_{max} при різних кутах падіння зображено у таблиці нижче.

Таблиця 1

Максимальні значення коефіцієнта пропускання T_{max} для s та p -поляризації

Поляризація\ Кут	0°	15°	30°	45°	60°	75°
s -поляризація	0.99407	0.99230	0.99112	0.97315	0.92610	0.74061
p -поляризація	0.99407	0.99444	0.99648	0.99904	0.99989	0.98773

Розглянувши графіки трансформації спектрів пропускання (рис. 2, 3), ми бачимо, що значення положення довжини хвилі при максимумі пропускання λ_{max} зменшується, бо графік зміщується ліворуч. Із таблиці 1 видно, що для *s*-поляризації при збільшенні кута падіння світла максимальне значення пропускання T_{max} поступово знижуються від 0.994071 нм при $\theta_0 = 0^0$ до 0.99112 нм при $\theta_0 = 30^0$, після чого T_{max} починає знижуватися стрімкіше, досягаючи 0.74061 нм при $\theta_0 = 75^0$. Для *p*-поляризації максимум пропускання T_{max} зростає від 0.99407 нм при $\theta_0 = 0^0$ до 0.98773 нм при $\theta_0 = 75^0$. Ширина області мінімального пропускання $\Delta\lambda_{0.5}$ при збільшенні кута падіння збільшується для *s*-поляризації та зменшується для *p*-поляризації. Довжина хвилі $\lambda_{0.5}$, що відповідає $T=0.5$ для відрізаючого фільтра при збільшенні кута падіння поступово зменшується як для *s*-поляризації, так і для *p*-поляризації, так само як і значення положення довжини хвилі при максимумі пропускання λ_{max} . Значення мінімуму коефіцієнта пропускання T_{min} для *s*-поляризованого світла зменшується, а для *p*-поляризованого – зростає. Значення положення довжини хвилі при мінімумі пропускання λ_{min} при збільшенні кута падіння зменшується практично однаково для *s*- та *p*-поляризації.

Рисунки 2 та 3, а також числові значення параметрів відрізаючого оптичного фільтра були отримані за допомогою розробленого програмного забезпечення [3]. Проводити подібні розрахунки може в онлайн режимі будь-хто бажаючий.

1. Пецко В.І., Міца О.В., Матяшовська Б.О., Шумило Н.Я. Моделювання просторово-поляризаційних залежностей для одного з типів відрізаючих оптичних фільтрів. Праці VIII міжнародної школи-семінару “Теорія прийняття рішень”. Ужгород: УжНУ, 2016. С. 213-214.
2. Petsko V., Mitsa O., Borkach E. Design of antireflection coatings of a small number of layers at the incidence of light in angle. Science and Education a New Dimension Natural and Technical Sciences. 2014, II(3), Issue 21, P. 63-65.
3. Портал для проведення обчислень параметрів оптичних багат шарових покриттів [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://filter.kl.com.ua/index.html>

**СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ
POSTER SECTION**

Структура і газочутливі властивості диоксиду олова з наночастинками золота

Бабіля М.І. Пилип П.П., Григоревський С.В., Могилюк І.М.

Ужгородський національний університет, Ужгород, пл. Народна 3

Адсорбційно-каталітичні властивості матеріалів на основі оксидів металів із частинками золота істотно залежать від розмірів частинок Au і характеру їх взаємодії з оксидним носієм. Ці фактори особливо сильно виражені тоді, коли розмір частинок Au не перевищує 5 нм. У даній роботі представлені дослідження адсорбційно-чутливих властивостей наноконкомпозитів SnO₂-Au, отриманих введенням розчинів золота з розмірами частинок менше 5 нм.

Структуру матеріалів досліджували методами: ПЕМ, СЕМ, РФА, РФЕС, ІЧ спектроскопії. Сенсори виготовляли з порошків SnO₂ і SnO₂-Au по товстоплівковій технології на платформах з оксиду алюмінію з нанесеними платиновими нагрівачем і електродами (Рис.1.). Вихідний сигнал $G = R_0/R_T$ визначали по відношенню до газів CO, CH₄, парів C₂H₅OH і суміші CO + CH₄.

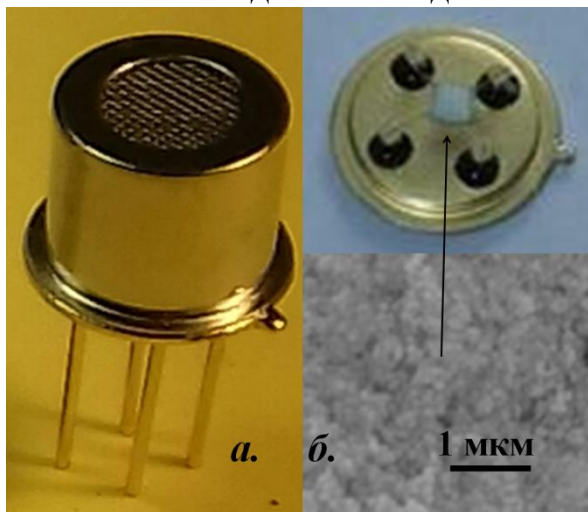


Рис.1. Зовнішній вид сенсора (а) та газочутливого елемента (б) на основі SnO₂-Au (0.2 мас.%), а також СЕМ-знімок поверхні газочутливого шару.

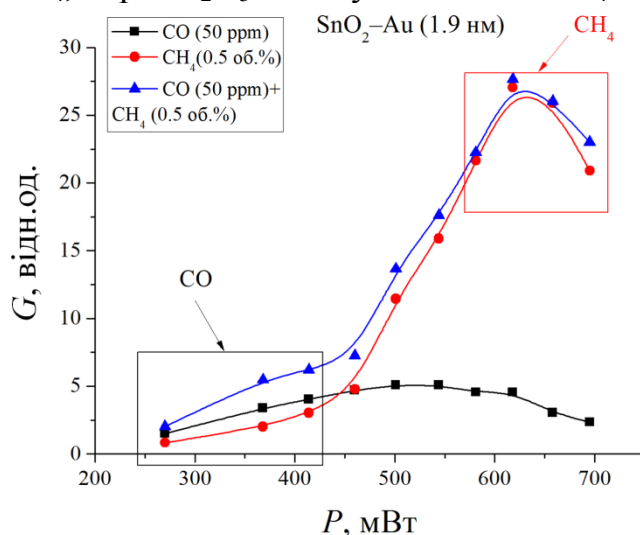


Рис.2. Залежність вихідних сигналів сенсорів SnO₂-Au (1.9 нм) від потужності при впливі окремих газів CO та CH₄ та суміші CO + CH₄. Оптимальні області детектування CO і CH₄ позначені рамками

Встановлено наявність в наноконкомпозитах SnO₂-Au поряд з металевим Au⁰ окислених станів золота (Au^{δ+}), що свідчить про взаємодію між SnO₂ і Au з перенесенням електронної густини [1]. При введенні Au з розміром частинок 1.9 і 3.5 нм в SnO₂ спостерігається збільшення вихідних сигналів сенсорів до газів CO, CH₄ та парів C₂H₅OH (Рис.2.). При споживаній потужності 0.55 ÷ 0.65 Вт сенсор SnO₂-Au (1.9 нм) дозволяє селективно детектувати метан, а при потужності 0.25 ÷ 0.43 Вт - монооксид вуглецю в газовій суміші CO + CH₄.

1. Maria Ivanovskaya, Evgeni Ovodok, Tatiana Gaevskaya, Dzmitry Kotsikau, Valentina Kormosh, Vitaliy Bilanych, Matej Micusik. Effect of Au nanoparticles on the gas sensitivity of nanosized SnO₂. //Materials Chemistry and Physics, Volume 258, 15 January 2021, 123858:1-9.

Калікс[4]аренхалконамід С-1011 зменшує виживаність клітин аденокарциноми молочної залози миші

Бавельська А.О.¹, Бабіч Л.Г.¹, Шликов С.Г.¹, Єсипенко О.А.², Горак І.Р.¹, Дробот Л.Б.¹, Костерін С.О.¹

¹Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України, вул. Леонтовича, 9, Київ, 01054

²Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, 02660

Клітини лінії 4T1 є високоінвазивними клітинами аденокарциноми молочної залози миші, які відповідають тваринній моделі раку молочної залози людини на IV стадії. Надекспресія адаптерного протеїну Ruk/CIN85 у клітинах аденокарциноми молочної залози миші супроводжується збільшенням швидкості міграції та інвазивного потенціалу. Каліксарени – це макроциклічні молекули, біологічна активність яких визначається хімічними групами на верхньому або нижньому вінці. У попередніх роботах ми показали, що калікс[4]аренхалконаміди здатні впливати як на рівень поляризації мембран мітохондрій, так і на концентрацію іонізованого Са у матриксі мітохондрій міометрія. На первинній культурі клітин міометрія та з використанням потенціал-чутливого зонда JC-1 показано модулювальний вплив калікс[4]аренхалконаміду з двома халконовими групами на поляризацію мембран мітохондрій. Метою цього дослідження було вивчити ефекти калікс[4]аренхалконаміду С-1011 на виживаність клітин 4T1 з різними рівнями експресії адаптерного протеїну Ruk/CIN85.

В дослідженні використовували сублінію клітин 4T1 зі стабільною надекспресією Ruk/CIN85 (RukUp-1) і відповідну контрольну сублінію Mock. Клітини 4T1 Mock і 4T1 RukUp-1 висівали в лунки 24-лункового планшета у кількості 50 тис. клітин/лунка в повному середовищі RPMI-1640, після чого додавали 0,1% DMFA (Контрольна група), 0,1 мкМ або 1 мкМ калікс[4]арену С1011. Через 24 год клітини трипсинізували і рахували кількість клітин в лунці з трипановим синім. За присутності 0,1 мкМ калікс[4]арену С-1011 у поживному середовищі виживаність клітин Mock та RukUp-1 зменшується на 19%. Збільшення концентрації калікс[4]арену С-1011 до 1 мкМ супроводжується зменшенням виживаності клітин Mock на 45%, тоді як виживаність клітин RukUp-1 не зазнає суттєвих змін у порівнянні з ефектами меншої концентрації.

Вимірювання відносних значень мембранного потенціалу $\Delta\psi$ мітохондрій клітинних ліній 4T1 Mock і 4T1 RukUp-1 проводили на протоковому цитометрі COULTER EPICS XLTM (Beckman Coulter, США) з використанням потенціал чутливого флуоресцентного зонда TMRM ($\lambda_{збуд.} = 488$ нм, $\lambda_{фл.} = 590$ нм). Склад середовища інкубації (мМ): 20 Hepes (pH=7,4), 125 KCl, 25 NaCl, 2 P_i (у вигляді K⁺-фосфатного буфера, pH 7.4), 5 сукцинату натрію, 0.1 мг/мл дигітоніну. Суспензію клітин ($2-2.5 \cdot 10^5$ /мл) інкубували з калікс[4]ареном С-1011 протягом 5 хвилин, контрольні проби – з аліквотою розчинника. Розрахунки СССР-чутливої складової інтенсивності флуоресценції

навантажених TMRM клітин показали, що мембранам мітохондрій клітин Mosk властивий більш високий рівень поляризації (67.80 ± 8.82 у.о., $n=5$) у порівнянні з клітинами RukUp-1 (25.42 ± 2.58 у.о., $n=4$). Інкубація перфорованих 0.01% розчином дигітоніну клітин 4T1 Mosk за присутності 1мкМ калікс[4]арену C-1011 супроводжувалась зниженням інтенсивності флуоресценції потенціал чутливого зонда TMRM, навантаженого у ці клітини. У той же час інкубація клітин 4T1 RukUp-1 з 1мкМ калікс[4]ареном C-1011 не вплинула на інтенсивність флуоресценції потенціал чутливого зонда TMRM, навантаженого у ці клітини.

Висновок. Вживаність клітин аденокарциноми молочної залози миші 4T1 Mosk зменшується на 45% за присутності протягом однієї доби 1 мкМ калікс[4]аренхалконаміду C-1011 у поживновному середовищі. Водночас, клітини сублінії 4T1 RukUp-1 є менш чутливими до дії C-1011. Один з можливих механізмів впливу калікс[4]аренхалконаміду C-1011 на клітини аденокарциноми молочної залози миші - модуляція рівня поляризації мембран мітохондрій. Одержані результати вказують на доцільність подальшого вивчення калікс[4]аренхалконаміду C-1011 як потенційного протипухлинного лікарського засобу.

Вплив пористості на акустичні властивості природніх цеолітів

Білак Д.В., Феделеш В.І.

Ужгородський національний університет, deniscartrans.com@gmail.com

Вимірювання швидкості звуку в твердих тілах дозволяє отримати важливу інформацію про фізичні і механічні властивості матеріалів, а саме визначити їх модулі пружності (жорсткість), характеристичні температури Дебая. Отримана до теперішнього часу інформація про пружні властивості природніх цеолітів досить обмежена, що не дозволяє використовувати їх при вирішенні нових технологічних завдань. Відомо, що пористість матеріалів може значно впливати на їх фізичні властивості, в тому числі, на ефектні модулі Юнга і зсуву, а також на коефіцієнт Пуассона, які є найважливішими характеристиками сучасних матеріалів. Мета цієї роботи - вивчення взаємозв'язку між такими параметрами як пористість, швидкості поширення і коефіцієнт затухання УЗ хвиль, ефективними модулями Юнга і зсуву. Вимірювання акустичних параметрів цеолітів проводилось класичним ехо-імпульсним методом[1], на зразках в виді паралелепіпеда розмірами 6*6*20мм. Відносна похибка вимірювань складала 10%.

Відомо[2], що основу структури цеолітів становлять кільця з тетраєдрів, утворених SiO_4 -, AlO_4 -, великі порожнини між якими з'єднані каналцями, розміри яких 2,8-8 Å. Загальний обсяг порожнин складає 24-32%.

Нами проведені вимірювання швидкостей поширення звуку для серії із 10 зразків цеолітів Сокирницького родовища. Основні результати досліджень для 4 зразків наведені в таблиці 1-2.

Таблиця 1.

Акустичний параметер	Зразок			
	№1	№2	№3	№4
$V_L^{\text{Розрах}}$, м/с	5780	6161	6222	6071
$V_L^{\text{Експер}}$, м/с	5250	5340	5410	5430
$VS_L^{\text{Розрах}}$, м/с	3380	3590	3920	4135
$VS_L^{\text{Експер}}$, м/с	3140	3270	3310	3360
α , дБ/см(1,2 МГц)	4,6	5,4	6,1	6,8

Таблиця 2.

Пружна постпійна	Зразок			
	№1	№2	№3	№4
Модуль Юнга, E, 10^{10} Па.	4,6	5,1	5,2	5,2
Модуль зсуву, G, 10^{10} Па.	1,7	1,85	1,93	2,0
<u>Коефіцієнт Пуассона</u>	0,35	0,38	0,35	0,30

Як видно з наведених результатів, виміряні швидкості звуку корелюють з результатами розрахунків, які проведені по методиці[3].

Таким чином, експерименти показують, що цеоліти Сокирницького родовища, розміри пористих каналів яких значно менші довжини звукової хвилі, поводяться як суцільне тіло з деяким проміжним значенням швидкості звуку і відповідним модулем пружності.

1. Труэл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. - Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М. Мир, 1972, 307с.
2. Лазаренко Є. К., Винар О. М. Мінералогічний словник, К.: Наукова думка. — 1975. — 774 с.
3. С.С. Секоян, В.Р. Шлегель, С.С. Бацанов, С.М. Гаврилкин, К.Б. Поярков, А.А. Гурков, А.А. Дуров - Влияние пористости и дисперсности материалов на скорость распространения звуковых волн - Прикладная механика и техническая физика. 2009. Т. 50, №4, с.121-122.

Fabrication of security elements holograms on the chalcogenide films surface by electron lithography

Bilanych B.V.¹, Shylenko O.I.²

¹*Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine*

²*Pavol Jozef Šafárik University in Košice, Košice, Slovak Republic*

Studies of the kinetics of the formation of a surface relief during electron irradiation of chalcogenide films of Ge-As-Se system showed the possibility of obtaining different types of reliefs on a single film depending on the radiation dose, film thickness and presence or absence of a conducting sub-layer [1]. It was found that the main role in the modification of the surface of chalcogenide films by the electron beam is played by the processes of charge formation and its transport in the irradiated region.

The aim of this work is to study the features and determination of the interaction parameters of the As-Se chalcogenide films with an electron beam, and also to determine the possibility of using this film for fabrication the master-original of the protective element by one-stage (dry) single-beam electronic lithography method in a wide range of radiation doses from $3 \cdot 10^3$ to $9.3 \cdot 10^7 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

The films were irradiated with a scanning electron microscope (SEM) Tescan, model VEGA. Accelerating voltage 30 kV, spot size $B = 0.64 \mu\text{m}$, electron beam current $I = 60 \text{ nA}$. When changing the exposure time of 0,05 ms to 5 s exposure dose of electron irradiation varied from $9.3 \cdot 10^3$ - $9.3 \cdot 10^7 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. To remove the surface charge under the action of an electron beam, the irradiation of the

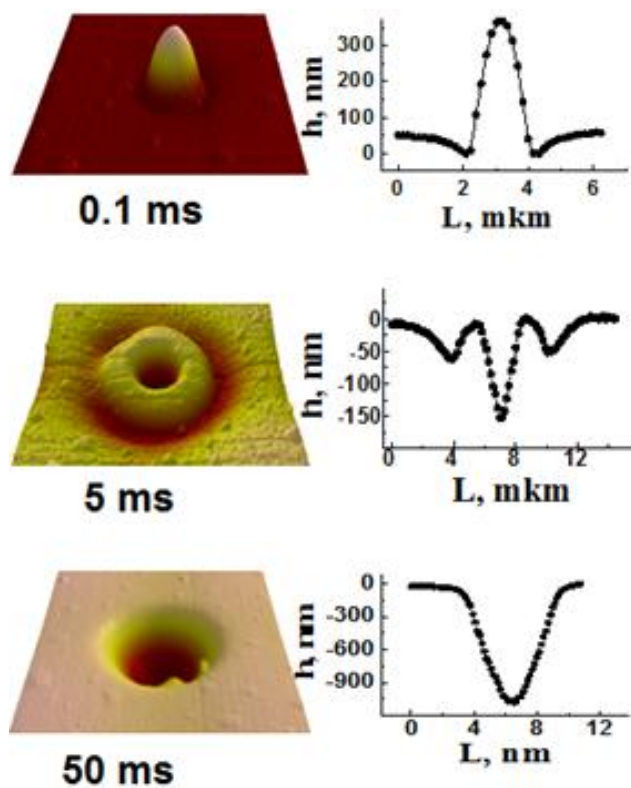


Fig. 1. AFM images and surface relief profiles induced by an electron beam on the surface of the As_4Se_9 film, which are formed at different irradiation times.

films was carried out in a low-vacuum atmosphere of the nitrogen at a residual pressure of 10 Pa. The structure of the induced surface relief of the film was studied using an atomic force microscope (AFM) (Bruker, ICON model) in the "tapping mode". Fig. 1 shows the scans of the irradiated regions of As_4Se_9 films and the profiles of the electron beam surface relief.

The kinetics of surface relief formation for As-Se films in the range from $9.3 \cdot 10^2$ to $9.3 \cdot 10^7 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ is characterized by three areas of radiation doses in which a relief of various shapes is formed with a continuous increase of irradiation dose. In

the range: $G < 1.2 \text{ mC.cm}^{-2}$ ($t < 65 \text{ }\mu\text{s}$) under the action of the electron beam, cones with a Gaussian profile are formed; $1.2 \text{ mC.cm}^{-2} < G < 46.5 \text{ mC.cm}^{-2}$ ($65 \text{ }\mu\text{s} < t < 2.5 \text{ ms}$) - the dose range in which formed cones of the Gaussian type remains practically unchanged; $46.5 \text{ mC.cm}^{-2} < G < 9.3 \cdot 10^4 \text{ mC.cm}^{-2}$ ($2.5 \text{ ms} < t < 5 \text{ s}$) is the range of doses in which craters of the same type are formed.

The appearance of a surface relief of various shapes on an chalcogenide films under electron irradiation indicates the possibility of using these materials as an electronic resists for a single-stage (without chemical etching) electron lithography [2]. The characteristic points (irradiation doses) and the parameters of the interaction of the electron beam with the As-Se films were calculated. Obtained results above make it possible to realize lithography on chalcogenide films both as negative (film expansion and formation of cones) and positive (film compression and crater formation).

Using DrawBeam software module included in the SEM software, standard images were taken by the negative and a positive electron lithography method on the

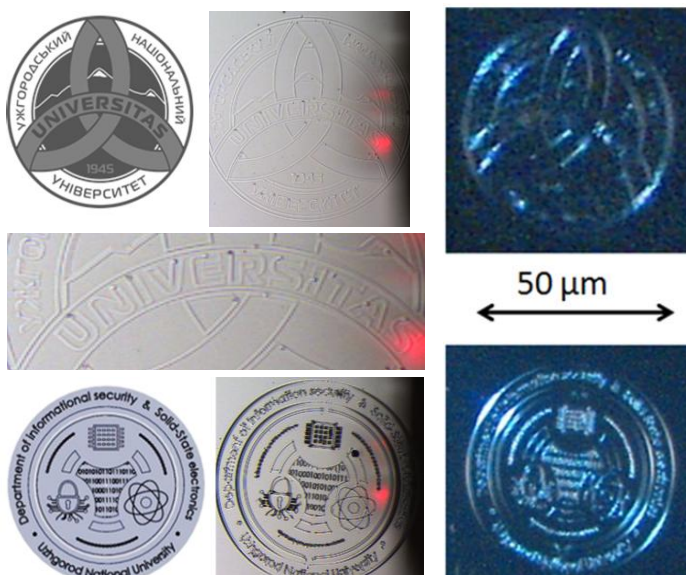


Fig. 2. View of some logos and their image on the surface of As_4Se_9_6 film in video camera of the atomic-force microscope and after their metallisation.

As_4Se_9_6 film. Also, images of some of the logos on this film were made, which can be used to create master-originals of the protective elements (Fig.2). The local dose of irradiation at the lithographic process corresponded to the maximum height of the surface relief and was $1.2 \text{ }\mu\text{C.cm}^{-2}$, which corresponds to an irradiation time of $65 \text{ }\mu\text{s}$. As a result, the height of the surface relief that forms the image data was about 270 nm . The metallized (Ti) surface images obtained are shown in Fig.2 (on right). As can be seen from Fig.2, despite the rather large diameter of the electron beam (640 nm), all the image elements are clearly visible.

Therefore, it can be assumed that making large-sized surface images ($> 1 \text{ mm}$) will significantly improve their quality, and using thinner ($\approx 5 \text{ nm}$) electron beams will make it possible to obtain high-quality images in the nanoregion.

1. V. Bilanych, V. Komanicky, M. Kozejova, A. Feher, A. Kovalcikova, F. Lofaj, V. Kuzma, V. Rizak, Surface patterning of Ge-As-Se thin films by electric charge accumulation, *Thin Solid Films*. 616 (2016) 86–94.
2. B.V. Bilanych, O. Shylenko, V.M. Latyshev, A. Feher, V.S. Bilanych, V.M. Rizak, V. Komanicky. Interaction of chalcogenide As_4Se_9_6 films with electron beam when used them as electronic resists // *Ukr. J. Phys.* 2020. Vol. 65, No. 3, p.247-253.

Relaxation processes in chalcogenide films during their irradiated with an electron beam of a scanning electron microscope

Bilanych V.V.¹, Shylenko O.I.²

¹*Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine*

²*Pavol Jozef Šafárik University in Košice, Košice, Slovak Republic*

The results of studies of the relaxation processes of chalcogenide films based on selenium when surface relief formation under their point irradiation with an electron beam are presented. It is shown that the films surface structuring is due to the charge relaxation in the irradiated region. Interpretation of electron-induced processes is made within the framework of a two-layer charge model.

Investigations of the interaction of electron beam with chalcogenide films have shown formation of a surface reliefs of various types depending on the charge deposited in the film. Recent studies with the ternary chalcogenide systems based on Ge-As-Se and As-Se have revealed unique electron-induced effects such as: electrohydrodynamic instability [1] or inversion of the shape of electron-induced surface relief [2, 3].

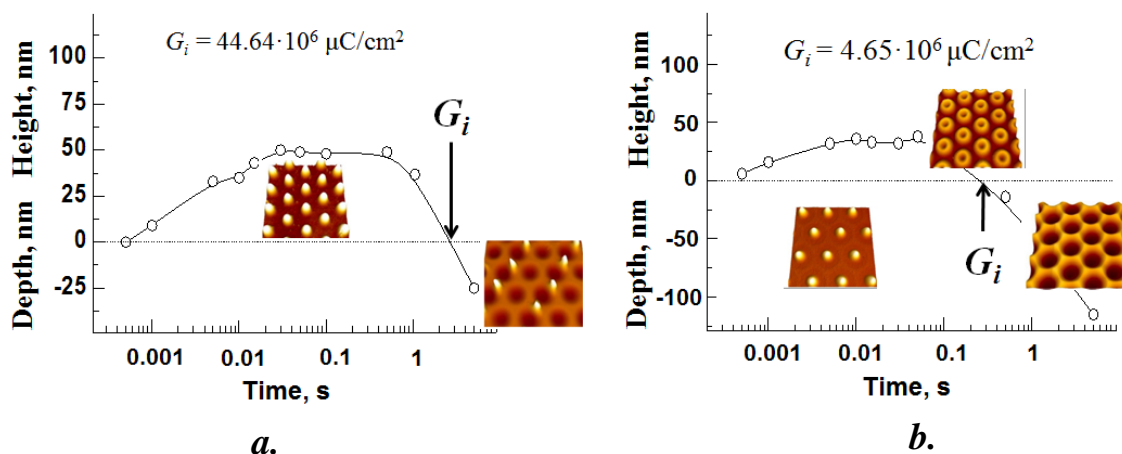


Figure 1. Relaxation of parameter of surface reliefs formed by electron beam on surface of $\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$ (a.) and $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ (b.) thin films.

The amorphous films of Ge-As-Se system with a thickness of $4 \mu\text{m}$ were prepared. These films were deposited on sapphire substrates. The films were irradiated with electron beam of a scanning electron microscope (SEM) Tescan, model VEGA. The following parameters were used: the accelerating voltage $V = 30 \text{ kV}$, spot size $B = 0.64 \mu\text{m}$, and electron beam current $I = 60 \text{ nA}$. The exposure times were changed from 0.05 ms to 5 s . The structure of the induced surface reliefs on the film surface was studied using an atomic force microscope (AFM) (Bruker, ICON model) in the “tapping mode”.

Figure 1 shows a surface reliefs formed on surfaces of $\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$ and $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ films as a function of irradiation time. It was found that various types of relief are formed on the surface of chalcogenide films - in the form of cones and depressions, or combined depending on the radiation dose. The figure shows the time

variation in the parameters of the surface relief caused by the relaxation of the charge inside the Ge-As-Se films.

It established that the formation of the surface relief on chalcogenide films is caused by structural changes in the films and the emergence of a space charge region (SCR) during the interaction between these films and the electron beam. It was found that, the characteristic formation time of the SCR in chalcogenide films involves two processes with different relaxation times τ_1 and τ_2 . These relaxation times were determined from analysis of the time dependences of the height and depth of the induced surface reliefs (see Figure 2) using the formulas $h(t) = h_0 - h_1 \exp(-t/\tau)$. The values of τ_1 and τ_2 are 0.008 s and 1.75 s and 0.002 s and 1.1 s for $\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$ and $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ films respectively. Figure 3 shown a schematic diagram of space charge region. In the initial stage of irradiation with electrons the SCR is concentrated mainly in the near-surface layer of the film. The size of SCR increases with increasing electron irradiation time and also due to charge diffusion due to Coulomb repulsion beyond the interaction region range.

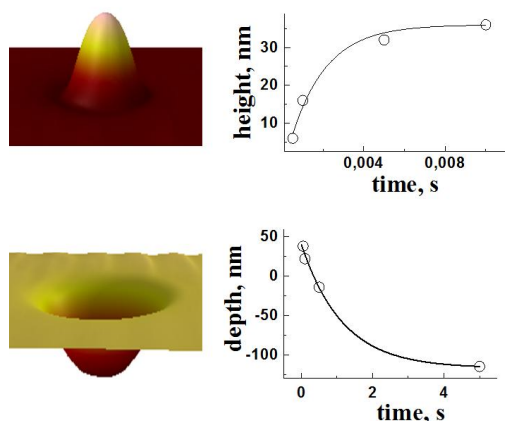


Figure 2. Time variation in the parameters of the surface relief caused by the relaxation of the charge inside the $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ film.

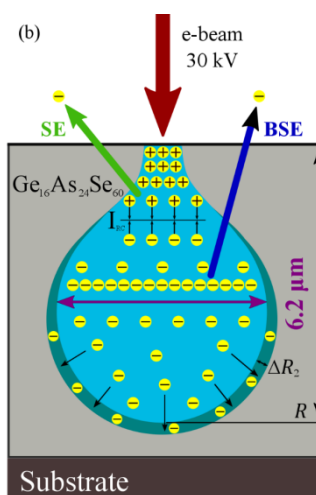


Figure 3. Schematic diagram of space charge region formed during interaction of primary electron beam with $\text{Ge}_{16}\text{As}_{24}\text{Se}_{60}$ film.

It was shown that in films with lower electrical conductivity the formation of SCR is faster and also the time of the surface relief crossover onset and the charge relaxation time is smaller.

1. V. Bilanych, V. Komanicky, M. Lacková, A. Feher, V. Kuzma, V. Rizak, Fabrication of meso- and nano-scale structures on surfaces of chalcogenide semiconductors by surface hydrodynamic interference patterning. //Mater. Res. Express, 2 (2015) 105201.1.–105201.8.
2. V. Bilanych, V. Komanicky, M. Kozejova, A. Feher, A. Kovalcikova, F. Lofaj, V. Kuzma, V. Rizak, Surface patterning of Ge-As-Se thin films by electric charge accumulation. //Thin Solid Films, 616 (2016) 86–94.
3. O. Shylenko, B. Bilanych, V. Bilanych, V. Latyshev, K. Saksl, Z. Molcanova, B. Balloková, J. Durisin, P. M. Lytvyn, A. Feher, V. Rizak, V. Komanicky. Investigation of structural changes in $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ amorphous thin films after electron beam irradiation with XAFS, XANES and Kelvin Force Microscopy. //Applied Surface Science, V.530, (2020), 147266:1-11.

Scanning shot-noise spectroscopy of robust edge currents in topological materials

Boliasova O.¹, Zhitlukhina E.¹, Seidel P.²

¹ *O. O. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, National Academy of Sciences of Ukraine, Nauki Avenue 46, 03028 Kyiv, Ukraine*

² *Institut für Festkörperphysik, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Helmholtzweg 3, 07743 Jena, Germany*

For many condensed-matter materials, the knowledge of dispersion spectra is not enough to predict their ordered phases and responses to external stimuli. Symmetry considerations were previously used for this purpose. Recently, solids have been reclassified using a novel single-electron topology approach that goes far beyond a simple set of the symmetry elements. As a result, all known inorganic compounds were categorized into trivial and topological materials. Understanding the role of the topology shifted the focus of the materials science from symmetry breaking to quantum geometry. In many novel electronic and magnetic phases, quantum superposition and entanglement are fundamental issues determining their properties while not revealed by classical probes.

As known, the topological properties characterized by a global integer quantity are invariant under smooth geometrical deformations or material changes. Therefore, the related physical quantities have some form of topological protection, since they are guaranteed to withstand any continuous disturbance. In particular, it relates edge states with a strong immunity to distortions of the sample. Although they originate from the internal topology, the near-boundary states exhibit properties, forbidden in the bulk. Canonical example of such phenomenon is the quantum Hall effect where electrons are moving along cyclotron orbits in the bulk while the quantum transport is dominated by unidirectional propagating states localized at the boundaries and robust against local perturbations.

Recently, a new intriguing physics was found at the boundary between two active fields of research, non-Hermitian systems and topological effects. In quantum samples, broken Hermiticity means a lack of probability conservation, or a loss of quantum information to the environment. For classical-wave (electromagnetic or mechanical) phenomena, non-Hermiticity is related to a lack of conservation of the wave energy. In this case, novel effects were observed, using active mechanisms that couple local degrees of freedom of artificial materials to the environment. Such topological classical-wave systems allow for robust point-to-point energy guiding with an engineered immunity to disorder or geometrical imperfections. That is why now there is a surge of activity in the study of non-conservative topological systems. A key challenge to discriminate between quantum and classical phenomena in the topologically protected charge transport concerns experimental techniques able to explore and/or to control quantum properties of the edge currents. In this contribution, we propose to perform this task by studying quantum interference effects in metallic-like edge channels applying an interferometric phase-sensitive setup formed by two independent scanning probe tips.

Following Laughlin's heuristic reasoning for the integer quantum Hall effect, we limit ourselves to a two-dimensional Corbino disk with a uniform density of mobile carriers in the quantum Hall effect plateau. The one-dimensional quantum ring is assumed to be quantum-coherent and bounded by two Y-shaped splitters in contacts with two probe tips (normal N and superconducting S) controlled by conventional scanning equipment. We have calculated the current I , differential conductance dI/dV , and zero-frequency shot noise S as a function of the applied voltage bias V . We limit ourselves to the low-frequency limit of the spectral density $S(V)$, which is the Fourier transform of the correlation function $S(t-t') = \langle \Delta I(t) \Delta I(t') \rangle$ with $\Delta I(t) = I(t) - \langle I(t) \rangle$, the current fluctuation depending on time t :

$$S(V) = \frac{4e^2}{h} \int_0^{eV} \left[|R^{ee}(\varepsilon = eV)|^2 \left(1 - |R^{ee}(\varepsilon = eV)|^2\right) + |R^{eh}(\varepsilon = eV)|^2 \left(1 - |R^{eh}(\varepsilon = eV)|^2\right) \right] d\varepsilon + \frac{8e^2}{h} \int_0^{eV} |R^{ee}(\varepsilon = eV)|^2 |R^{eh}(\varepsilon = eV)|^2 d\varepsilon.$$

This result can be compared with the normalized differential conductance spectra $G(V) = (dI(V)/dV)_S / (dI(V)/dV)_N$:

$$G(V) = 1 - |R^{ee}(\varepsilon = eV)|^2 + |R^{eh}(\varepsilon = eV)|^2.$$

Both formulas are valid at zero temperature, $R^{ee}(\varepsilon)$ and $R^{eh}(\varepsilon)$ are probability amplitudes for electron retroreflection and electron-into-hole scatterings, respectively.

The presence of the S tip strongly enhances sensitivity of the shot-noise spectra $S_I(V)$ to the charge transmission regime across the quantum ring. Observation of this effect in external magnetic fields together with related conductance spectra that is shown in Fig. 1 will prove the presence of quantum correlations in the charge flow localized at the edges of the sample. Even more, in classical-wave systems, the shot noise is absent, and its measurement will unambiguously exhibit the nature of the currents under discussion. We expect that the proposed two-probe experiments can be realized nowadays with already existing techniques.

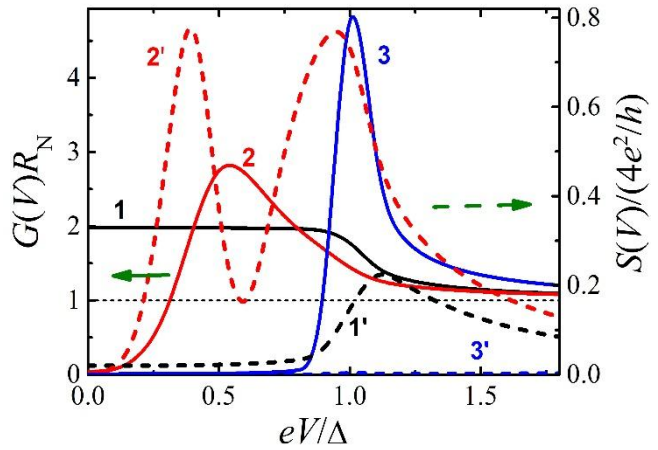


Fig. 1. Dependence of conductance $G(V)R_N$ (solid lines) and shot noise $S(V)/(4e^2/h)$ (dashed lines) spectra. The magnetic flux through the quantum loop is 0, $0.01h/e$, and $0.1h/e$ (curves 1, 2, and 3), $R_N = (dI(V)/dV)_N$, Δ is the energy gap of an S tip.

This work was supported by the joint German-Ukrainian project “Controllable quantum-information transfer in superconducting networks” (DFG project SE 664/21-1, No. 405579680 and NRFU project F81/41396).

Дослідження модифікованих ртуттю аморфних плівок Se методом раманівської спектроскопії

Грещук О.М.¹, Юхимчук В.О.¹, Макар Л.І.², Рубіш В.М.¹, Поп М.М.^{2,3}, Ясінко Т.І.²,
Бендзо Ю.В.³, Заяць Т.М.³

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова, Проспект Науки, 41, 03028, Київ, Україна

² Інститут проблем реєстрації інформації НАН України, 88000, Ужгород, вул. Замкові сходи, 4 center.uzh@gmail.com

³ Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна

Сполуки HgSe належать до групи напівпровідників типу A₂B₆, які широко використовують для виготовлення хімічних джерел струму, люмінофорів, фоточутливих елементів, електронних пристроїв тощо. Тому формування нанокристалів HgSe та дослідження їх властивостей на сьогодні є досить актуальною задачею.

В наших дослідженнях аморфних плівок Se методами X-променевої дифрактометрії та скануючої електронної мікроскопії (SEM) було встановлено, що витримка їх в парах Hg протягом певного часу призводить до формування в аморфній матриці Se нанорозмірних включень іншої фази, яке супроводжується появою на рентгенівських дифрактограмах слабо виражених рефлексів [1, 2]. Зі збільшенням часу витримки селенових плівок в парах Hg рефлекси стають більш вираженими, а їх положення добре узгоджується з положенням рефлексів на експериментальних дифрактограмах кристалічного селеніду ртуті кубічної модифікації, одержаного гідрохімічним методом [3, 4]. Як свідчать дослідження поверхні модифікованих плівок методом SEM, змінюється і їх морфологія. [2]. Підтвердити даний висновок про формування в аморфних плівках Se включень HgSe та встановити їх фазовий стан можуть результати їх досліджень методом раманівської спектроскопії, який є чутливим, неруйнівним та інформативним методом вивчення структури халькогенідних стекел і плівок на їх основі.

В даній роботі наведені результати досліджень структури аморфних, відпалених та витриманих в парах ртуті плівок селену методом раманівської спектроскопії.

Аморфні плівки Se товщиною 500 нм одержували методом вакуумного випаровування склоподібного селену із квазізамкнених ефузійних комірок на невідігрівані скляні підкладки. Кристалізація плівок здійснювалась шляхом їх нагрівання до температури 425 К зі швидкістю 6 К/хв. Модифікування плівок селену здійснювалося в спеціальних герметичних контейнерах шляхом їх витримки в парах ртуті протягом 0,5; 1 та 1,5 годин при температурах 290-293 К. Дослідження мікрораманівських спектрів свіжовиготовлених, відпалених і модифікованих ртуттю плівок Se проводились при кімнатній температурі на спектрометрі Horiba Jobin-Yvon ($\lambda_{36} = 671$ нм).

Раманівські спектри аморфної і кристалічної плівок Se наведені на рис. 1. В спектрі свіжовиготовленої плівки Se (рис. 1 а) проявляються інтенсивна смуга з максимумом 250 см⁻¹ і слабка особливість у вигляді плеча при 231 см⁻¹.

Смуга при 250 см^{-1} відповідає коливанням атомів селену в нанокластерах Se_8 , а особливість при 231 см^{-1} – коливанням атомів в ланцюжкових угрупованнях Se_n .

Спектр закристалізованої плівки (рис. 1 б) містить інтенсивну смугу з максимумом 235 см^{-1} і слабку особливість при 253 см^{-1} . Такі зміни в спектрі плівки після відпалу свідчать, що структура фази, яка виникає при кристалізації плівки, відповідає структурі тригонального селену.

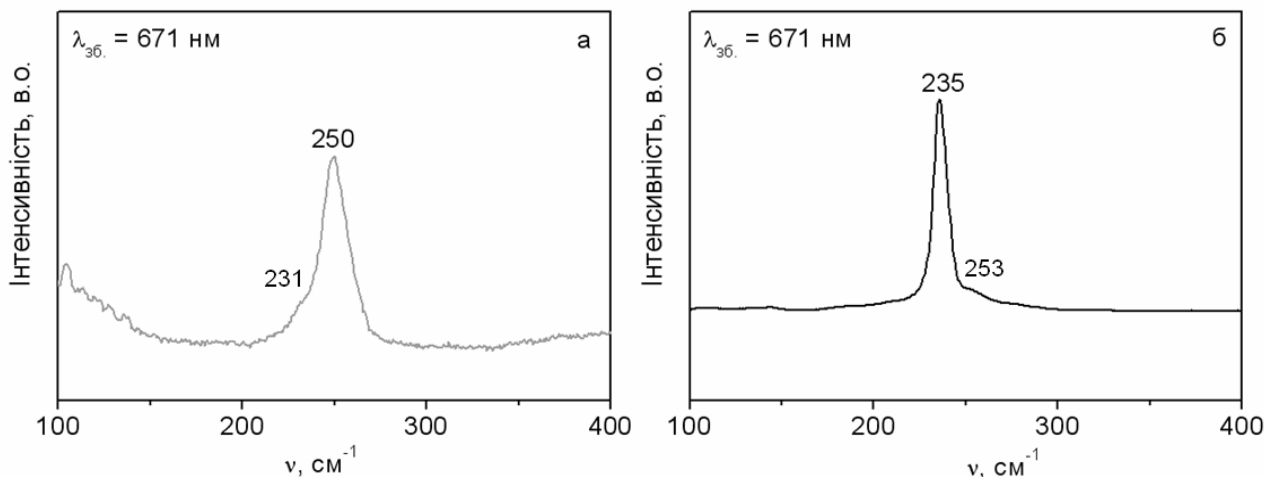


Рис. 1. Раманівські спектри аморфної (а) і кристалічної (б) плівок селену.

Раманівський спектр аморфної плівки Se, витриманої в парах ртуті протягом 1,5 год., наведений на рис. 2. В спектрі спостерігається інтенсивна смуга з максимумом 231 см^{-1} , менш інтенсивна смуга при 250 см^{-1} та слабкі розмиті особливості при 168 і 194 см^{-1} . При менших часах витримки плівок в парах Hg (0,5 і 1,0 год.) останні особливості в раманівських спектрах не проявляються. Аналіз зареєстрованого спектру та порівняння його із раманівськими спектрами, наведеними в [5], дає можливість зробити висновок, що обробка плівки в парах ртуті приводить до формування в структурній сітці Se кристалічних нановключень HgSe. В роботі [5] досліджувалися раманівські спектри нанокластерів HgSe, сформованих у порах двох типів цеолітових каркасів: LTL (трубчасті пори) і Nd-Y (майже сферичні пори). Нанокластери HgSe були синтезовані в цеолітових матрицях шляхом хімічного осадження парів.

Згідно результатів роботи [5], раманівський спектр структури LTL/HgSe містить три яскраво виражені смуги при 180 , 202 і 263 см^{-1} , така ж смуга (263 см^{-1}) спостерігається і в спектрі структури LTL/Se. В спектрі структури Nd-Y/HgSe проявляються смуги при 168 і 192 см^{-1} , які автори цієї роботи пов'язують з формуванням в порах нанокластерів HgSe. Розмита слабка смуга при 238 см^{-1} обумовлена наявністю в структурі Nd-Y/HgSe розупорядкованих ланцюжків селену.

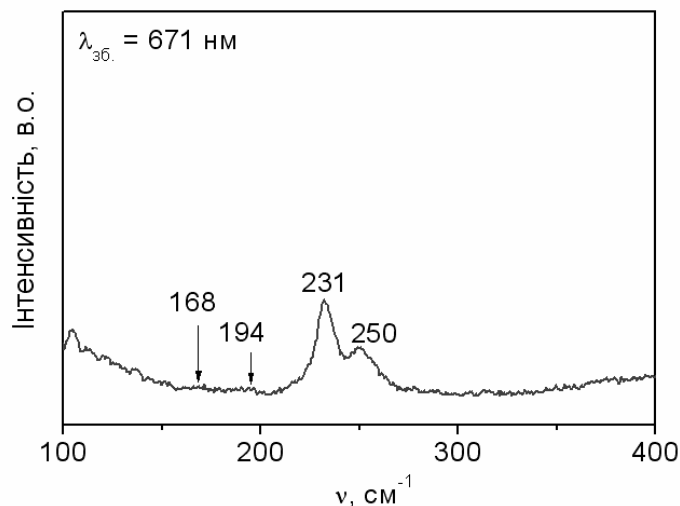


Рис. 2. Раманівський спектр аморфної плівки селену, витриманої в парах ртуті протягом 1,5 год.

Як видно з рис. 2 практично таке ж положення (168 та 194 cm^{-1}), як і для структури Nd-Y/HgSe (168 та 192 cm^{-1}), займають слабкі особливості в раманівському спектрі плівки селену, модифікованої ртуттю. Це дає нам змогу стверджувати, що при модифікуванні ртуттю аморфних плівок селену, в них зароджуються і ростуть кристалічні нановключення селеніду ртуті кубічної модифікації.

1. Пісак Р.П. Вплив парів ртуті на структуру аморфних плівок селену // Реєстрація, зберігання і обробка даних: зб. наук. праць за матеріалами щорічної підсумкової наукової конференції. – К.:ІПРІ НАН України. – 2020. – С. 49 - 51.
2. Makar L.I., Mudry S., Nykyruy L., Pisak R.P., Rubish V.M., Shtablavyi I., Bespalov S.A., Solomon A.M., Yavorskyi R.S. Formation of HgSe nanocrystalline inclusions in the matrix of amorphous selenium films // Mat. Intern. Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-6)”. – Uzhgorod, Ukraine. – 2020. – P. 267 - 269.
3. Esmaeili-Zare M., Salavati-Niasari Masoud, Sobhani Azam. Simple sonochemical synthesis and characterization of HgSe nanoparticles // Ultrasonics Sonochemistry. - 2012/ - V.19, - Is. 5, P. 1079 - 1086,
4. Salavati-Niasari M., Esmaeili-Zare M., Sobhani Cubic A. HgSe nanoparticles: sonochemical synthesis and characterisation // *Micro & Nano Letters*. – 2012. - V.7, No.12, P.1300 - 1304.
5. Abeykoon A.M.M., Castro-Colin M., Anokhina E.V., Iliev M.N., Donner W., Brunelli M., Jacobson A.J., Moss S.C. X-Ray scattering studies of HgSe nanoclusters in zeolite // *Metallurgical and materials transactions A*. – 2008. – V. 39 A. – P. 3179 - 3183.

Optical signals registration unit for fiber optic temperature sensor

Chychura Ig.I.¹ Kutchak S.V.,¹ Chychura Iv.I.,² Osefiana S.C.¹

¹National University of Uzhhorod, Uzhhorod, Ukraine,

²Institute of Electron Physics, Ukrainian National Academy of Sciences, Uzhhorod, Ukraine,

A special place among a significant number of fiber-optic sensors is occupied by temperature sensors (FOTS) with amplitude modulation of the optical signal at a certain wavelength. Such sensors, due to the simplicity of their design, reliability, reproducibility of results and satisfactory technical characteristics, as well as the possibility of application in areas of explosion hazard, are increasingly used in engineering and industry. The principle of operation of such sensors is based on the registration of the change in the transmission of the semiconductor sensing element at a fixed wavelength with temperature variation. In this regard, much attention is paid to a specialized device, which is designed for registration and priority analog processing of the information signal received by the FOTS. Since the cost of spectral complexes for the study of optical fibers is quite high, it is not technically feasible to determine the technical characteristics, testing and calibration of FOTS with sensitive elements based on semiconductors materials. Therefore, the task is to develop specialized recorders of information signals received from FOTS. This means that such a device must provide controlled light fluxes, which are generated and recorded by no inertial optoelectronic devices (LED, photodiode) and a progressive circuit for processing the optical signal obtained by FOTS with sensitive element.

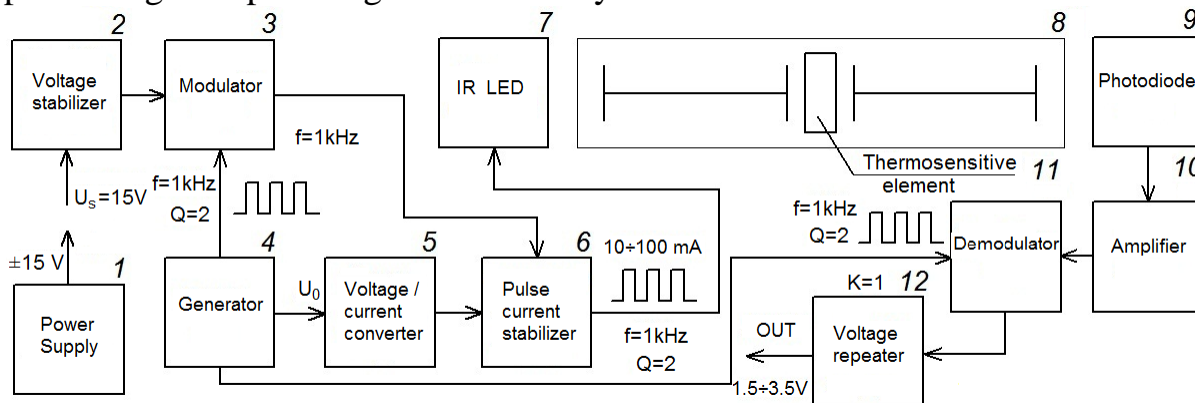


Fig.1. Combined block diagram of the optical electronic recorder of FOTS

We have proposed an innovative unit for analog processing of measuring information for FOTS with amplitude modulation of the optical signal. The scheme is based on the principle of non-traditional use of the integrated circuit $\mu A727M$, which is an element of the "modulator/demodulator" and protects the output signal from intermodulation interference, unauthorized illumination and the influence of multiplicative interference. The combined block diagram of the optoelectronic recorder is shown in Fig.1. It is conventionally divided into two parts: the emitter unit, which provides a modulated stabilized light flux, and the photo detector unit based on the amplifier and demodulator, which is connected via a fiber-optic connector to the FOTS.

The LED radiation modulation circuit consists of a modulator (3) built into the generator chip (4) and an input voltage stabilizer (2). The modulator is built on a pair of matched field-effect transistors and modulates (in amplitude) the input stabilized voltage with a frequency of $f_m = 1$ kHz ($Q = 2$). Pulses of modulated voltage of a given amplitude are fed to the converter "voltage/current" and pulse transistor current stabilizer (6). Voltage pulses with the same technical characteristics create at the output of the current stabilizer pulses, the amplitude of which can be modulated from 10 to 100 mA, which provide power to the selected LED (7), which serves the FOTS. The pulsed radiation of the LED passes through the fiber-optic path and, depending on the temperature, changes its amplitude at the output of the FOTS (8). The photodiode (9) detects the change of the optical signal. The amplifier (10) amplifies the amplitude to the required value for subsequent processing and supplies this signal to the demodulator. The demodulator converts this pulse signal at a frequency of 1 kHz synchronously and in phase with the key elements of the modulator (3). A key element of the demodulator are identical field-effect transistors that are used in the modulator, which ensures the synchrony and in-phase operation of the modulator and demodulator. As a result, the output of the demodulator is a constant component of the output information signal, which corresponds to the change in the transmission of FOTS with temperature variation. To provide a variety of output devices in the circuit included an additional operational voltage repeater, which provides a fairly good consistency of the input and output impedance. This allows us to use a variety of indicator devices from analog pointer voltmeters to modern analog-to-digital converter, including those that are part of microcontrollers.

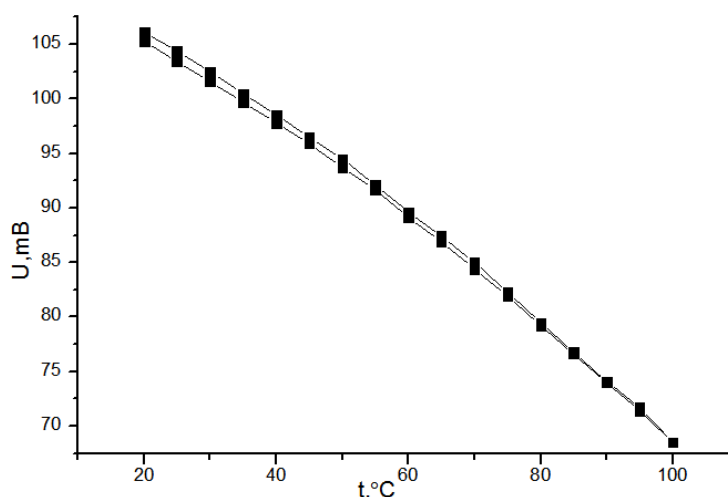


Fig.2. Dependence of the voltage at the output of the FOTS circuit from the temperature of thermosensitive element.

Fig. 2 shows the results of temperature measurement for sensitive element based on $\text{As}_{45}\text{Se}_{55}$ ($\lambda_0 = 808$ nm), which were obtained using an experimental model of the described recorder. During the measurement, the thermosensitive element was heated to a temperature of 100°C and then cooled to room temperature. A small deviation of the heating and cooling curve (maximum difference of about 1.5 mV) may be due to changes in the optical properties of the material.

Раманівське і ІЧ-Фур'є просторове картографування секторального розподілу легуючої домішки бору в напівпровідникових алмазах р-типу

Даниленко І.М.¹, Ніколенко А.С.¹, Стрельчук В.В.¹, Стубров Ю.Ю.¹,
Івахненко С.О.², Коваленко Т.В.²

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ, пр. Науки 41, 03028 Київ, Україна

² Інститут надтвердих матеріалів ім. В. Бакуля НАНУ, вул. Автозаводська 2, 04074 Київ, Україна

Алмаз є перспективним матеріалом для силової та високочастотної електроніки. Сьогодні на основі CVD-алмазу були продемонстровані біполярні, та польові транзистори, та діоди Шоттки. На сьогодні розвиток алмазної електроніки стримує відсутність алмазних підкладок великої площі з низькою густиною дефектів для гомоепітаксії алмазу. Для вирішення проблеми отримання великих монокристалів напівпровідникового алмазу перспективним є використання методу температурного градієнта в умовах високого тиску і високої температури (НРНТ).

Бор є найбільш прийнятною домішкою для отримання напівпровідникового алмазу р-типу. Однак, леговані бором НРНТ алмази, мають нерівномірний розподіл легуючої домішки, що залежить від сектору росту. В якості епітаксійних підкладок для потреб алмазної електроніки бажаними є односекторні пластини НРНТ-алмазу з рівномірним розподілом дефектно-домішкового складу. Для отримання односекторних пластин алмазу з параметрами, що відповідають потребам твердотільної електроніки, важливим є прогнозування та контроль просторового розподілу домішки бору.

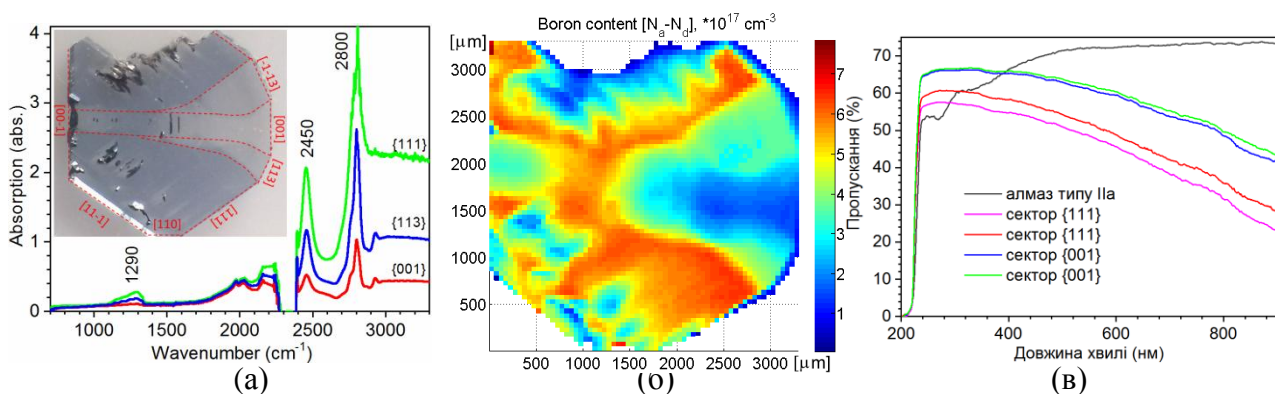


Рис.1. (а) зображення та ІЧ спектри багатосекторної пластини алмазу типу Ib; (б) просторовий розподіл некомпенсованої домішки бору отриманий методом ІЧ картографування; (в) спектри оптичного пропускання секторів росту {111} та {001} пластини алмазу типу Ib. Для порівняння наведено спектр пластини алмазу типу Ia.

В даній роботі з використанням методів скануючої раманівської та ІЧ мікро-спектроскопії та UV-VIS-спектроскопії досліджено просторовий розподіл структурних параметрів та концентрації домішки бору в багатосекторних {100}, {110}, {113} та {111} пластинах алмазу типу Ib, вирізаних паралельно (рис.1а) та перпендикулярно до вісі росту кристалу. Кількісну оцінку

концентрації некомпенсованої домішки бору $[N_A-N_D]$ та її просторового розподілу проведено з аналізу інтенсивності трьох смуг ІЧ поглинання (1290, 2454 та 2800 cm^{-1}), обумовлених домішкою бору (рис.1а). Отримані карти просторового розподілу $[N_A-N_D]$ (рис.1б) демонструють значну секторальну неоднорідність домішкового складу досліджуваних багатосекторних пластин алмазу. Чітко вирізняються сектори росту (001), (113) та (111). Найвищу концентрацію бору $\sim 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ зареєстровано для сектору росту (111), а найменшу $\sim 0,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ для сектору (001). Просторовий розподіл концентрації домішки бору є неоднорідним також в межах кожного з секторів росту. Просторовий розподіл бору також візуально корелює із оптичним зображенням пластини – більш сині ділянки відповідають більшій концентрації бору. В спектрах оптичного пропускання (рис.1в) реєструється значне пропускання в УФ області спектру від $\sim 225 \text{ nm}$, що поступово зменшується з довжиною хвилі, та обумовлено фотоіонізаційним континуумом домішки бору, що починається в ІЧ області від $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$, простягається у видиму область спектру, обумовлюючи синій колір кристалів. Зареєстроване менше пропускання для сектору росту {111} обумовлено більшою концентрацією домішки бору в порівнянні з сектором {001}.

Раманівська карта (рис.2) показує досить рівномірний розподіл інтенсивності основної, обумовленої домішкою бору, фонної смуги 580 cm^{-1} в межах кожного з секторів росту, та різку різницю на границі переходу між секторами росту {-1-13} та {-1-11}, що відображає неоднорідний розподіл домішки бору в різних секторах росту алмазної пластини.

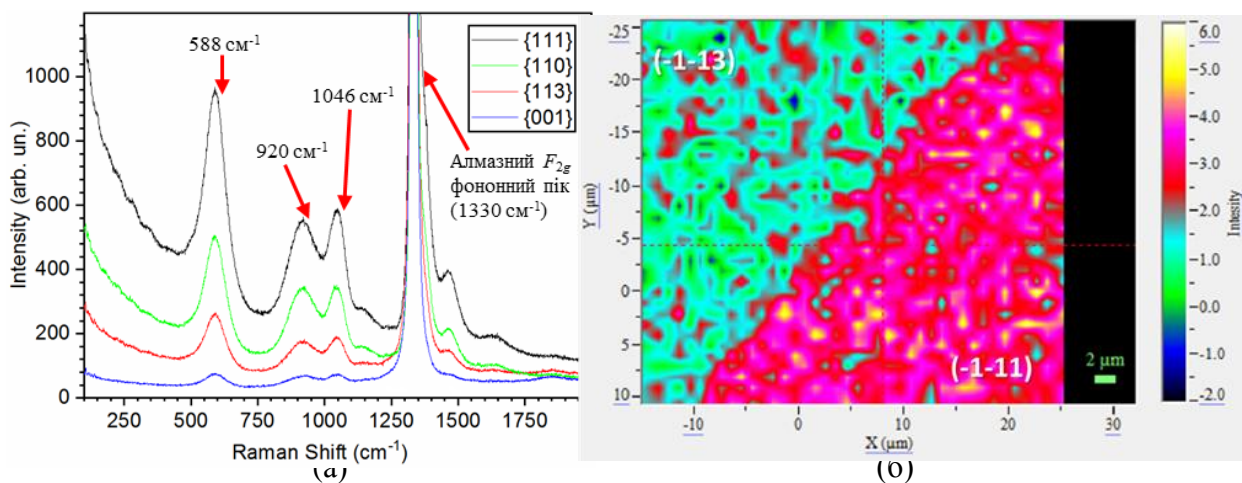


Рис.2. (а) Раманівські спектри, виміряні від різних секторів росту монокристалу алмазу типу Ів; Раманівська карта розподілу інтенсивності смуги 580 cm^{-1} на границі секторів росту {-1-13} та {-1-11} багатосекторної пластини алмазу типу Ів.

Таким чином, дані скануючої мікро-раманівської спектроскопії добре узгоджуються з даними мікро-ІЧ картографування та UV-VIS-спектроскопії, демонструючи суттєво нерівномірний розподіл домішки бору в різних секторах росту, а також різкий на (субмікронному рівні) стрибок концентрації на границі секторів росту.

Робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України в рамках проекту № 2020.02/0160 “Розробка нових складів розчинників вуглецю для вирощування монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності з контрольованим вмістом домішок азоту і бору з метою створення концепційних конструкцій електронних приладів”.

Застосування природного полімеру як інгібітора корозії

Даниляк М.-О. М., Максішко Ю. Я., Зінь І.М., Корній С.А.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, 79060, м. Львів
danyliak-olena@ukr.net

Гуміарабiк (камедь акації) – природний полісахарид, отриманий з різних видів дерев акації. Завдяки водорозчинності, нетоксичності та біодеградабельності його широко застосовують у харчовій та лакофарбовій промисловості як стабілізатор та емульгатор [1]. Гуміарабiк складається з мономерів D-галактози, пов'язаних (1,3)-глікозидним зв'язком з розгалуженнями з арабінози, рамнози, галактози та глюкуронової кислоти [2]. Оскільки він має численні полярні функціональні групи і повинен краще адсорбуватися на металевій поверхні ніж мономерні інгібітори, то оцінка його інгібувальної дії по відношенню до електрохімічної корозії вуглецевої сталі 09Г2С у 0,1% NaCl представляла науковий і практичний інтерес.

Корозійну тривкість сталі 09Г2С досліджено методом потенціодинамічної поляризації (рис. 1), використовуючи потенціостат MТechСOR–500, насичений електрод порівняння Ag/AgCl та допоміжний платиновий електрод. За результатами поляризаційних досліджень потенціал та струм корозії сталі 09Г2С у 0,1% розчині NaCl становлять -0,55 В та $7 \cdot 10^{-3}$ мА/см² відповідно. Після додавання полісахаридного інгібітора в корозивне середовище струм само розчинення металу зменшується і при концентрації 2 г/л він найнижчий, що в ~2 рази менше ніж в неінгібованому розчині.

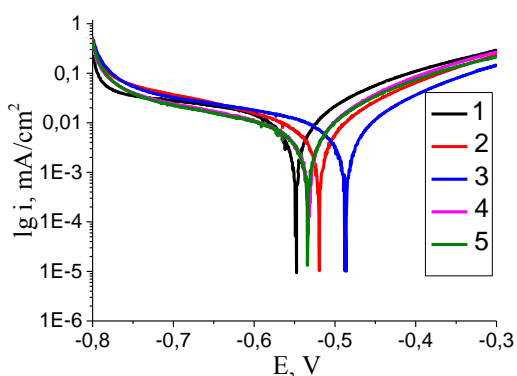


Рис. 1. Поляризаційні криві сталі 09Г2С після 3 год експозиції у 0,1% розчині NaCl з різною концентрацією гуміарабіка: 1 – 0 г/л; 2 – 0,5 г/л; 3 – 1 г/л; 4 – 1,5 г/л; 5 – 2 г/л.

1. Shen Ch. Gum Arabic as corrosion inhibitor in the oil industry: experimental and theoretical studies / Ch. Shen, V. Alvarez, J. D. B. Koenig, J.-Li Luo // Corrosion Engineering, Science and Technology. – 2019. – Vol. 54:5. – P. 444-454.
2. Sarika P.R. Modified gum arabic cross-linked gelatin scaffold for biomedical applications / P.R. Sarika, K. Cinthya, A. Jayakrishnan, P.R. Anilkumar, N.R. James // Materials Science and Engineering: C. – 2004. – Vol. 43, 1. – P. 272-279.

Nanocomposites of poly(2-aminothiazole) with graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes

Dubenska L.

*Ivan Franko National University of Lviv 6/8 Kyryla & Mefodia str., 79005 Lviv, Ukraine
lidiya.dubenska@gmail.com*

Poly(2-aminothiazole) (PAT) is relatively unstudied conjugated polymer with a lot of potential applications in many fields. Great attention of researchers is especially caused by biological activity of 2-aminothiazole and its derivatives: antimicrobial and antitumor properties [1]. Moreover, poly(2-aminothiazole) is a potential object for the study of magnetic centers in metalloproteins. Excellent adsorption properties, which are because of the sulfur- and nitrogen-rich subgroups of 2-aminothiazole, to toxic heavy metal ions, such as Ni(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Ag(I), are of no less interest to the scientists [2]. Study of graphene oxide (GO) and multiwalled carbon nanotubes is active because of their special chemical and physical properties, such as great conductivity and large surface area. Composites of these carbon nanoclusters with conjugated polymers can exhibit unpredictable properties. For example, PAT-GO based composites have shown potential applications as wear reduction, anticorrosion, antistatic coatings, electromagnetic interference shielding [3].

In this work we studied nanocomposites of PAT with GO and multiwalled carbon nanotubes synthesized both chemically [4] and electrochemically.

As an initiator copper chloride was added, which is considered to be environment-friendly, non-toxic and cheap oxidant [5]. Influence of carbon nanoclusters on the structure (Fig.1) and electric properties of polymer were studied.

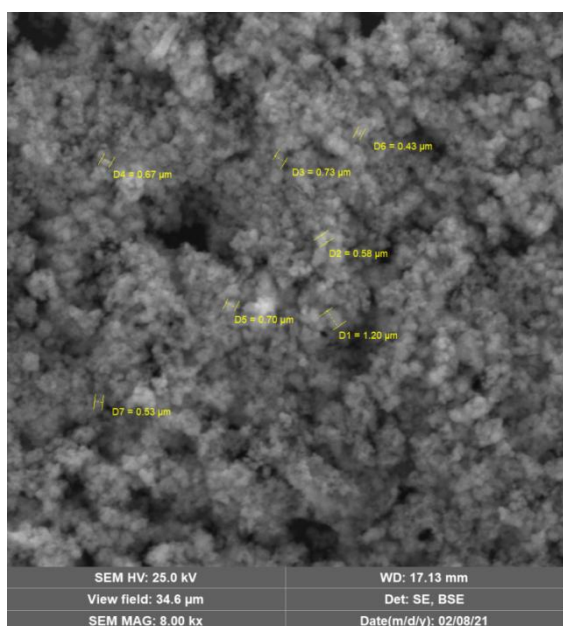
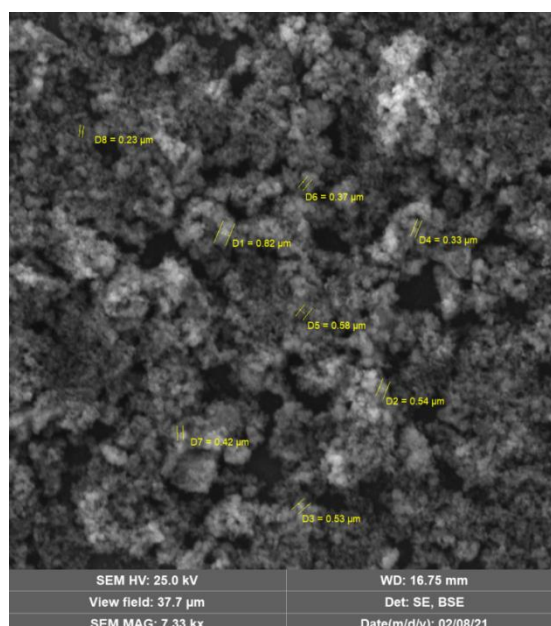


Fig.1. a) SEM image of PAT



b) SEM image of PAT-GO

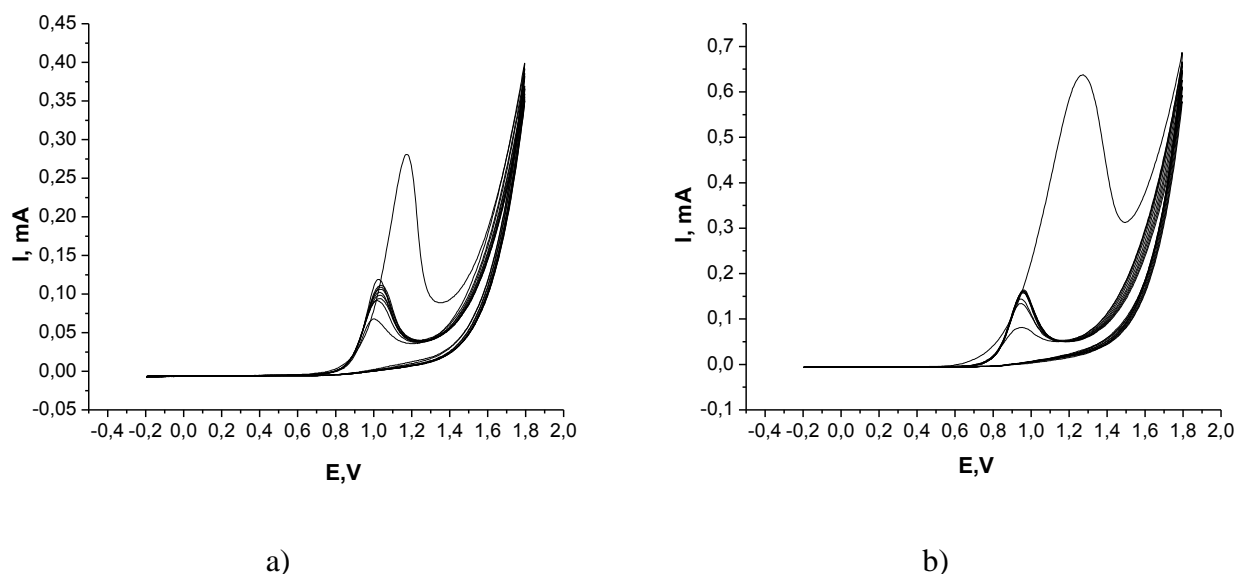


Fig.2. a) cyclic voltammogram of PAT on transparent SnO₂- electrode b) cyclic voltammogram of PAT on transparent SnO₂- electrode with addition of 100 µl of GO

Electrochemical synthesis was conducted in the cyclic voltammetry mode on different electrodes from 0,02 M aqueous solution of monomer (pH=9,5 by universal buffer mixture; LiClO₄ as electrolyte; as a reference electrode – saturated Ag/AgCl). As a result, very thin light yellow film covers the surface of an electrode.

1. Kashyap S. J., Garg V. K., Sharma P. K., Kumar N., Dudhe R., Gupta J. K. Thiazoles: having diverse biological activities// *Med. Chem. Res.* 2012. Vol. 21. P. 2123-2132 DOI 10.1007/s00044-011-9685-2
2. Bıyıkoğlu M., Çiftçi H. Adsorption of Ag(I) ions from waste waters using poly(2-aminothiazole): kinetic and isotherm studies // *Polym. Bull.* 2020. Vol.77. P. 6161–6174 DOI doi.org/10.1007/s00289-019-03073-7
3. Qiu S. Noncovalent exfoliation of graphene and its multifunctional composite coating with enhanced anticorrosion and tribological performance / S. Qiu, G. Liu, W. Li, H. Zhao, L. Wang // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 747. – P. 60–70. doi:10.1016/j.jallcom.2018.03.007
4. Bıyıkoğlu M. Chemical synthesis and characterization of soluble conducting poly(2-aminothiazole) / M. Bıyıkoğlu, H. Çiftçi // *Polym. Bull.* – 2013. – Vol. 70(10). P. 2843–2856. doi:10.1007/s00289-013-0992-2
5. Zou H. Chemical oxidative polymerization of 2-aminothiazole in aqueous solution: synthesis, characterization and kinetics study / H. Zou, L.Wang, X. Wang, P. Lv, Y. Liao // *Polymers.* – 2016. – Vol. 8(11). – 407. doi:10.3390/polym8110407

Вплив домішки Cr_2O_3 на електричні властивості оксидно-олов'яних варисторів

Гапонов О.В., Швець М.С.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
пр. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна, e-mail: alexei_gaponov@ukr.net

Перспективним матеріалом для виготовлення нових приладів захисту електричного обладнання від перенапруги є варистори на основі напівпровідникової кераміки $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5$ з нелінійною вольт-амперною характеристикою (ВАХ). Опираючись на дані літератури [1], з метою збільшення значення коефіцієнта нелінійності та зменшення робочої напруги варисторів цікаво розглянути вплив домішки оксиду хрому на властивості наведеної вище системи та провести дослідження електричних характеристик оксидно-олов'яних варисторів при різній концентрації оксиду Cr_2O_3 у складі кераміки.

В представленій роботі кераміка $(99,1-x) \text{SnO}_2 - 0,3 \text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,5 \text{Co}_3\text{O}_4 - 0,1 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{Cr}_2\text{O}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,5; 0,75$ і 1 мол. %) була спечена при 1320°C (3 год.) та створено на кожному зразку по 3 срібних електрода (відпал при 800°C). Після реєстрації ВАХ варисторів побудовані залежності густини струму j від напруженості електричного поля E (типові характеристики наведені на рис. 1), розраховані значення коефіцієнта нелінійності β , класифікаційної напруженості електричного поля E_1 і питомої електропровідності в області слабких струмів σ всіх зразків, обчислені похибки вимірювань (усередненні значення електричних параметрів, абсолютні та відносні похибки вимірювань представлені в табл. 1).

Додавання до складу кераміки оксиду Cr_2O_3 та збільшення його концентрації у зразках до $0,1$ мол. % призводить до збільшення значення коефіцієнта нелінійності β до $22,7$ (табл. 1). Донорна для SnO_2 домішка Cr_2O_3 сприяє зростанню потенціальних бар'єрів, які утворюються на межах оксидно-олов'яних кристалітів, і збільшенню нелінійності ВАХ зразків (рис. 1). Концентрація оксиду хрому у складі кераміки $0,5 - 1$ мол. % призводить до надмірного легування зерен SnO_2 і зменшення значення коефіцієнта нелінійності β (табл. 1).

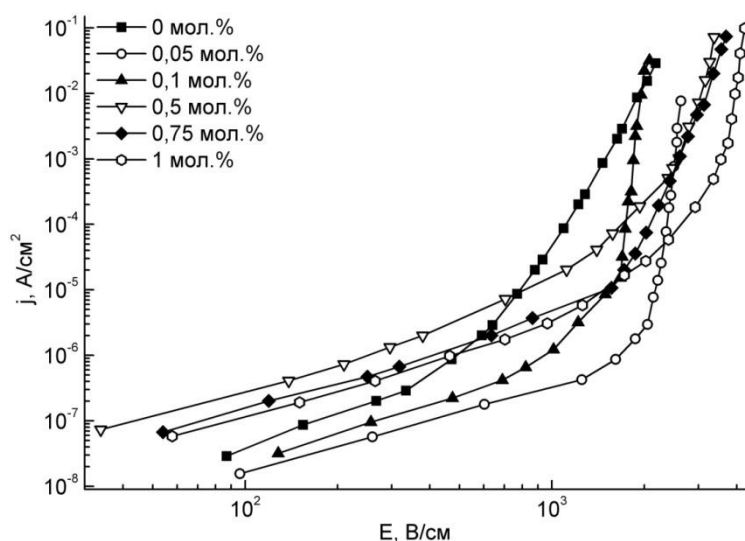


Рис. 1. Типові залежності густини струму від напруженості електричного поля кераміки $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ з різною концентрацією домішки Cr_2O_3

Таблиця 1. Електричні параметри кераміки $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ з різною концентрацією домішки Cr_2O_3

Концентрація Cr_2O_3 , мол. %	Коефіцієнт нелінійності β	ε_β , %	Напруженість електричного поля E_1 , В/см	ε_{E_1} , %	Питома електропровідність σ , $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	ε_σ , %
0	$3,8 \pm 0,1$	3,6	1667 ± 118	7,1	$(1,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-10}$	50,5
0,05	$15,1 \pm 1,2$	7,7	2484 ± 21	0,8	$(2,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$	13,9
0,1	$22,7 \pm 0,6$	2,7	1872 ± 34	1,8	$(8,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-10}$	9,1
0,5	$5,2 \pm 0,1$	2,0	2967 ± 52	1,7	$(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	7,6
0,75	$4,4 \pm 0,7$	15,6	3031 ± 41	1,3	$(9,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	28,4
1	$7,3 \pm 4,8$	66,5	3166 ± 116	3,6	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	25,4

Одночасно з підвищенням нелінійності ВАХ варисторів при збільшенні вмісту домішки Cr_2O_3 у зразках до 0,1 мол. % поступово зменшується значення E_1 до 1872 В/см (табл. 1). Це пов'язано зі зростанням зерен кераміки під час випалу. Подальше збільшення концентрації Cr_2O_3 до 1 мол. % призводить до збільшення значень E_1 через відносно велику кількість оксиду хрому, яка заважає об'єднанню та росту кристалітів під час спікання. Найбільшу нелінійність ВАХ ($\beta = 22,7$) при досить помірному значенні $E_1 = 1872$ В/см має кераміка з концентрацією домішки Cr_2O_3 0,1 мол. %.

Електропровідність варисторів у значній мірі визначається потенціальними бар'єрами на межах зерен кераміки [1]. Менша їх висота і ширина призводить до збільшення значень σ до $9 \cdot 10^{-10} \text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (табл. 1), що характерно при переході від високовольтних до низьковольтних варисторів.

Однорідність структури кераміки зумовлюється самими оксидами, які входять до її складу, і умовами випалу зразків. Для з'ясування впливу домішки Cr_2O_3 на структуру варисторів була проведена статистична обробка одержаних даних та узагальнені результати.

Відносна похибка вимірювання класифікаційної напруженості електричного поля ε_{E_1} зменшується у 8,9 рази, а значення ε_σ зменшується у 6,6 рази при додаванні до складу кераміки оксиду Cr_2O_3 (табл. 1). Найменше значення $\varepsilon_\beta = 2,0$ обчислене для кераміки з додаванням 0,5 мол. % Cr_2O_3 . Отже, невеликий вміст домішки Cr_2O_3 (0,1 - 0,5 мол. %) у зразках покращує гомогенність структури кераміки й обумовлює зменшення розкиду електричних характеристик, що дозволяє виготовляти великі партії варисторів з однаковими властивостями.

Таким чином, нелінійність ВАХ оксидно-олов'яних варисторів істотно збільшується ($\beta = 22,7$), а класифікаційна напруженість електричного поля зменшується ($E_1 = 1872$ В/см) при додаванні до складу кераміки 0,1 мол. % Cr_2O_3 . Такі ефекти обумовлені збільшенням висоти потенціальних бар'єрів на межах зерен SnO_2 і зменшенням середнього розміру кристалітів кераміки. Невелика концентрація домішки оксиду хрому (0,1 - 0,5 мол. %) сприяє одержанню більш однорідних за структурою варисторів із суттєвим зменшенням розкиду їх електричних параметрів, зокрема значень β , E_1 та σ .

1. Filho F.M., Simoes A.Z., Ries A., Perazolli L., Longo E., Varela J.A. Nonlinear electrical behaviour of the Cr_2O_3 , ZnO, CoO and Ta_2O_5 -doped SnO_2 varistors // Ceram. Int. – 2006. – Vol. 32 (3). – P. 283-289.

The structural and electronic properties of $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ heterostructures. *Ab initio* study

Glukhov K.E., Babuka T.Ya., Yankovych E.E., Vysochanskii Yu.M.

*Institute for Solid State Physics and Chemistry, Uzhhorod National University, Pidgirna Str. 46,
 88000 Uzhhorod, Ukraine
 E-mail: kglukhov@gmail.com*

Today, material scientists are in continuous search for new materials with extraordinary or better-than-previous properties. In this connection, heterostructures based on complex but already known layered compounds are almost an endless source of new perspective functional materials. Layered ferroics of $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ type are ones of such nontrivial semiconducting crystals, which even by their own possess a wide variety of interesting properties, especially those of them, connected with metal sublattices instability making them intriguing for both fundamental science and applications [1-3].

Density functional theory was utilized for the simulation of energy states of electronic subsystems of $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ heterostructures with a different number of layers. Also, the structural relaxation for the considered set of layered heterostructures was conducted. The dependencies of In and Cu atoms' sublattices ordering on the composition of layers and their number have been observed. Following our modeling's findings, the polarization switching conditions in such heterostructures are drastically but predictably affected by their morphology and thus, these materials could be used to production of new functional materials for modern electronics.

1. Li Z. and Zhou B., Theoretical investigation of nonvolatile electrical control behavior by ferroelectric polarization switching in two-dimensional $\text{MnCl}_3/\text{CuInP}_2\text{S}_6$ van der Waals heterostructures // *J. Mater. Chem. C.*-2020.-**8**.-P. 4534-4541.
2. Zhao M., Gou G., Ding X., and Sun J. An ultrathin two-dimensional vertical ferroelectric tunneling junction based on CuInP_2S_6 monolayer // *Nanoscale.*-2020.-**12**.-P. 12522-12530.
3. Huang W., Wang F., Yin L., et al. Gate-Coupling-Enabled Robust Hysteresis for Nonvolatile Memory and Programmable Rectifier in Van der Waals Ferroelectric Heterojunctions // *Adv. Mater.*-2020.-**32**.-P. 1908040(9).

Осадження плівок нікелю з частково іонізованого потоку пари твердофазного матеріалу

Гладковський В.В., Костін Є. Г., Федорович О.А., Гладковська О.В.

*Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ
vvglad@yahoo.com*

Для процесів осадження плівкових функціональних покриттів успішно продемонстрували свою ефективність методи осадження з іонізованих парів твердофазних речовин. До переваг таких методів відноситься можливість одержання плівок з високою адгезією, щільністю близької до масивного матеріалу, низькою пористістю [1]. Такі властивості досягаються шляхом взаємодії осаджуваних плівок зі швидкими частинками іонізованого потоку на початковій стадії осадження, а також в процесі подальшого росту.

Розроблений нами технологія базується на іонізації пари в розряді між матеріалом, що випаровується (катодом), і кільцевим електродом (анодом) розташованим над матеріалом, що випаровується. Крім того, навколо тигля створюється аксіальне до парового потоку магнітне поле, що дає змогу реалізувати двоелектродний розряд в схрещених електричному й магнітному полях.

Вивчення вольт-амперних характеристик таких розрядів для широкого кола матеріалів показало, що для матеріалів, у яких при температурі випаровування термоелектронна емісія відсутня або незначна не можливо здійснити розряд зі струмами амперної величини. В той же час в парах металів з термоемісією такі розряди легко реалізуються і при цьому доля іонної компоненти може досягати 30 % в залежності від витягуючої напруги на зонді-підкладці.

В даній роботі нами було досліджено осадження плівок з частково іонізованого в розряді потоку пари нікелю, у якого при температурі плавлення термоелектронна емісія практично відсутня або незначна. Розряд запалюється в парах, що знаходяться між речовино (катодом) і розташованим над нею стрижневим електродом (анодом) у присутності додаткового термоемісійного електрода з незалежно керованою термоемісією.

Наявність додаткового термоемісійного електрода дозволяє вводити в розряд електрони незалежно від ступеня нагрівання матеріалу, що випаровується і незалежно від наявності в цьому матеріалі термоемісійних властивостей при температурі випару. Це у свою чергу дає незалежну від швидкості випару (тиску пари) можливість регулювання (в певних межах) частки іонної компоненти в потоці частинок на підкладку.

Відмінністю даного методу осадження плівок є відсутність крапельної фракції та відсутність атомів інертного газу, які присутні в більшості іонно-асистованих методах осадження. Як відомо, домішки інертних газів в плівках можуть негативно впливати на їх електричні, структурні та механічні властивості.

Разом з тим важливим фактором осадження металевої плівки є температура поверхні матеріалу на який проводиться осадження. Оскільки осаджені плівки при низьких температурах підкладок ($T_{\text{п}}$) характеризуються високим ступенем дисперсності, зниженою щільністю, високою концентрацією дефектів конденсаційного походження. Для плівок всіх речовин згідно структурно-зонної моделі Мовчана, Демчишина, Торнтона для іонних методів осадження [2, 3] цей факт має загальний характер. Вказані структурні дефекти можуть істотно зменшувати механічну міцність вільної від підкладки плівки. Висока дисперсність та знижена щільність при $T_{\text{п}}$ менше $0,3 \times T_{\text{пл}}$ К проявляється у збільшенні крихкості металевих плівок.

З огляду на вказане вище, осадження таких плівок потрібно проводити при достатньо високій температурі підкладки, для отримання високої адгезії та щільної структури. Нами було обрано температуру осадження нікелевих плівок $440\text{ }^{\circ}\text{C}$, що складає трохи більше $0,4 \times T_{\text{пл}}$ К для зазначеного металу, і становить $417\text{ }^{\circ}\text{C}$. Згідно структурно-зонної моделі при такій температурі осаджуються щільні плівки з щільними границями зерен.

Суттєвою проблемою при осадженні металевих плівок при високій температурі підкладки є механічні напруження, які виникають за рахунок різниці коефіцієнтів лінійного розширення кремнію та нікелю. В нашому випадку плівки нікелю при охолодженні від температури осадження до кімнатної температури знаходяться в розтягнутому стані. Цей напружений стан може викликати відшаровування плівки при слабкій адгезії. Так як іонне бомбардування при осадженні збільшує силу зчеплення плівки з підкладкою, то зменшується кількість проколів (тобто локальних місць відшаровування плівки від підкладки) і зростає механічна міцність.

Нанесені при обраній температурі плівки нікелю були пластичними, тому при охолодженні до кімнатної температури та при звільненні від підкладки вони могли пластично деформуватись (розтягуватись), а не розриватись. При низьких температурах наплення плівки, навпаки, мають збільшену крихкість і малу стійкість до розтягу. Щоб зменшити напружений стан плівки, що виникає при охолодженні до кімнатної температури, охолодження проводили повільно від $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ до температури $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кінцева температура охолодження $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ була обрана тому, що в деформованому нікелі велика частина надлишкових дефектів, що виникають при деформації розтягу і зникають під час витримки при температурі вище $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Тут ми маємо на увазі деформацію розтягу плівки нікелю при охолодженні. Спостереження в мікроскопі МП-4 профілю подряпин, які наносяться на плівку алмазною пірамідою, вказують, що плівка по краях подряпин деформувалась, як слабо напружений пластичний матеріал.

1. Костин Е. Г. // ВАНТ. – 2006. – №5. – С.131.
2. Movchan B.A., Demchishin A.V. // Fiz. Metal. Metalloved. – 1969, –Vol. 28, – №4, P. 654.
3. Thornton J.A. // J. Vac. Sci. Technol.. – 1986.–Vol. A4, Iss. 6,– P. 3059.

Thermal conductivity of complex crystals: current state of problem

Horbatenko Yu.V., Krivchikov A.I.

*B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of NAS of Ukraine,
47 Nauky Ave., Kharkiv 61103, Ukraine
e-mail: horbatenko@ilt.kharkov.ua*

Thermal conductivity investigation is an important area of condensed matter physics and material science: it stimulates the creation of new functional materials with specified properties. For dielectric orientational-ordered crystals temperature dependence of thermal conductivity $\kappa(T)$ shows a maximum. To the left hand of maximum $\kappa(T)$, thermal conductivity is determined by the scattering of phonons on various defects of the crystal lattice and to the right hand of the maximum it takes place three-phonon scattering processes, $\kappa(T) \sim T^{-1}$. For disordered solids at the lowest temperatures $\kappa(T)$ is proportional to $\sim T^2$, after it exhibits plateau which transforms to small growth of thermal conductivity when temperature increases. Usually thermal conductivity data for ordered solids are interpreted in the framework of the phonon gas model (PGM), but for disordered and amorphous solids various phenomenological models are used as example standard tunnel model (STM) or soft potential model (SPM) [1].

In 2019 the unified theory of thermal transport in crystals and glasses has been published [2]. The main idea of this theory is that thermal conductivity consists of two contributions: first one takes into account the quasiparticle properties of phonons and second one is related to the wave properties of phonons or so-called tunnel channel of thermal conductivity. Quasi-particle contribution to thermal conductivity dominates in case of simple ordered crystals, but when order is broken tunnel contribution takes place: it growth weakly when temperature increases but in general it is universal since it's independent from structure and nature of substances. In complex crystals both contributions to thermal conductivity can be observed. So unified theory can be used to describe heat transport for ordered and disordered solids within a unified approach.

Here we are presented procedure for analysis thermal conductivity data for different ordered and disordered solids (molecular, semiconductor, organometallic, clathrate compounds; ferroelectrics, quasicrystals, ceramics, polymers). It was shown our analysis provides universal analytical dependences to describe the thermal conductivity of any solid, so it confirms the assumption of unified theory of thermal transport: thermal transport in ordered and disordered solids can be described as the sum of two contributions – particle-like propagation and wave-like tunneling.

1. Ramos, M.A., & Buchenau, U. (1998). Beyond the Standard Tunneling Model: The Soft-Potential Model. *In Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids* (pp. 527-569). Springer, Berlin, Heidelberg.
2. Simoncelli, M., Marzari, N., & Mauri, F. (2019). Unified theory of thermal transport in crystals and glasses. *Nature Physics*, 15(8), 809-813.

Acknowledgment: This work has received funding from the National Research Foundation of Ukraine (NRFU project № 2020.02/0094).

Hybrid nanostructures based on polyarenes doped with carbon clusters

Horbenko Yu. Yu.¹, Olenych I. B.¹, Aksimentyeva O. I.¹, Starykov H. O.², Konopelnyk O. I.¹

¹ Ivan Franko National University of Lviv, 1 Universytetska str., Lviv, 79000, Ukraine;

² Kaunas University of Technology, Radvilenu pl. 19, Kaunas, LT-50254, Lithuania
yuliia.horbenko@lnu.edu.ua

One of the most important advantages of organic semiconductors over inorganic analogues is the possibility of controlled change of their physical and chemical properties using intermolecular interactions, which allows obtaining new functional materials by creating low-dimensional nanostructures or doping atoms of other elements. Nanosystems based on conductive polymers and carbon clusters, due to the large surface area, flexibility, excellent electrical and thermal conductivity, chemical stability, are used in a variety of industries – in the manufacture of sensors, photodetectors, energy-saving and energy-converting devices, etc. [1–3]. In this work, the influence of carbon nanoclusters – multiwall carbon nanotubes (CNT), graphene oxide (GO) and reduced GO (rGO) on the structure, electrical, optical and sensory properties of hybrid composites based on conjugated polymers was studied.

To obtain samples of polymer nanocomposites, "in situ" polymerization filling technique was used, based on oxidative polymerization of a monomer in the presence of carbon filler in the reaction medium. To obtain organic semiconductors in a thin layer on the surface of optically transparent electrodes, the method of electrochemical polymerization was used. Samples were obtained in the mode of cyclic scanning of the potential, in a standard three-section thermostatic electrochemical cell. As a working electrode used glass plates covered with a conductive layer of SnO₂, as an auxiliary electrode – platinum wire, saturated silver chloride electrode as a reference.

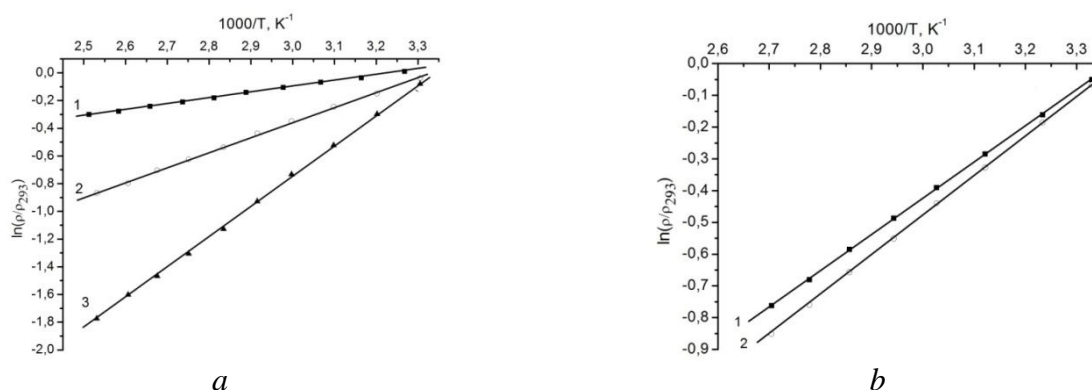


Fig. 1. Temperature dependences of the conductivity: (a) 1 – PAn, 2 – PAn/CNT (0,13 %), 3 – PAn/CNT (0,64 %); (b) 1 – PEDOT, 2 – PEDOT/CNT (0,64 %)

In order to study the effect of doping on charge transfer parameters in polymer nanocomposites at low CNT contents close to the percolation threshold, the structure and temperature dependences of the conductivity of conjugated polymers polyaniline (PAn) and poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) doped with CNT in the temperature range 273–403 K were studied (fig. 1). In the conductive polymer/CNT

systems, a significant ordering of the structure and a change in the activation energy of charge transfer due to carbon nanotubes was revealed.

It is shown that the modification of PEDOT with graphene oxide leads to the formation of the composite structure PEDOT/GO. According to TEM (fig. 2, a), there is an increase in the size of the ordered structural elements of the film from 80 to 200 nm. The charge transfer parameters in electrochromic PEDOT/GO films were calculated and the improvement of speed of response due to doping of polymer with GO nanoparticles was established. The correlation between the electric potential and the optical density of functional films at different wavelengths of visible light is described. In addition, the modification of PEDOT with GO significantly improves (10 times) the sensory properties of films to the action of nitrogen (IV) oxide. It is revealed that films based on PEDOT can be used for selective determination of dimethylformamide (DMF) when used as sensitive elements of optical sensors.

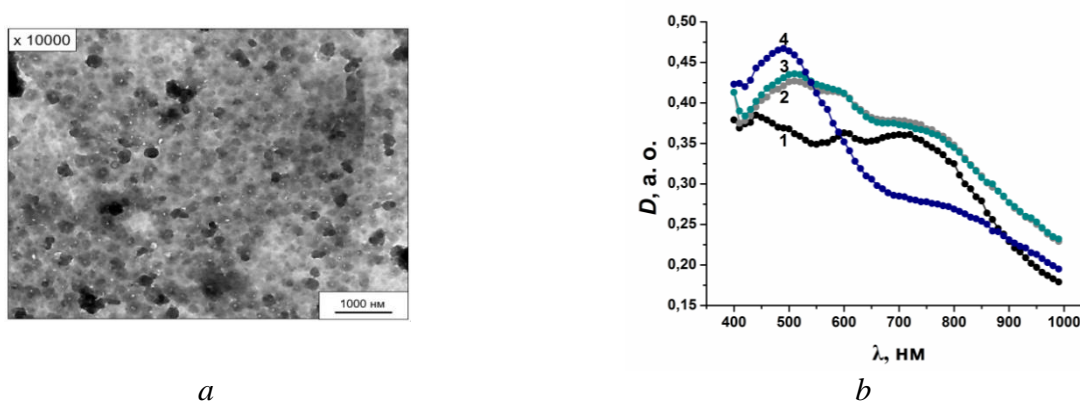


Fig. 2. (a) TEM image of PEDOT/GO; (b) Optical density spectra of PEDOT/GO (1) and after influence of DMF during 1 (2), 2 (3), 15 (4) min

Flexible sensory elements based on PEDOT:PSS with porous silicon (pSi) nanocrystals and CNT have been developed on fluoroplastic films. The increase in the concentration of water vapor in the atmosphere causes an increase in the resistance of the films PEDOT and PEDOT:PSS/CNT in more than 2 times in the DC mode and a monotonic decrease in capacity in the AC mode. Instead, for PEDOT:PSS/pSi/CNT the opposite is true. However, the sensitivity to NH_3 is 2-4 times higher, compared with the sensitivity to water vapor. Also, the charge transport in hybrid PEDOT:PSS/CNT/rGO films on glass substrates was analyzed using impedance spectroscopy and temperature dependence of conductivity in the 90-325 K range. A decrease in resistance and an increase in the capacity of hybrid films due to the adsorption of water and ammonia molecules were revealed. Moreover, the sensitivity of the capacitive sensors was higher than that of the resistive ones.

The obtained results are the basis for the search for the modern nanostructures based on conductive polymers and carbon nanoclusters for use in intelligent electronic devices.

1. Meng D. et al. (2019). *Compos. Commun.*, 12, 64.
2. Ates M., Eker A. A., Eker B. (2017). *J. Adhes. Sci. Technol.*, 31 (18), 1977.
3. Fadlalla M. I. et al. (2020). *J. Mater. Sci.* 55 (17), 7156.

Композити основних металів з ієрархічними цеолітами – каталізатори процесів одержання 2-амінотіофенів за Гевальдом

Курмач М.М., Конишева К.М., Яремов П.С., Швець О.В.

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
03028, Україна, м.Київ, пр. Науки, 31.*

Реакція Гевальда – одержання 2-амінотіофенів з кетонів, сірки та малонодінітрилу перебігає у 2 стадії: на першій стадії відбувається реакція Кневенагеля між кетоном та малонодінітрилом, а одержаний продукт взаємодіє з сіркою з утворенням кінцевого 2-амінотіофену. Активними каталізаторами вказаного процесу є аміни (триетиламін, диетиламін тощо) та основні оксиди (оксиди магнію, цинку, тощо) [1], а недоліками таких каталізаторів є відносна складність їх відділення від кінцевого продукту (аміни) та відносно низька поверхня гетерогенних каталізаторів. Вирішення даної задачі можливе з використанням різних підходів, зокрема, одним з яких є диспергування активної компоненти в матрицях з розвиненою поверхнею, зокрема, ієрархічних цеолітах. При використанні ієрархічних цеолітів як вихідних матриць можна очікувати високу дисперсність частинок оксидів основних металів в цеолітах та їх доступність молекул для об'ємних 2-амінотіофенів.

Синтез вихідних матриць – ієрархічних цеолітів проводили методом гідротермального синтезу з використанням полічетвертинних амонійних солей (Gemini-ПАР) як структуро-спрямовуючих агентів [2]. Синтезовані цеолітні матриці характеризуються високими значеннями зовнішньої поверхні та об'єму мезопор в порівнянні з «традиційними» аналогами. В подальшому цеолітні матриці були модифіковані, зокрема, цезієві форми синтезовані шляхом іонного обміну натрієвих форм ієрархічних цеолітів; а допування оксидами магнію, цинку, цезію та титану проводилось шляхом просоченням матриць відповідними солями та їх подальшим розкладом.

Каталітичні властивості синтезованих матеріалів досліджено в процесі перетворення циклічних кетонів: циклопентанону, циклогексанону, циклогептанону та циклооктанону у відповідні 2-амінобензтіофени. Високий вихід цільового продукту в процесі перетворення циклогексанону в 2-аміно-4,5,6,7-тетрагідробензо[b]тіофен-3-карбонітрил досягається для Cs- та Mg-вмісних ієрархічних цеолітів структурного типу BEA, причому у випадку іонообмінних форм Cs/Al-BEA досягається кількісне перетворення циклогексанону у цільовий продукт.

1. Adib M., Janatian Ghazvini H., Soheilzad M., Tajbakhsh M., Amanlou M., One-Pot Four-Component Synthesis of Thieno[2,3-d]pyrimidin-4-amines via Sequential Gewald/Cyclocondensation Reactions// *Helvetica Chimica Acta.* – 2015. – 98, № 8. – P. 1079-1086.
2. Choi M., Na K., Kim J., Sakamoto J, Terasaki O., Ryoo R. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts // *Nature.* – 2009. – 461, № 7261. – P. 246-249.

Діелектрична функція композиту з ахіральними одностінними вуглецевими нанотрубками

Карандась Я.В.¹, Коротун А.В.¹, Тітов І.М.²

¹Національний університет «Запорізька політехніка», вул. Жуковського 64, Запоріжжя, 69063, Україна;

e-mail: andko@zr.edu.ua

²UAD Systems, вул. Олександрівська, 84, Запоріжжя, 69002, Україна

Тенденції сучасного розвитку пристроїв НВЧ-електроніки та збільшення їх потужності стимулює активний пошук і розробку нових матеріалів для зменшення завад і забезпечення електромагнітної сумісності. При цьому важливу роль у цих галузях набувають матеріали, які ефективно поглинають НВЧ-випромінювання. Серед них окреме місце для створення високоефективних систем захисту від електромагнітного випромінювання НВЧ посідають композити на основі вуглецевих нанотрбок (ВНТ) [1–3]. Це, з одного боку, зумовлене їх низькою питомою вагою та відповідними електронними властивостями, а, з другого, – високими значеннями питомої поверхневої провідності й аспектного відношення. У зв'язку з цим задача про дослідження електродинамічних властивостей композитів на основі ВНТ є актуальною.

Нехай у діелектрику з проникністю ϵ_m розташовано масив паралельних одностінних ахіральних ВНТ. Вважатимемо, що довжина світлової хвилі набагато більша за характерні розміри неорідностей у нанокompозиті, що розглядається. У зв'язку з цим для опису його електричних і оптичних властивостей можна скористатися наближенням ефективного середовища [4]. Відповідно до ідеології цього підходу, ансамбль ВНТ у діелектрику можна розглядати як нове середовище з деякою «ефективною» діелектричною проникністю. Для такого композиту з малою концентрацією ВНТ справедливим є наближення Максвелл-Гарнетта, в рамках якого ефективна діелектрична функція композиту з ВНТ має вигляд

$$\epsilon_{\text{eff}}(\omega) = \epsilon_m \left[1 + 3\beta \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \right], \quad (1)$$

де β – відносна концентрація нанотрбок ($\beta \ll 1$); $\epsilon(\omega)$ – комплексна діелектрична функція ВНТ, для якої справедливе співвідношення [5]

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{2\pi^2 \epsilon_0 \hbar R_{(m,n)} b} \left(\frac{\mathcal{J}_1}{\omega^2 + \nu^2} + \frac{2}{\hbar} \mathcal{J}_3 \right) - i \frac{e^2}{2\pi^2 \epsilon_0 \hbar R_{(m,n)} b} \nu \left(\frac{\mathcal{J}_1}{\omega^2 + \nu^2} + \frac{2\omega^2}{\hbar} \mathcal{J}_2 \right). \quad (2)$$

У виразі (2) $b = 0,142$ нм – міжатомна відстань у кристалічній ґратці графена; $R_{(m,n)} = (\sqrt{3}b\sqrt{m^2 + mn + n^2})/2\pi$ – радіус одностінної ВНТ з індексами хіральності (m, n) ; ν – швидкість релаксації;

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_1 &= \sum_{s=1}^m \int_{-a}^a \frac{\partial \varepsilon_c(p, s)}{\partial p} \frac{\partial}{\partial p} \left(\text{th} \left(\frac{\varepsilon_c(p, s)}{2k_B T} \right) \right) dp; \\ \mathcal{J}_2 &= \sum_{s=1}^m \int_{-a}^a \frac{\omega_{cv}(p, s) R_{cv}^2(p, s)}{(\omega_{cv}^2(p, s) - \omega^2 + v^2)^2 + 4\omega^2 v^2} \text{th} \left(\frac{\varepsilon_c(p, s)}{2k_B T} \right) dp; \quad ; \quad (3) \\ \mathcal{J}_3 &= \sum_{s=1}^m \int_{-a}^a \frac{[\omega_{cv}^2(p, s) - \omega^2 + v^2] \omega_{cv}(p, s) R_{cv}^2(p, s)}{(\omega_{cv}^2 - \omega^2 + v^2)^2 + 4\omega^2 v^2} \text{th} \left(\frac{\varepsilon_c(p, s)}{2k_B T} \right) dp, \end{aligned}$$

де $\varepsilon_c(p, s)$ – закон дисперсії π -електронів у зоні провідності; $\omega_{cv}(p, s) = 2\varepsilon_c(p, s)/\hbar$ – частота міжзонних переходів; $R_{cv}(p, s)$ – матричний елемент оператора дипольного моменту нанотрубки; p – квазіімпульс електронів, що змінюється у межах $-a \leq p \leq a$, де $a = 2\pi\hbar/3b$.

Розрахунки проводилися для випадку ВНТ однакового радіусу, з хіральностями (10, 10) і (18, 0).

Частотні залежності дійсної й уявної частин ефективної діелектричної функції композиту на основі масиву ахіральних ВНТ та діелектричної функції поодиноких ВНТ наведено на рис. 1. Відмітимо, що криві $\text{Re}\epsilon_{\text{eff}}(\hbar\omega)$ і $\text{Im}\epsilon_{\text{eff}}(\hbar\omega)$ якісно корелюють із аналогічними величинами для поодиноких ВНТ. Кількісні відмінності полягають у тому, що дійсна й уявна частини діелектричної проникності композиту на порядок менші, ніж для поодинокі ВНТ. Це зумовлене послабленням взаємодії світлової хвилі з електронами провідності ВНТ внаслідок наявності діелектричного середовища.

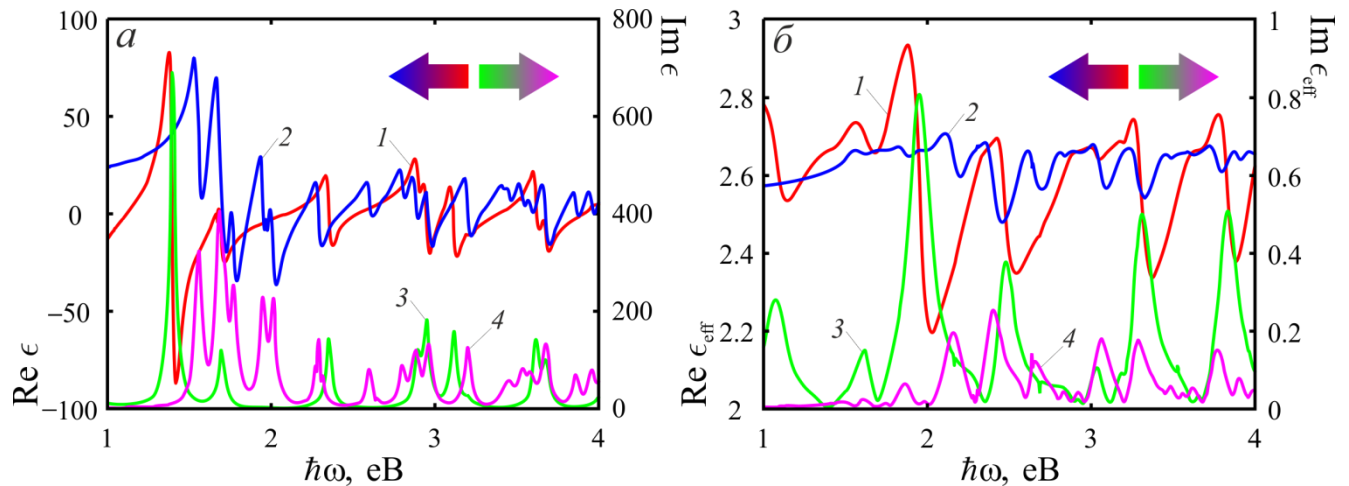


Рис. 1. Частотні залежності дійсної й уявної частин діелектричної функції поодиноких ахіральних ВНТ (а) та ефективної діелектричної функції масиву ахіральних ВНТ (б) із однакоvim радіусом: 1, 3 – (10, 10); 2, 4 – (18, 0)

Проведене порівняння дійсних й уявних частин діелектричної функції поодиноких ахіральних ВНТ та їх ансамблями з малою відносною концентрацією, для якого $\text{Re}\epsilon_{\text{eff}}$ і $\text{Im}\epsilon_{\text{eff}}$ розраховувалися в наближенні Максвелл-Гарнетта. Встановлено якісну відповідність чисельних результатів та їх зменшення на порядок у випадку композиту порівняно з випадком поодиноких ВНТ.

1. Pr. Bhardwaj, Sh. Kaushik, Pr. Gairola, S.P. Gairola, Rad. Phys. and Chem. 151, 156 (2018).
2. C. Mingdong, Y. Huangzhong, J. Xiaohua, L. Yigang, "Optimization on microwave absorbing properties of carbon nanotubes and magnetic oxide composite materials" Appl. Surf. Sci. 434, 1321 (2018).
3. T. Nobunaga, Y. Tadokoro, Y. Ohno, H. Tanaka, IEEE Anten. Wirel. Propag. Lett., 16, 1405 (2017).
4. А.П. Виноградов, Электродинамика композитных материалов. (М.: Эдиториал УРСС, 2001).
5. А.В. Коротун, Я.В. Карандась, ФНТ 46, 63 (2020).

***Ab initio* simulation of electron and optical properties of layered CdPS₃ crystal in the different phases**

Kharkhalis L.Yu., **Kryzyna M.S.**, Horvat P.P., Glukhov K.E.

*Institute for Physics and Chemistry of Solid State, Uzhhorod National University,
54 Voloshin St., 88000 Uzhhorod, Ukraine*

In recent years, the study of the transition metal phosphorous trisulfide compounds such as CdPS₃ is motivated by their potential application for electronic, magnetic, and optoelectronic devices. It is known that these cadmium chalcogenophosphates have the experimental energy gap $E_g \sim 2.95\text{--}3.5$ eV, which makes it possible to be transparent in the visible region [1]. Also, due to the layered structure, the CdPS₃ crystal is widely used for the formation of nanosheets and heterostructures [2]. The existence of the van der Waals coupling between the layers allows easily to intercalate the CdPS₃ crystal by various atoms, ions, and molecules and thus influence its physical properties.

A characteristic feature of cadmium chalcogenophosphates is the presence of two temperature phases. The transition from the high-temperature phase to the low-temperature phase occurs at $T = 228$ K. At room temperature, CdPS₃ crystallizes in the monoclinic C2/m (No. 12) phase with two formula units in the primitive unit cell, and at the temperature below 228 K, this crystal transforms into the low-temperature trigonal R3 (No. 146) phase with one formula units in the primitive unit cell [1].

The main aim of the present report is to establish the peculiarities in the electron band spectra and optical characteristics of the layered CdPS₃ in the low-temperature and high-temperature phases.

Using density functional theory (DFT) within local density approximation for exchange-correlation interaction (LDA) we investigated the spatial distribution of electron density, band structures, and total and partial density of states in the CdPS₃ crystals in the different phases. We obtained the dispersive dependences of optical characteristics for these compounds. We calculated the refractive indices and extinction coefficients, real and imaginary parts of the dielectric function, and the absorption coefficient for different polarizations along crystal axes for the high temperature and low-temperature phases of the CdPS₃ crystal. The obtained estimates of the investigated characteristics in this compound show their anisotropy. Our calculations of energy band gap and optical properties for the considered crystal are compared with experimental results.

1. Kuzmin A. First-principles LCAO study of the low- and room-temperature phases of CdPS₃// Low Temp. Phys.-2020.- V. 46, P.1217-1222.
2. Xitang Qian, Long Chen, Lichang Yin, [et al.]. CdPS₃ nanosheets-based membrane with high proton conductivity enabled by Cd vacancies// Science.-2020.-V. 370.- P. 596 –600.

Протикорозійна ефективність іонообмінних пігментів на основі нанопористого цеоліту

Хлопик О.П.¹, Зінь І.М.^{1, 2}, Корній С.А.¹, Головчук М.Я.¹

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, Львів;

² Національний університет “Львівська політехніка”

Одним із найбільш поширених та ефективних засобів контролю корозії є захисні лакофарбові покриття. Для покращення ізоляційних властивостей та гальмування підплівкової корозії у такі покриття вводять спеціальні антикорозійні пігменти [1,2]. Серед них найбільш поширеними є фосфати, які однак, малорозчинні і мають недостатню ефективність. Перспективними інгібіторами для лакофарбових покриттів можуть бути пігменти іонообмінного типу, які містять катіони, здатні утворювати на катодних ділянках металу малорозчинні гідроксиди. В даній роботі досліджували іонообмінні протикорозійні пігменти на основі нанопористого цеоліту.

Вихідною речовиною для отримання антикорозійних пігментів слугував синтетичний цеоліт. Модифікацію цеоліту здійснювали методом іонного обміну в 0,45 М розчинах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Таким чином отримували Са-, Мп та Zn-вмісні цеоліти [3].

Для випробувань готували зразки зі сталі 09Г2С розміром 100×20 мм товщиною 5 мм, які для виокремлення робочої частини площею 1 см² ізолювали, нанесенням ізоляційного двохкомпонентного епоксидного клею (Епоксилін).

Захисну дію модифікованих цеолітів вивчали методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС), використовуючи потенціостат Gill AC, насичений хлор срібний електрод порівняння та платиновий допоміжний. Моделювання імпедансних діаграм здійснювали за допомогою програми Zview2.

Вивчали інгібувальні властивості модифікованих цеолітів, вносячи їх безпосередньо в корозивне середовище – 0,1%-ий розчин NaCl. Готували суспензії цеолітів з концентрацією інгібувальних добавок 2 г/л.

Знімали імпедансні спектри зразків сталі 09Г2С після 3 та 24 годин експозиції в досліджуваних розчинах. Діаграми подано у вигляді залежностей Боде (рис. 1).

Результати показали (рис. 1), що за інгібування корозивного розчину Zn- та Мп- цеолітом помітні зміни їх захисного ефекту порівняно з середовищем без інгібітора, при цьому, значення модуля імпедансу зразка при частоті 0,1 Гц зростають в 2,3 та 1,3 рази відповідно.

Аналіз характеристик еквівалентного кола отриманих в результаті моделювання ЕІС спектрів зразків сталі 09Г2С показав, що опір переносу заряду в хлоридному розчині за відсутності інгібітора досить низький та становить $8,92 \cdot 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ після 3 годин експозиції. Для зразка в інгібованому Zn-цеолітом розчині величина R_{ct} зростає майже втричі (табл.1). Даний ефект

може бути пов'язаний з формуванням на поверхні металу плівки з нерозчинних гідроксидів цинку, яка виконує роль бар'єру на шляху агресивних хлорид іонів. У той же час складова елемента сталої фази Y_0 в розчині за використання даного реагента зменшується, що також вказує на інгібування корозії сталі (табл. 1).

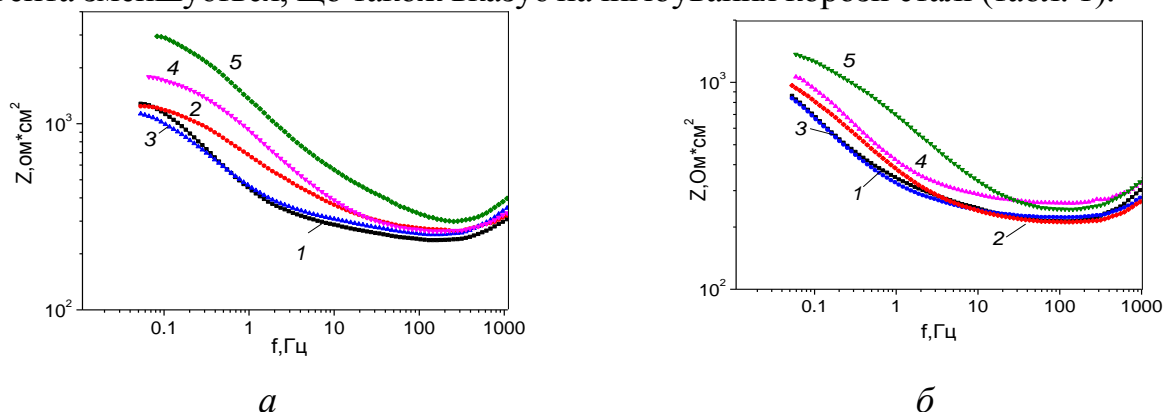


Рисунок 1. Імпедансні залежності модуля імпедансу для сталі 09Г2С після 3 (а) та 24 (б) год витримки в: 1 – 0,1% розчині NaCl та інгібованого 2 г/л: 2 –цеоліт не модифікований; 3 – Са- цеоліт ; 4 – Mn-цеоліт; 5 – 2 г/л Zn - цеоліт

Додавання в контрольний розчин цеоліту модифікованого катіонами Ca^{2+} не приводить до суттєвого зменшення електрохімічної активності на поверхні сталі

Таблиця 1. Характеристики еквівалентного кола отримані моделюванням ЕІС спектрів зразків сталі 09Г2С

Середовище	$R_{ct}, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$		$Q(Y_0), \text{с}/\text{Ом}\cdot\text{см}^2$		$Q(n)$	
	3 год	24 год	3 год	24 год	3 год	24 год
0,1% NaCl	892,3	423,7	$9,7\cdot 10^{-4}$	$2,1\cdot 10^{-3}$	0,69	0,55
0,1% NaCl + 2 г/л цеоліт не модифікований	895,3	724,7	$5,5\cdot 10^{-4}$	$1,4\cdot 10^{-3}$	0,64	0,56
0,1% NaCl + 2 г/л Са-цеоліт	701,8	437,7	$11,1\cdot 10^{-4}$	$2,2\cdot 10^{-3}$	0,63	0,61
0,1% NaCl + 2 г/л Mn-цеоліт	1428,6	649,0	$8,8\cdot 10^{-4}$	$1,2\cdot 10^{-3}$	0,61	0,67
0,1% NaCl + 2 г/л Zn-цеоліт	2555,4	961,3	$2,6\cdot 10^{-4}$	$0,57\cdot 10^{-3}$	0,56	0,53

Таким чином, модифікований іонами Zn^{2+} цеоліт проявляє підвищені інгібувальні властивості щодо корозії сталі 09Г2С в хлоридному розчині. Така композиція на основі цеоліту може слугувати перспективними антикорозійним додатком у лакофарбових покриттях.

1. Inorganic and organic coatings. De Wit J.H.W., P.Marcus and J.Oudar //Corrosion mechanisms in theory and practice. – 1995. – P. 581-628.
2. Hare С.Н. A review of inhibitive metal primers. Modern Paints and Coatings. – 1996. – № 6. – P. 26-31.
3. Модифікування синтетичного цеоліту катіонами металів для підвищення його протикорозійної ефективності / С.А. Корній, І.М. Зінь, О. П. Хлопик, М.Я. Головчук, М.О.-М. Даниляк, С.А. Галайчак // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2021. №1. – С. 103-111.

Розрахунок та візуалізація матриць пружних параметрів суперіонних провідників сімейства аргіродиту

Кіш С.В., Огняник І.І., Петрушка Р.Р., Феделеш В.І.

Ужгородський національний університет, kishvehgen@gmail.com

Експериментальні методи дослідження є найбільш надійними, проте їх використання зв'язане зі значними часовими, ресурсними і фінансовими витратами. Тому переважними методами оцінки властивостей матеріалів є методи математичного моделювання.

Для побудови характеристичних поверхонь модуля Юнга E , зсуву G , лінійної стисливості χ і коефіцієнта Пуассона μ для суперіонних матеріалів сімейства аргіродиту ми використали програму ELATE: Elastic tensor analysis [1].

Для розрахунку таких поверхонь потрібні дані про величину пружних постійних C_{11}, C_{12}, C_{44} . Значення пружних постійних деяких досліджених матеріалів наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Склад	C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	C_{44} , ГПа
Cu_7GeS_5I	38.9	4.1	17.4
Ag_7GeS_5I	44.6	28.4	8.1

Далі наведені матриці пружних постійних C_{ij} , (саме їх використовують для розрахунку у програмі):

Cu_7GeS_5I

38.9	4.1	4.1	0	0	0
4.1	38.9	4.1	0	0	0
4.1	4.1	38.9	0	0	0
0	0	0	17.4	0	0
0	0	0	0	17.4	0
0	0	0	0	0	17.4

Ag_7GeS_5I

44.6	28.4	28.4	0	0	0
28.4	44.6	28.4	0	0	0
28.4	28.4	44.6	0	0	0
0	0	0	8.1	0	0
0	0	0	0	8.1	0
0	0	0	0	0	8.1

Результати обчислень наведені на рисунках 1-2.

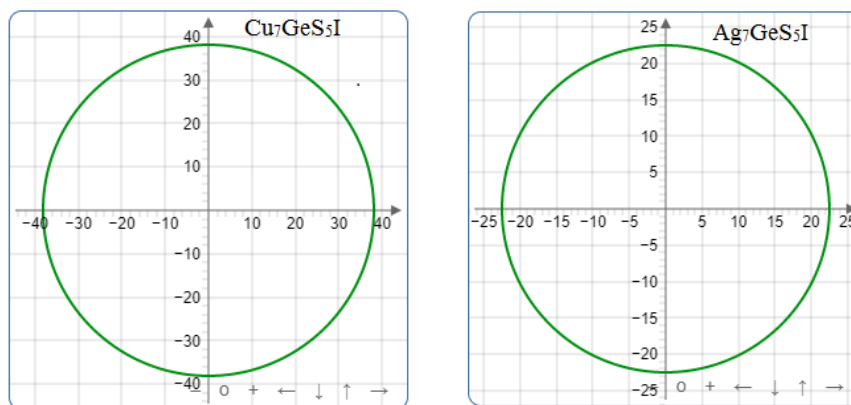


Рис. 1. – 2D графік модуля Юнга в плоскості ху

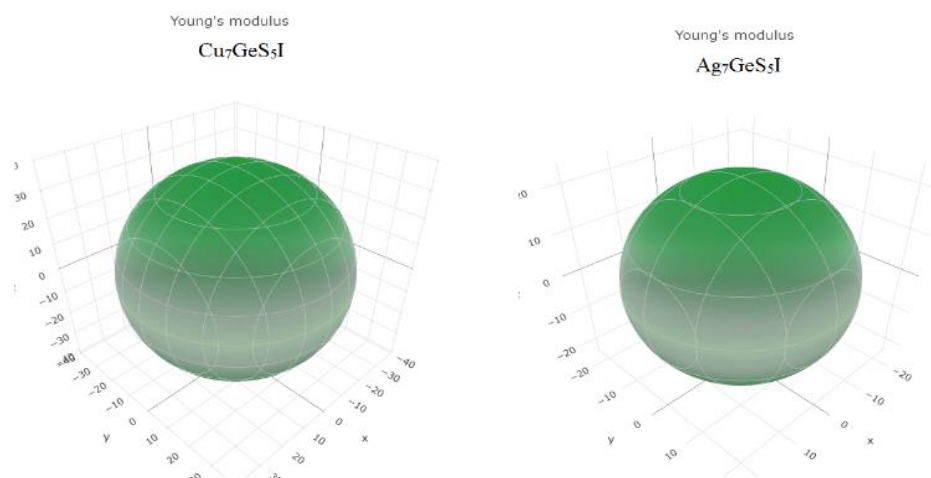


Рис. 2. – 3D візуалізація модуля Юнга E.

Пружні модулі Ag₇GeS₅I

Схема усереднення	Модуль об'ємної пружності	Модуль Юнга	Модуль зсуву	Коефіцієнт Пуассона
Voigt	$K_V = 33.8 \text{ GPa}$	$E_V = 22.502 \text{ GPa}$	$G_V = 8.1 \text{ GPa}$	$\nu_V = 0.38904$
Reuss	$K_R = 33.8 \text{ GPa}$	$E_R = 22.502 \text{ GPa}$	$G_R = 8.1 \text{ GPa}$	$\nu_R = 0.38904$
Hill	$K_H = 33.8 \text{ GPa}$	$E_H = 22.502 \text{ GPa}$	$G_H = 8.1 \text{ GPa}$	$\nu_H = 0.38904$

1. ELATE: Elastic tensor analysis URL: <http://progs.coudert.name/elate>

Web application for nanoparticles properties analysis

Koidan A., Rusinchuk N.

*Institute of High Technologies, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Glushkova ave., 4g, Kyiv-03187, Ukraine.
E-mail: a.koidan13@gmail.com*

Nanocolloids are widely used in electronics including sensors and solar cells, and medical applications such as targeted drug delivery and disinfection. Hence, nanoparticle properties and nanocolloids behaviour are of high importance in modern research [1]. The range of applications of nanoparticles is continually expanding and this expansion will most likely continue with future research. One of the relevant directions of studies in this field is the synthesis of nanoparticles of different materials with specified properties. To achieve this, when conducting experiments with nanoparticles, it is necessary to know their parameters and defining the properties of nanoparticles is of key importance. There are several experimental techniques for nanoparticle characterization such as dynamic light scattering, transmission electron microscopy, zeta-potential measurements and surface plasmon resonance spectroscopy [2]. From these experiments, post-processing data analysis methods are necessary in order to define the parameters of nanoparticles and facilitate comparison, which in turn require evaluation and visualisation in order to obtain conclusions. As such, developing methods to perform this processing and evaluation that can be applied to repeated experiments with some variability is important.

In this work we would like to present a study of various data processing methods for the dynamic light scattering in nanocolloids measurements and a web application we developed to automate this analysis. The application performs analysis of the uploaded experimental data and displays the results as a graph or graphs (fig. 1).

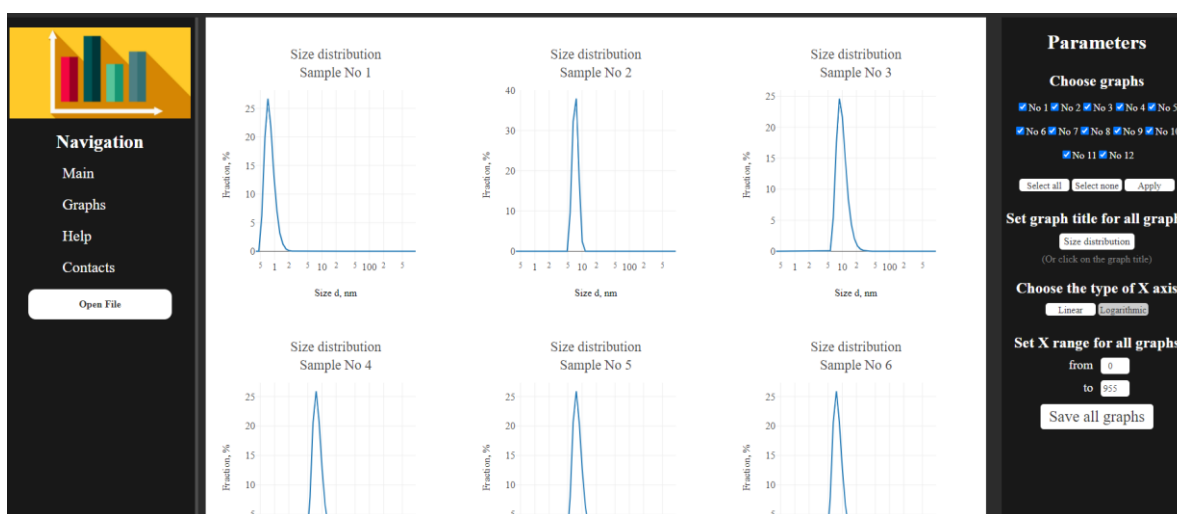


Figure 1. The screenshot of the application page after downloading the data

When uploading the file the app defines the samples amount, number of measurements for each sample and the samples names. Additionally, results are outputted as a *.txt file containing a summary of the key sample properties, descriptions of the evaluated properties, and an evaluation of the similarity of samples, if applicable. The user can define the properties of the graphs using the visual interface, or apply changes to all the graphs simultaneously. Future work will extend this application to enable the processing of other types of data.

We are grateful to Iu. Mukha and N. Vityuk from O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine for fruitful discussions and useful comments.

1. Janin J., Wodak S. J. Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—a review // *Appl Nanosci.* - 2020.-**10**.-P. 1369–1378.
2. Hinterwirth H., Wiedmer S.K., Moilanen M., et al. Comparative method evaluation for size and size-distribution analysis of gold nanoparticles // *J Sep Sci.*-2013.-**36**, I 17.-P. 2952-2961.

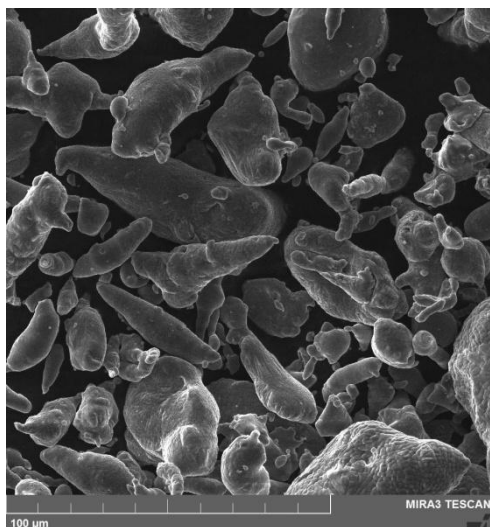
Отримання 3D-об'єктів з композиційних матеріалів на основі алюмінію методом газодинамічного напилення низького тиску

Кондауров О.В., Бевз В.П.

*Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна
bevzv@ukr.net*

До перспективних напрямів розвитку адитивних технологій, які зараз активно розвиваються, потрібно віднести метод холодного газодинамічного напилення (cold spray deposition), а також additive friction stir deposition. Метод газодинамічного напилення низького тиску, як модифікація методу холодного газодинамічного напилення, має суттєві переваги, оскільки може не використовувати витратні матеріали (порошки) сферичної форми, що суттєво знижує вартість, а також зберігає їх фазово-структурний стан та фізико-хімічні властивості, так як не призводить до повного плавлення порошків в процесі нанесення. За допомогою зазначеного методу можна отримувати об'ємні вироби та покриття з матеріалів, які мають обмежену взаємну розчинність, або взагалі її не мають, а також відрізняються фізико-механічними властивостями, наприклад температурами плавлення, що надає можливість отримання нових речовин з унікальними властивостями.

В рамках роботи було розроблено ряд композиційних порошків на основі Al фракцією 30-60 мкм, які дозволили отримувати 3D-об'єкти (зразки) різної форми.



(а)



(б)

Рис.(а) СЕМ зображення вихідного порошку алюмінію, розмір зображення 150x150 мкм.
(б) Напорошений шар на підложці Ст3.

Мікротвердість Ge-вмісних суперіонних кристалів зі структурою аргіродиту та кераміки на їх основі

Коровська Д.М., Драчевський А.А., Дитяткін О.Р.

Ужгородський національний університет, Ужгород, пл. Народна 3

Для фундаментальних досліджень і прикладних розробок представляють інтерес суперіонні провідники зі структурою аргіродиту, зокрема, тверді розчини $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та кераміка на їх основі, в яких висока іонна провідність проявляється на фоні переважної електронної провідності і реалізується через незаповнені вакансії в катіонній підгратці. У даній роботі представлені результати досліджень змін мікротвердості суперіонних кристалів та керамік $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ при ізовалентному заміщенні в катіонній підгратці, зміні розміру вихідного мікрокристалічного зерна.

Для вимірювання мікротвердості були використані кристали твердих розчинів $(\text{Cu}_x\text{Ag}_{100-x})_7\text{GeSe}_5\text{I}$, вирощені методами Бріджмена-Стокбаргера. Кераміка $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ при $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ була виготовлена на основі мікропорошків попередньо вирощених кристалів методом

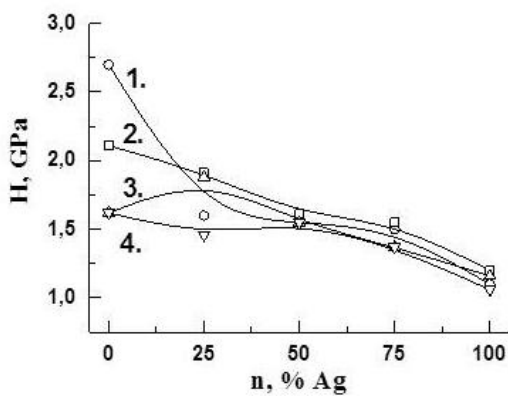


Рис.1. Концентраційні залежності мікротвердості H при силі навантаження $P=0.5$ Н для монокристалів (1) і керамік $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ (2 – K2, 3-K3, 4-K4).

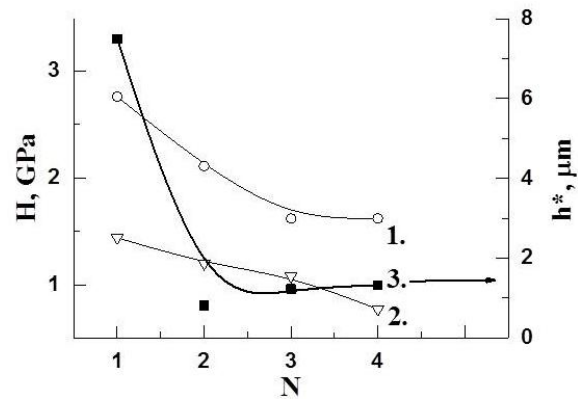


Рис.2. Залежності параметрів H , H_0 , h^* для монокристалу $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ ($N=1$) та керамік на його основі $N=2$ (K1), $N=3$ (K2), $N=4$ (K3): кр.1 - H , кр.2 - H_0 , кр.3 - h^* ($P=0.5$ Н).

твердофазового спікання. Середній розмір кристалітів у кераміці в результаті рекристалізації становив 12 мкм (K1), 5 мкм (K2) та 3 мкм (K3) відповідно. Для вимірювання мікротвердості було використано мікротвердомір ПМТ-3 з індентором Віккерса. На рис.1. наведені концентраційні залежності числових значень мікротвердості H монокристалів та кераміки $(\text{Cu}_{100-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$.

При індентуванні кристалів виявлені розмірні ефекти, які проінтерпретовані у рамках моделі градієнтної теорії пластичності. Параметри H_0 , h^* даної моделі наведені на рис.2. Зроблено припущення про те, що ці ефекти обумовлені утворенням кругових петель геометрично необхідних дислокацій с векторами Бюргерса, перпендикулярними до поверхні індентування. Встановлено, що при ізоморфному заміщенні Cu^+ на Ag^+ мікротвердість досліджених кристалів та керамік зменшується, що може бути обумовлено зростанням іонного радіуса катіона.

Нові металокерамічні резистивні матеріали для функціональних покриттів плівкових нагрівних елементів високої ефективності

Ковбасюк Т.М., Ваврух В.І., Климків О.І.

Національний університет «Львівська політехніка», вул. С.Бандери, 12, м. Львів, 79013

Вимоги до функціональних покриттів плівкових нагрівних елементів залежать від умов їх експлуатації. Це стосується діелектричних та резистивних поверхневих шарів, виготовлених за технологією товстих плівок, які тривалий час працюють за температур 200...300 °С. Ці покриття не повинні відшаровуватися від металевої підкладки під час циклічного нагрівання-охолодження. Такі покриття повинні володіти підвищеною стійкістю до впливу навколишнього середовища, а структурно-геометричні характеристики топографії поверхні повинні забезпечувати якісне нанесення наступного резистивного шару. Отже, відповідний поверхневий шар слід вибирати в залежності від стану поверхні та властивостей матеріалу підкладки [1-3].

Для нанесення резистивних покриттів використовували спеціальні пастоподібні суспензії на керамічній основі (BaO–SiO₂–ZnO) з додаванням дрібнодисперсних порошків боридів нікелю та хрому. Резистивне покриття наносили на склокерамічну поверхню, яка отримана на сталі марки 12X17. Сталь у відпаленому стані не має фазових змін при циклічному нагріванні-охолодженні в інтервалі температур 25 – 450 °С, та є корозійно стійкою у атмосферних умовах. ТКЛР сталі 12X18 становить $10,4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ та є близьким за значенням до ТКЛР склокристалічних матеріалів на основі системи BaO–SiO₂–ZnO ($10 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), що усуватиме можливість відшарування покриття від підкладки [4].

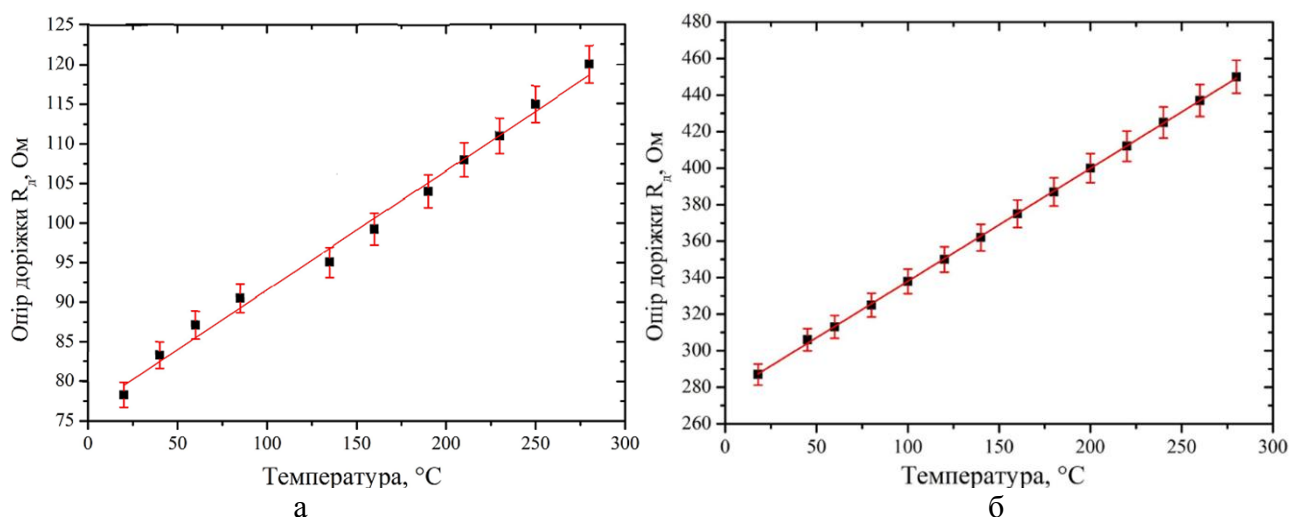


Рисунок 1 – Вплив температури на зміну опору резистивних доріжок за стандартної термічної обробки [1] з витримкою 1,5 год (а) та 1 год (б)

Було проведено вимірювання мікротвердості провідної фази резистивних покриттів за методом Вікерса. Вимірювання проводили за навантажень 0,0098...0,49 Н. Значення мікротвердості резистивного шару змінювались в

інтервалі 77...345 HV. Така велика різниця у значеннях мікротвердості вказує на багатофазність резистивного шару.

Досліджено вплив витримки під час термічної обробки на питомий опір резистивних покриттів. Для цього резистивні покриття наносились на керамічну поверхню у вигляді доріжок різної довжини товщиною 1,5 мм. На рисунку 1 показано вплив температури на опір нанесених та відпалених резистивних доріжок. Питомий опір отриманого резистивного покриття розраховували відповідно до його площі поверхні. Товщин резистивного покриття становила 35 мкм і не впливала на значення питомого опору.

Встановлено, що зі збільшенням витримки під час термічної обробки значення питомого опору металокерамічного резистивного покриття знижується від 0,45 Ом·мм/мм до 0,37 Ом·мм/мм.

Таким чином, змінюючи режими термічної обробки металокерамічних покриттів на основі боридів нікелю та хрому можна змінювати експлуатаційні характеристики плівкових нагрівних елементів.

1. Дурягіна З.А., Ковбасюк Т.М., Беспалов С.А. Аналіза конкурентоспроможних метод підвищення експлуатаційних властивостей функціональних шарів плоских нагрівальних елементів // Успехи фізики металлов. – 2016. – т.17. – № 1. – С.29–51.
2. Duryahina Z.A., Kovbasyuk T.M., Bepalov S.A., Pidkova V.Ya. Micromechanical and Electrophysical Properties of Al₂O₃ Nanostructured Dielectric Coatings on Plane Heating Elements // Materials Science. – 2016. – Vol. 52. – No. 1. – P.50–55.
3. Duriagina Z, Kovbasyuk T., Zagula-Yavorska M., Bepalov S., Drajewicz M., Dychtoń, K., Kindrachuk M. Comparative estimation of the structure and electrical properties of functional layers based on PbO–ZnO–B₂O₃ glass ceramic sealant // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2016. – № 9/10. – P.580–584.
4. Duriagina Z., Kovbasyuk T., Bialopiotrowicz T., Bepalov S. Energy state and micromechanical properties of PbO–ZnO–B₂O₃ glass–ceramic functional coatings on AISI420 stainless steel substrate // Functional Materials. – 2017. – Vol. 24. – № 2. – P.1–6.

Визначення середнього діаметру наностриженів Манган (IV) оксиду різного походження в програмному середовищі ImagJ та SciDAVi

Ковінчук І.В.¹, Сокольський Г.В.^{1,2}, Гаюк Н.В.^{2,3}

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», 03056, пр. Перемоги 37, м. Київ, Україна

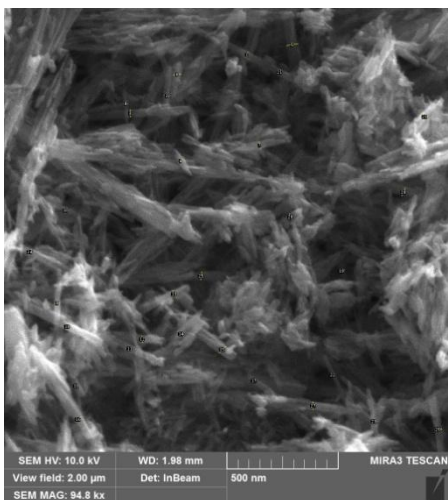
²Національний авіаційний університет, 03058, пр. Любомира Гузара, 1, м. Київ, Україна

³Білоцерківський національний аграрний університет, 09117 пл.Соборна 8/1, м.Біла Церква, Україна

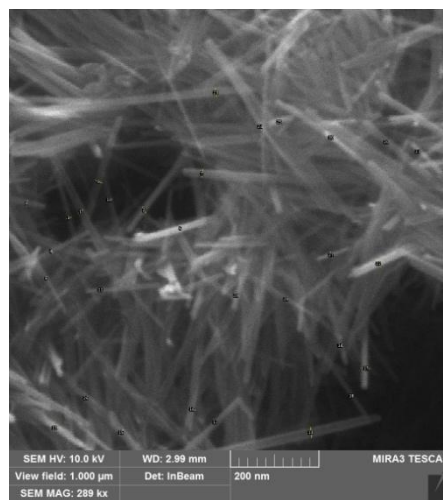
Зростаючі потреби сучасної промисловості електроніки вимагають створення нових та покращення вже наявних матеріалів і технологій. Інтенсивний розвиток нанотехнологій зумовлений квантоворозмірних ефектами, що виникають за розмірів частинок близько 10 –100 нм.

Оксид мангану (IV) є дешевим та широко розповсюдженим природним матеріалом. Він вирізняється структурним розмаїттям і, як наслідок, унікальними властивостями. Саме тому він знайшов широке використання в якості каталізатора, фотокаталізатора та у водоочисних процесах. Функціональні властивості нестехіометричних оксидів на пряму залежать від походження, морфології, дисперсності, форми та розмірів частинок матеріалу. Тому важливо контролювати ці параметри в ході роботи по синтезу нових матеріалів.

Відомо, що оксид мангану (IV) отриманий електроосадженням із фторвмісного електроліту проявляє значно вищу каталітичну та електрохімічну активність в порівнянні із природним. [1]. Крім цього доцільне модифікування оксиду мангану іонами металів та амонію шляхом допування або створення композитних матеріалів з метою досягнення заданих властивостей.



а



б

Рис. 1. Фотографія отримана за допомогою сканувального електронного мікроскопа: а) зразок Придніпровського хімічного заводу; б) синтезований діоксид мангану допований іонами NH_4^+

Порошкові зразки допованих матеріалів на основі манган (IV) оксиду та NH^{4+} синтезували у стандартній трьохелектродній комірці з використанням платинового робочого електроду та двох допоміжних електродів — скловуглецевих пластин. Склад стандартного флуорвмісного електроліту був таким: 0,7моль/л MnSO_4 ; 0,1моль/л HF. [2]. Утворення допованого матеріалу в процесі електроосадження досягалося шляхом введення в електроліт 1,5моль/л амонію сульфату.

Для визначення розмірів наночастинок проведено таку процедуру: за фотографіями, отриманими за допомогою СЕМ, використовуючи програму ImageJ зроблено по 30 замірів діаметру наночастинок. Рис. 1.

На рис. 2. Наведена залежність частоти появи від розміру наночастинок: а) для зразка придніпровського хімічного заводу, б) для синтезованого зразка.

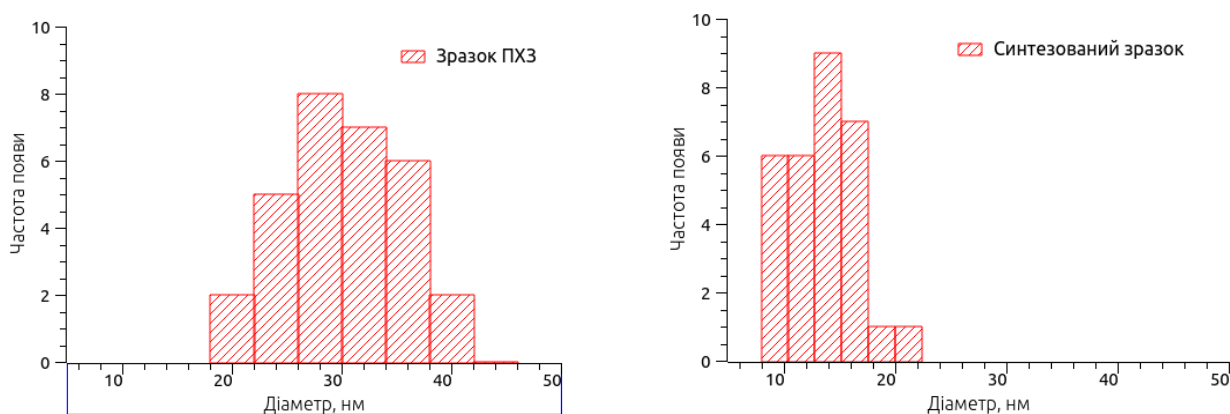


Рис. 2. Гістограми розподілу за діаметром наночастинок

Проведено статистичну обробку отриманих результатів за допомогою програми SciDAVi і встановлено, що діаметр наночастинок синтезованого зразка в середньому вдвічі менший, ніж ПХЗ, а також розміри наночастинок коливаються у значно меншому діапазоні. Середній розмір частинки складає 10,4 - 15,2нм (в цю вибірку потрапляє 78% замірів). Для зразка ПХЗ середній розмір складає 26 - 34нм (для 70% замірів).

Питома площа поверхні зразка ПХЗ, визначена методом БЕТ, складає $22\text{ м}^2/\text{г}$, а у синтезованого зразка - майже в 100 разів більша - $180\text{-}200\text{ м}^2/\text{г}$. Отже бачимо невідповідність залежності питомої площі поверхні від діаметра наночастинок. З чого можна зробити висновок про високу ступінь агрегованості зразка ПХЗ, що підтверджується візуальними спостереженнями.

1. Liu X., Chen C., Zhao Y., Jia B. A review on the synthesis of manganeseoxide nanomaterials and their applications on lithium-ion batteries // J. Nanomaterials. – 2013. – Vol. 2013
2. Макеєва І.С. Механізм та кінетика електроокислення іонів Mn(II) з фторвмісного електроліту // Автореф. канд. хім. наук. К.: ІЗНХ — 2000. — 16 с.

Model of a system of nanostructured plates covered by a magnetically sensitive coating

Kovtunovych V.¹

¹ *Institute of High Technologies, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Glushkova ave.,
4g, Kyiv-03187, Ukraine.
E-mail: valdis0239@gmail.com*

Search for targeted therapy of severe diseases is one of the relevant problems in modern science. This is due to the severe consequences and side effects of existing drugs.

Furthermore, modern medicine requires more and more effective treatments that can be reached by using nanotechnologies. We can improve the health of all biological organisms, make healing more safe and controlled. [1] There are a lot of concepts about it, based on chemical reactions or biological processes, that can't allow full control over healing substances. The idea of the work is to use the physical effects to construct the nanorobots for targeted therapy. As a nanorobot the system of nanosized plates with a magnetically sensitive coating is proposed. The advantage of this approach is the generality of physical effects in various biosystems. For targeting of the nanorobots in the model the magnetic field is proposed. This was chosen due to the safety of the magnetic field for living organisms. Size of proposed structures varies between 50 to 100 nm, which makes it possible to introduce them in blood and to decrease their toxicity. Nanobots will be able to drift in blood with medicine attached. When needed in some area, they can be stimulated by a magnetic field and navigated to the said area where the agent will be detached. By introducing this method in medicine, vaccine usage will become more efficient and the substance could be operated more focused.[2] In this work the model of such systems was proposed, described and their motion in an external magnetic field of several configurations has been simulated. One of the results of the work is shown in fig. 1.

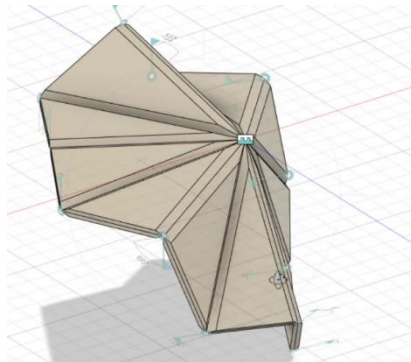


Fig. 1 Scheme of nanorobot

1. Syed Abeer. JIMSA July-September 2012 Vol. 25 No. 3 — Future Medicine: Nanomedicine. University of Glasgow, United Kingdom
2. Bhat A.S. I.J.E.M.S., VOL.5 (1) 2014:44-49 - NANOBOTS: THE FUTURE OF MEDICINE. Department of Instrumentation and Control, College Of Engineering, Pune (COEP), Shivajinagar, Pune-411005, Maharashtra, India

Solar panels. Application and future prospects

Kulai V.V., Mahnovskiy M.K., Mazur T.M.

*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas., Ivano-Frankivsk, Ukraine
tetiana.mazur@nung.edu.ua*

One of the promising areas of innovation in the world is the implementation of scientific projects in the field of alternative energy based on renewable energy sources, in particular solar. Humanity needs more and more energy, which in the near future will be difficult or even impossible to obtain from non-renewable sources. If we take into account the so-called geological reserves, which will be explored in a timely manner, and their exploitation is not delayed, then, taking into account the ever-increasing level of energy consumption, fossil fuel may be enough for another 100-150 years. Therefore, the use of solar panels today is one of the main ways to solve economic and energy problems in the world.

The use of solar panels is the most affordable, since even in winter, the sun's rays are shining outside, which can generate at least the minimum amount of required energy. In addition, they have a really long service life, as a result of which there is an impeccable return on investment. When you divide the cost of installing the photovoltaic cells by the number of years they can stand, the savings are tangible. A self-contained solar cell can produce enough energy to satisfy household problems. In addition, the battery ensures complete independence of the power system in the future. Also, the installation of collectors does not require careful maintenance: only periodic cleaning. Therefore, in the EU countries, the popularity of solar panels is growing every year.

The solar panel consists of an aluminum frame, tempered glass, two sealants, a solar panel, a back cover, a junction box (Fig. 1).

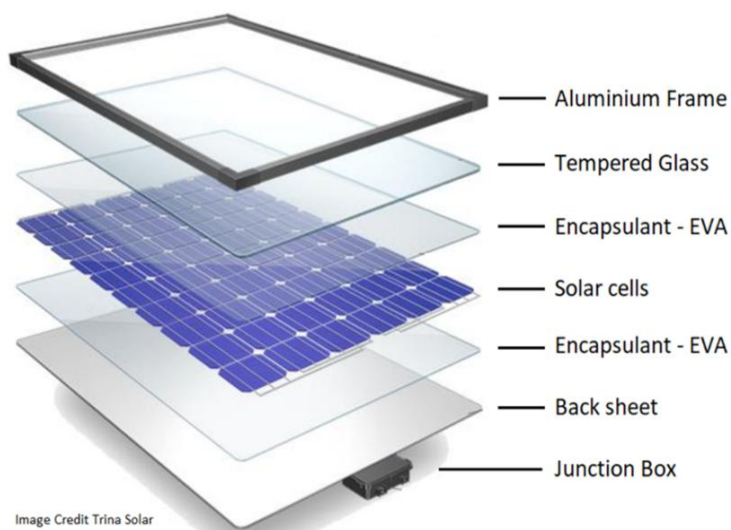


Fig. 1. Elements of the construction of the solar battery.

In the modern production of solar panels (batteries), silicon is used as the main material. It is a common material in nature, but it has many unnecessary impurities that should be removed for further use. The cleaning process itself is laborious and

costly, which in turn affects the cost of solar panels. After all, the purer the silicon, the higher the panel efficiency.

There are two common types of silicon found in solar cells. It is monocrystalline and polycrystalline. Their production technology is as follows.

First, monocrystalline silicon is melted, then a natural integral crystal is grown from the liquid mass. When the monolith reaches the required size, it is cut into very thin plates and only then used in the production of photocells. This is the longest and most costly process. But thanks to such monocrystalline solar cells, you can get the maximum value of the efficiency from solar power plants.

When using polycrystalline silicon, a simple technology is used and the presence of impurities is allowed, therefore this technology is much cheaper. First, natural silicon is melted, then the resulting vapors are cooled. This is how the plates for polycrystalline panels are formed.

The junction box is a small, weatherproof enclosure. The box is the back that is part of the solar panel. The junction box is an important component because it is the central point where all structural elements are connected and also protects against moisture and dirt.

The aluminum frame plays a critical role in both protecting the battery and providing a solid structure for installing the solar panel. The frame should be lightweight yet rigid and capable of withstanding extreme loads in strong winds and external forces.

Electricity consumption is growing every day, along with this, the popularity of renewable energy sources is growing, the development of which becomes a priority for each state. The popularity of alternative energy and, as a consequence, a very high demand for semiconductor solar energy sources of various capacities have created favorable conditions for the creation of an innovative product (solar panels) in this area of science and production. Therefore, scientists are faced with the task of improving alternative energy sources, continuing their research, improving the quality of their use and increasing their energy production.

1. <https://www.atmosfera.ua/uk/sonyachni-elektrostancii/statti-pro-sonyachni-elektrostancii/>
2. <https://www.unian.ua/ecology/alternativeenergy/1112310-perspektivnist-vikoristannya-energiji-sontsya.html>
3. <https://avdvca.gov.ua/avdiivka/enerhozberezhennia/1675-alternatyvni-dzherela-enerhii-soniachna-enerhiia.html>
4. <https://joule.net.ua/ua/articles/z-chogo-zroblena-sonyachna-batareya>
5. <https://vido.com.ua/article/13954/novi-rozrobki-u-sferi-soniachnikh-batariei-dozvoliat-ghienieruvati-ienierghiiu-z-doshchu/>

Поверхнєве деформаційно-дифузійне оброблення титанового сплаву VT22

Лаврись С.М.

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060, Україна.*

Двофазні титанові сплави завдяки притаманному їм комплексу фізико-механічних і протикорозійних властивостей є широкоживаними матеріалами для вітчизняного авіабудування. Для прикладу, заміна сталевих конструкцій шасі літака марки Ан-124 на конструкції з титанового сплаву VT22 дозволила забезпечити вищий ресурс стійок шасі та збільшити вагову ефективність застосування на 10-15%. Проте низькі триботехнічні характеристики титанових сплавів унеможливають їх використання у трибоспряженнях без додаткового поверхневого оброблення, а, відтак, обумовлюють необхідність розроблення ефективних методів поверхневого зміцнення. У даній роботі запропоновано підвищити триботехнічні характеристики двофазного титанового сплаву поверхневим деформаційно-дифузійним обробленням.

Дане оброблення передбачало комбінацію методів попереднього холодного поверхневого пластичного деформування та наступного хіміко-термічного оброблення. З усієї номенклатури методів холодного поверхневого пластичного деформування, застосовували метод обкочування алмазною кулькою, яке здійснювали в ІНМ НАН України. Як хіміко-термічне оброблення обрали газове азотування, суміщене зі зміцнювальним термічним обробленням сплаву. Азотували на установці, яка розроблена та виготовлена в ФМІ НАН України. Ефективність деформаційно-дифузійного оброблення оцінювали, порівнюючи з азотуванням за аналогічними температурно-часовими параметрами без попереднього деформування.

Показано, що проведення попереднього поверхневого деформування інтенсифікує газове азотування, суміщене зі зміцнювальним термічним обробленням сплаву VT22, що підтверджується на 50% вищою поверхневою мікротвердістю та на 30% глибшим зміцненим шаром в порівнянні з азотуванням без попереднього поверхневого деформування.

Аналіз результатів трибологічних випробувань сплаву показав, що в зоні стабільного зношування найнижчим коефіцієнтом тертя та температурою в околі зони тертя володіє трибопара, де титановий сплав зміцнювали деформаційно-дифузійним обробленням. Встановлено, що деформаційно-дифузійне оброблення титанового сплаву сприяє підвищенню його зносостійкості у трибопарі з бронзою БрАЖН 10-4-4 удвічі та на 30% знижує коефіцієнт тертя порівняно з азотуванням без попереднього поверхневого деформування.

Лазерне поверхневе зміцнення металевих виробів за способом підтримання постійної температури

Лесик Д.А.^{1*}, Мартінез С.², Джемелінський В.В.¹, Ламікіз А.²

¹ Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, Україна (* – lesyk_d@ukr.net)

² Університет Країни Басків, Більбао, Іспанія

Вибір способу лазерного поверхневого зміцнення сталевих деталей є важливим для досягнення необхідної/рівномірної глибини зміцнення, уникаючи оплавлення поверхні. При використанні безперервного випромінювання може бути використано два способи лазерного термоzmіцнення металевих деталей, зокрема спосіб підтримання постійної потужності лазера або постійної температури нагрівання в зоні дії лазерного променя [1].

На відміну від способу підтримання постійної потужності лазера, спосіб підтримання постійної температури нагрівання в зоні дії лазерного променя дозволяє уникнути небажаного перегріву або оплавлення зон поверхні при зміні товщини та нахилу, а також при переміщенні лазерного променя до краю оброблюваної заготовки за рахунок автоматизованої системи вимірювання та контролю температури нагрівання в зоні обробки, що дозволяє варіювати потужність лазера.

У процесі вимірювання температури в зоні дії лазерного променя на оброблюваній поверхні деталі пірометром відбувається перетворення значень вимірюваного лазерного випромінювання до значень реальної температури на оброблюваній поверхні, які порівнюються з опорним вхідним значенням температури. Потім через пропорційно-інтегральний (ПІ) контролер, за допомогою спеціального програмного забезпечення (ПЗ) і спеціальної плати збору та обробки даних, яка у відсотковому відношенні, передає сигнали для необхідної потужності лазера. З урахуванням сигналу температура в зоні дії лазерного променя підтримується за рахунок зміни потужності лазера (рис. 1).

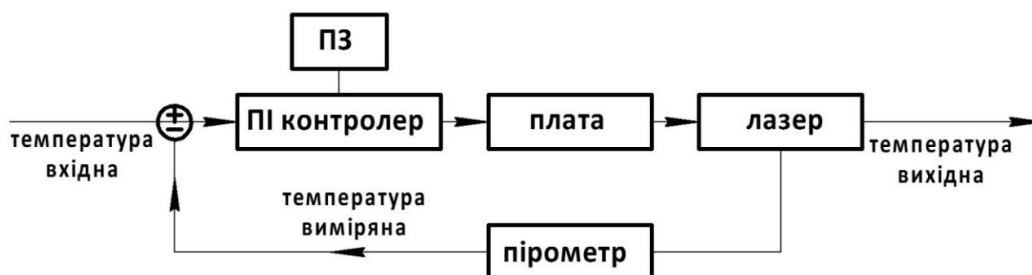


Рис. 1 – Блок-схема контролю температури нагрівання в зоні дії лазерного променя

Використання пропорційно-інтегрального контролера дозволяє регулювати необхідну задану температуру T_3 в зоні дії лазерного променя на оброблюваній поверхні деталі [2]. Позначивши через $x(t)$ розташування гарячої зони на поверхні деталі в момент часу t , запишемо:

$$T_B(t) = T(x(t), t)A, \quad (1)$$

Тоді різницю між виміряною (дійсною) температурою нагрівання T_B в зоні дії лазерного променя і заданою (вхідною) температурою T_3 визначаємо:

$$e(t) = T_3 - T_B(x(t), t), \quad (2)$$

В даному способі параметром керування є потужність лазера. Час обмеження представляється у вигляді $0 = t_0 < t_1 < \dots < t_N = t_e$, а алгоритм вихідного сигналу для ПІ контролю потужності лазера можна представити наступним чином (для $i = 0$ до $N-1$):

$$e(t_i) = T_3 - T_B(x(t_i), t_i), \quad (3)$$

$$P(t_{i+1}) = k_p e(t_i) + k_i \int_{t_0}^{t_i} e(t) dt, \quad (4)$$

де P – потужність лазера, k_p – коефіцієнт пропорційності, k_i – константа інтегрування, $e(t)$ – сигнал неузгодженості (різниця між сигналом зворотного зв'язку і заданим).

Визначення оптимальних значень констант k_p , та k_i здійснюється на основі крокового відгуку системи, а інтегрування в рівнянні (4) повинні бути замінені відповідними дискретними аналогами при з'єднанні цього алгоритму з чисельною апроксимацією рівнянь стану. Візуалізацію контролю температури нагрівання в зоні дії лазерного променя ($T = 1270$ °С) на поверхні, зокрема зразка із сталі Х12МФ, та зміна потужності лазера при швидкості обробки 90 мм/хв показано на рис. 2.

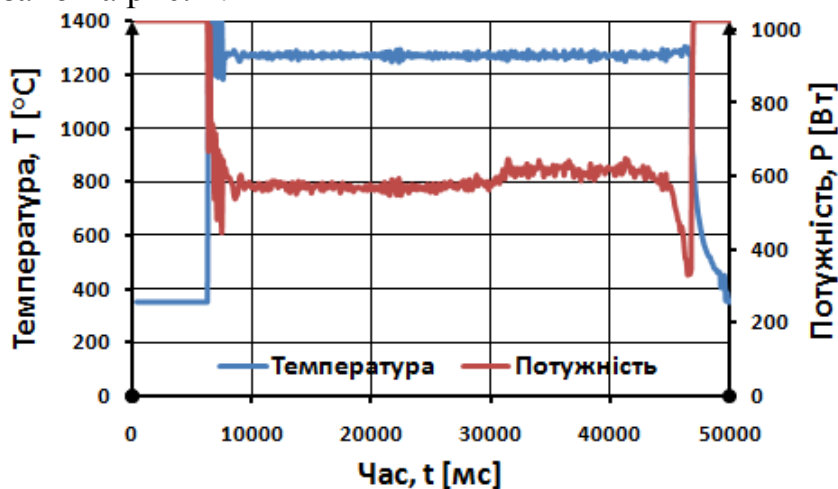


Рис. 2 – Візуалізація температури нагрівання і потужності лазера в реальному часі

Таким чином, запропонована схема процесу лазерного термозміцнення за алгоритмом контролю температури нагрівання в зоні дії лазерного променя дозволяє підтримати постійну температуру нагрівання, отримати рівномірну глибину зміцнення, уникнути небажаного перегріву і оплавлення складних за конструкцією поверхонь та їх вихідних частин, змінюючи потужність лазера.

1. Lesyk D.A. Surface microrelief and hardness of laser hardened and ultrasonically peened AISI D2 tool steel / D.A. Lesyk, S. Martinez, V.V. Dzhemelinskyy, A. Lamikiz, B.N. Mordyuk, G.I. Prokopenko // Surface and Coating Technology. – 2015. – Vol. 278. – P. 108–120.
2. Homberg D. PID-Control of Laser Surface Hardening of Steel / D. Homberg, W. Weiss // IEEE Trans. Control Syst. Technol. – 2006. – Vol. 14. – P. 896–904.

Синтез та оптичні характеристики квантових точок Ag–Ga–S

Лопушанська Б.В.¹, Погодін А. І.¹, Лопушанський В.В.²

¹ Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна

² Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород, Україна

Відсутність токсичних компонентів у потрійних напівпровідникових квантових точках (КТ) Ag–In–S дозволяє застосовувати їх у біології та медицині, а також у світлодіодах, сонячних батареях, датчиках температури, фотокаталізі. Можливості варіювання властивостей потрійних КТ у більш широкому спектральному інтервалі слід очікувати при заміні іона індію на інший нетоксичний тривалентний іон Ga³⁺, оскільки відомо, що об'ємний напівпровідник AgGaS₂ характеризується помітно більшою шириною забороненої зони (2.51–2.73 eV).

Для колоїдного синтезу КТ Ag–Ga–S нами модифіковано відомий підхід, розвинутий Раєвською та ін. для отримання КТ Ag–In–S у присутності глутатіону (GSH) при помірних умовах [1].

Шляхом багаторазового центрифугування з послідовним додаванням поганого розчинника (2-пропанолу) виділено фракції колоїдних розчинів з розділеними за розміром КТ, аналогічно до процедури, описаної раніше [1,2].

Параметри КТ у розділених за розміром колоїдних розчинах було оцінено за даними оптичного поглинання та фотолюмінесценції (ФЛ). Для вимірювань спектрів оптичного поглинання та ФЛ використовували спектрофотометри Cary 50 (Varian) та XploRA Plus (Horiba).

Спектри оптичного поглинання колоїдних розчинів отриманих фракцій нестехіометричних КТ Ag–Ga–S, виміряні після 3-місячного зберігання, показано на рис. 1а, з якого видно, що зі збільшенням номера фракції край поглинання помітно зміщується у бік вищих енергій, що є свідченням зменшення розміру КТ.

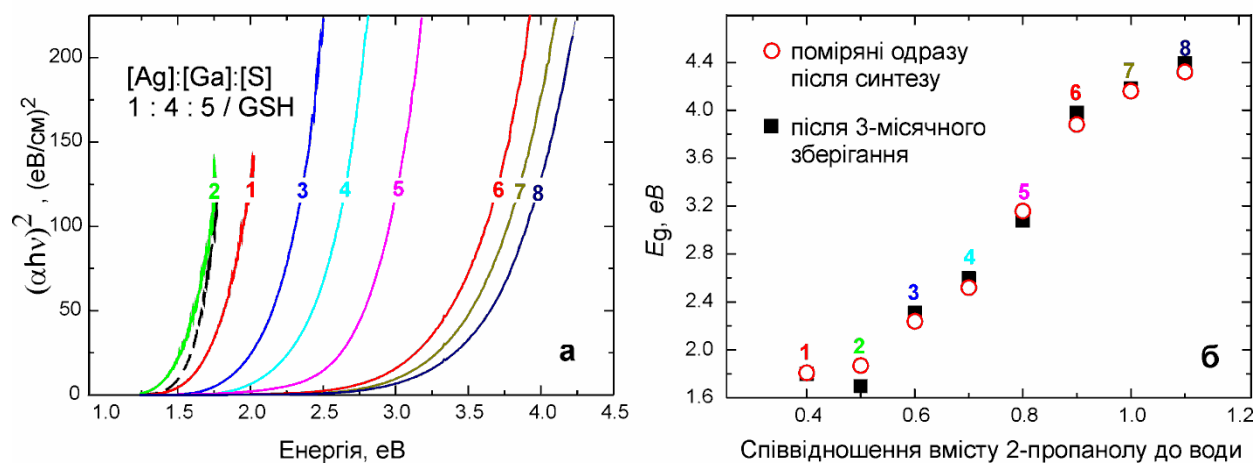


Рис. 1. (а) Спектри оптичного поглинання колоїдних розчинів фракціонованих за розміром КТ Ag–Ga–S після 3-місячного зберігання; (б) залежність ширини забороненої зони КТ від об'ємного співвідношення вмісту 2-пропанолу до води.

Спектри оптичного поглинання, побудовані в координатах $(\alpha h\nu)^2$ як функція $h\nu$, де α – коефіцієнт поглинання) для прямозонних напівпровідників дозволяють визначити ширину забороненої зони E_g для кожної фракції (рис. 1б) шляхом екстраполяції лінійної ділянки до перетину з віссю енергій.

Доцільніше розглядати кореляцію не з номером фракції, що є недостатньо інформативною характеристикою, а з об'ємним співвідношенням кількості поганого розчинника (2-пропанолу) до води у колоїдному розчині, з якого осаджувалася відповідна фракція,

Зі спектрів оптичного поглинання, вимірянних після 3-місячного зберігання розчинів (рис. 1а) можна зробити висновок, що синтезовані та розподілені за розміром колоїдні розчини КТ Ag–Ga–S/GSH є, подібно до Ag–In–S/GSH [2], досить стабільними при кімнатній температурі.

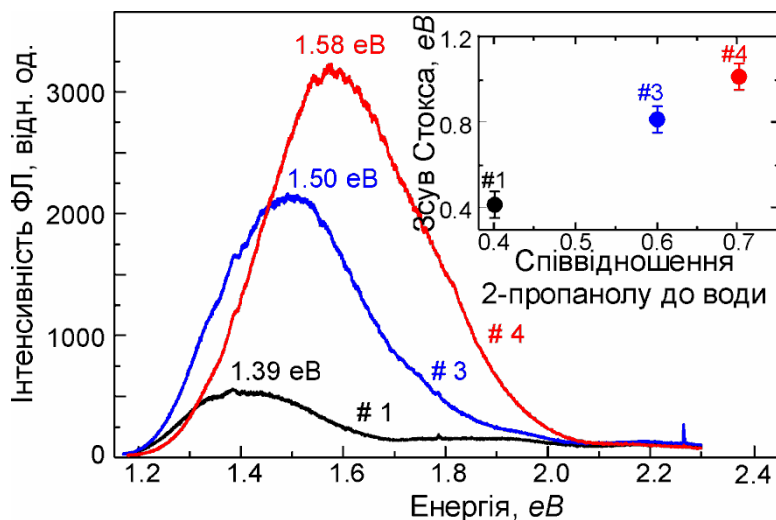


Рис. 2. Спектри ФЛ окремих фракцій КТ Ag–Ga–S. На вставці показано кореляцію між величиною стоксівського зміщення та об'ємним співвідношенням 2-пропанолу до води для фракцій КТ.

Виявлено широкосмугову ФЛ фракцій з КТ Ag–Ga–S більшого розміру (рис. 2), причому енергія максимуму ФЛ та стоксівське зміщення (різниця між E_g і положенням максимуму ФЛ) збільшуються зі зменшенням КТ, що спостерігається і для споріднених КТ Ag–In–S [1,2].

1. O. Stroyuk, A. Raevskaya, F. Spranger, O. Selyshchev, V. Dzhagan, S. Schulze, D.R.T. Zahn, A. Eychmüller, Origin and dynamics of highly efficient broadband photoluminescence of aqueous glutathione-capped size-selected Ag–In–S quantum dots, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 13648–13658.
2. B.V. Lopushanska, Yu.M. Azhniuk, V.V. Lopushansky, Sh.B. Molnar, I.P. Studenyak, O.V. Selyshchev, D.R.T. Zahn, Synthesis from aqueous solutions and optical properties of Ag–In–S quantum dots, *Appl. Nanosci.* 10 (2020) 4909–4921.

Спектри пропускання відпалених нанорозмірних плівок золота з клиновидним розподілом товщини

Тарнай А.А.¹, Кириленко В.К.¹, Трунов М.Л.¹, Пісак Р.П.¹, Поп М.М.^{1,2}, Морозов О.Ю.²,
Лукша О.В.²

¹Інститут проблем реєстрації інформації НАН України, Ужгород, Україна
center.uzh@gmail.com

²Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна

Масиви наночастинок (НЧ) золота різної морфології (як упорядковані, так і неупорядковані) широко використовуються для підсилення різних фізичних явищ [1-3], оскільки такі масиви можуть призводити до зростання електричного поля на декілька порядків за рахунок збудження в них поверхневого плазмонного резонансу (ППР). При цьому, морфологія масивів неупорядкованих наночастинок та їх оптичні характеристики суттєво залежать від товщини вихідних плівок та режимів їх термообробки [4]. Одним із можливих варіантів вирішення задачі швидкого пошуку необхідних товщин плівок золота для формування масивів неупорядкованих наночастинок золота із заданими морфологією та спектральними характеристиками є одержання плівок золота з клиновидним розподілом товщини.

В даному повідомленні наведені результати досліджень спектрів пропускання неупорядкованих масивів НЧ Au, одержаних шляхом відпалу на повітрі плівок золота нанометрової товщини з клиновидним розподілом товщини.

Нанорозмірні плівки Au з клиновидним розподілом товщини отримувались на скляних підкладках довжиною 75 мм і шириною 8-12 мм резистивним методом на модернізованій вакуумній установці ВУП-4, дооснащеній рядом вузлів, які забезпечують задання, стабілізацію і контроль основних технологічних параметрів процесу напилення: температур випаровування та конденсації, товщини конденсату та швидкість його росту. Клиновидний розподіл товщини плівок досягався за рахунок специфічного розміщення випаровувача відносно підкладки [5].

В наших експериментах номінальна товщина осадженого золота (d) варіювалась від 5 до 55 нм і оцінювалась методом еліпсометрії з використанням спектрального еліпсометра HORIBA Smart SE та програмного забезпечення Delta Psi 2. Фотографії свіжоприготованих і відпалених плівок Au наведені на рис. 1.

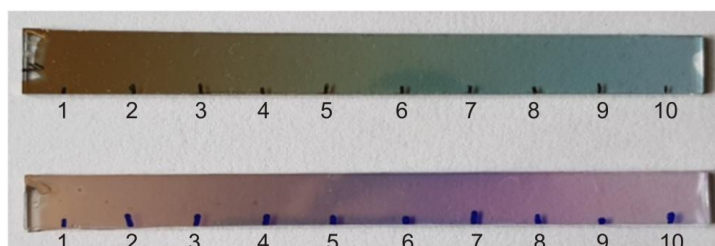


Рис. 1. Фотографії свіжоприготованої (зверху) та відпаленої (знизу) плівок Au і локація точок вимірювання товщин плівок та їх спектрів пропускання

Відпал плівок проводився на повітрі при температурах 623, 673 і 693 К. Дослідження спектрів пропускання свіжоприготованих і відпалених плівок проводились в ділянці спектру 400-800 нм за допомогою волоконного спектрофотометра Ocean Optics. На рис. 2, наведені спектри пропускання клиновидної плівки золота, відпаленої при $T=623$ К, а в таблиці – товщини плівок Au та положення максимуму смуги ППР масивів НЧ золота. Одержані характеристики дають можливість стверджувати, що відпал плівок Au призводить до формування на поверхні підкладки масивів НЧ золота з різною морфологією наночастинок та величиною $\lambda_{ППР}$. З таблиці видно, що при збільшенні товщини плівки $\lambda_{ППР}$ масивів наночастинок золота зміщується у довгохвильову ділянку спектру (від 526 нм для ділянки плівки товщиною 5 нм до 593 нм для ділянки плівки товщиною 36 нм). Для плівок Au відпалених при інших температурах, результати подібні.

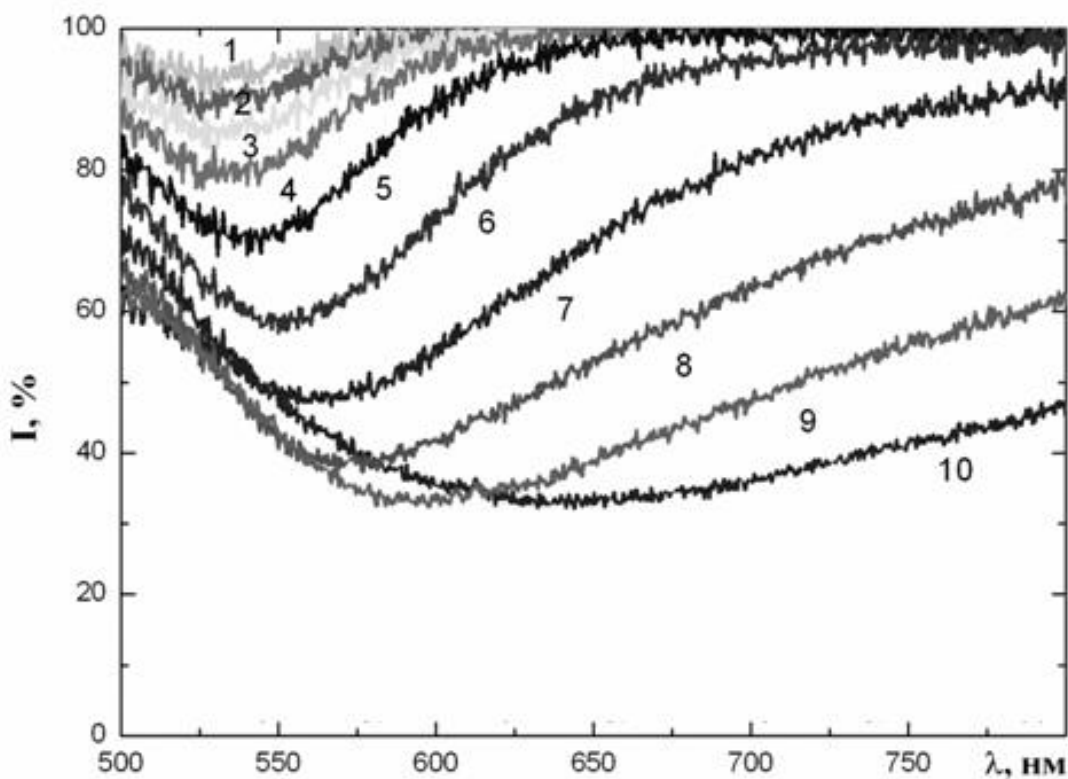


Рис. 2. Спектри пропускання відпалених плівок золота (пояснення в тексті)

Таблиця. Товщина плівки золота та положення максимуму смуги ППР масивів наночастинок

Локація точок вимірювання	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
d, нм	5	12	13	16	19	20	21	26	36	55
$\lambda_{ППР}$, нм	526	529	531	539	544	551	562	570	593	–

Таким чином, в результаті досліджень встановлено, що відпал клиновидних (5→36 нм) плівок золота призводить до формування неперервного ряду неупорядкованих масивів НЧ Au, максимум смуги поверхневого плазмонного резонансу яких плавно зміщується від 526 до 593 нм.

1. Yukhymchuk V.O., Hreshchuk O.M., Dzhagan V.M., Sakhno M.V., Skoryk M.A., Lavoryk S.R., Rudko G.Y., Matveevskaya N.A., Beynik T.G., Valakh M.Ya. Experimental studies and modeling of “starlike” plasmonic nanostructures for SERS application // *Phys. Stat. Solidi B.* – 2018. – P. 1800280 (1-8).
2. Trunov M.L., Lytvyn P.M., Nagy P.M., Csik A., Rubish V.M., Kökényesi S. Light-induced mass transport in amorphous chalcogenides: Toward surface plasmon-assisted nanolithography and near-field nanoimaging // *Phys. Stat. Solidi B.* – 2014. – V.251. – No.7. – P. 1354-1362.
3. Грещук О.М., Рубіш В.М., Дуркот М.О., Макар Л.І., Поп М.М., Юркін І.М., Юхимчук В.О., Ясінко Т.І. Структурні дослідження фоточутливих композитів «НЧ Au/плівка селену» // *Реєстрація, зберігання і обробка даних, 2020.* – Т. 22. – № 4. – С.12-18.
4. Дуркот М.О. Формування плазмонних структур на основі нанорозмірних плівок золота і срібла та їх оптичні характеристики // *Реєстрація, зберігання і обробка даних: зб. наук. праць за матеріалами Щорічної підсумкової наукової конференції.* – К.:ІПРІ НАН України. – 2020. – С47-49.
5. Тарнай А.А. Одержання нанорозмірних плівок золота та срібла з клиновидним розподілом товщини // *Реєстрація, зберігання і обробка даних: зб. наук. праць за матеріалами Щорічної підсумкової наукової конференції.* – К.:ІПРІ НАН України. – 2020. – С. 51-53.

Scattering of charge carriers in polycrystalline films of lead telluride

Mazur T.M.¹, Mazur M.-Yu.M.²

¹ *Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas., Ivano-Frankivsk, Ukraine
tetiana.mazur@nung.edu.ua*

² *National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv,
Ukraine*

Lead telluride films are promising materials for detectors and sources of infrared radiation. Carrier scattering mechanisms have an important effect on the performance characteristics of device structures based on them. Investigating the mechanisms of carrier transfer in polycrystalline films grown on glass substrates, in particular, investigating the carrier mobility in polycrystalline PbTe films with a thickness of 0.1–1 μm, the dominant role of surface mobility was determined and the significant effect of grain boundaries was confirmed [1,2]. Investigating the question of the mechanism of the passage of current carriers through the grain boundaries, it was found that the passage of current carriers through the barriers at the grain boundaries is associated with thermionic emission.

The dependence of the mechanisms of scattering of current carriers in thin polycrystalline PbTe films on the thickness of 2.5–7.7 μm was studied in the temperature range 77–300 K [3].

PbTe films for the study were obtained from the vapor phase by the hot wall method on glass substrates. The growth rate of the films was 1-3 nmc⁻¹. The structure of the films was investigated by the methods of electron microscopy and diffraction, as well as by optical metallography. The measurements of the electrical parameters of the films were carried out by the compensation method in constant electric and magnetic fields. The measurements were carried out on separate films of various thicknesses. The current through the samples was approximately 0.1 mA. The magnetic field had a direction perpendicular to the surface of the films at an induction of 0.8 T. The sample to be measured had four Hall contacts and two current contacts.

The films were polycrystalline with crystallite sizes of about 1 μm, which were clearly formed lamellar structures oriented mainly by the {100} planes parallel to the surface of the glass substrate with a significant orientation in azimuth.

In order to clarify the dominant scattering mechanism of charge carriers, the temperature dependence of the mobility on temperature μ (T) was analyzed. It is known that the temperature dependence of the mobility for films of thickness d can be represented as

$$\mu = \mu_0 T^{-n(d)}, \quad (1)$$

where μ₀ is a constant value, which is determined by the parameters of the material and depends on the thickness of the films; n (d) is an index that is determined by the predominance of a particular scattering mechanism in films for a given thickness.

Provided that the predominant are scattering at the lower-grain limits μ_z

$$\mu_z = \mu_0 e^{-\Delta E/kT}, \quad (2)$$

Where ΔE – activation energy, μ₀ – a constant that depends on the parameters of cultivation.

By logging expression (2) we can determine the activation energy associated with the influence of intergranular boundaries

$$\ln \mu_z = \ln \mu_0 - \frac{\Delta E}{k} \frac{1}{T}$$

For these films, the refractive index value $n = 0.7-1.4$ was obtained. Thus, for the studied film thicknesses, the exponent n of the temperature dependence of the mobility confirms the dominance of scattering of charge carriers by the grain boundaries. It should be noted that the dependences of the thickness of the carrier mobilities of the PbTe films calculated under the condition of scattering by the grain boundaries differ insignificantly from the experimental ones.

The activation energy of electrical conductivity, calculated from the temperature dependence of the Hall mobility, is 0.04-0.07 eV [4]. It has been proven that the activation energy is associated with scattering by grain boundaries.

1. Freik D.M., Dzundza B.S., Saliy J.P. Models of annealing processes of polycrystalline films of lead telluride. *Solid state physics and chemistry*. 2006. T.7, №1. P. 45-49.
2. Prokopiv V.V., Horichok I.V., Turovska L.V., Mazur T.M. Point Defects of Silver Doped Lead Telluride. *XVI International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems»*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 15-20 May 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 169.
3. Parashchuk T.O., Zagorodnyuk A.V., Nykyruy L.I., Volochanska B.P., Mazur T.M. Thermodynamic Parameters of Lead Sulfide Crystals in the Cubic Phase. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University*. 2016. V. 3, № 1. P. 15 – 22.
4. Freik D.M., Dzundza B.S., Malashkevich G.E., Mateik G.D. Peculiarities of current carriers scattering in polycrystalline lead telluride films. *Solid state physics and chemistry*. 2007. T.8, №3. P. 509-512.

Design and characterization of substrates for surface-enhancement Raman spectroscopy

Mazur N.V.¹, Isaeva O.F.¹, Hreshchuk O.M.¹, Rubish V.M.², Dzhagan V.M.¹, Yukhymchuk V.O.¹

¹*V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine, 45, Nauky Avenue, Kyiv-03028, Ukraine.*

E-mail: nazarmazur1994@gmail.com

²*Institute of Information Registration Problems of the National Academy of Sciences of Ukraine, 88000, Uzhhorod, Zamkovi shody Street, Ukraine.*

Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) draws the attention of scientists worldwide by its outstanding opportunities for the detection of ultra-small quantities of molecules, up to single-molecule detection. The core element is SERS-substrate that possesses numerous “near-field antennas” for local electromagnetic field enhancement by excitation of surface plasmon oscillations.

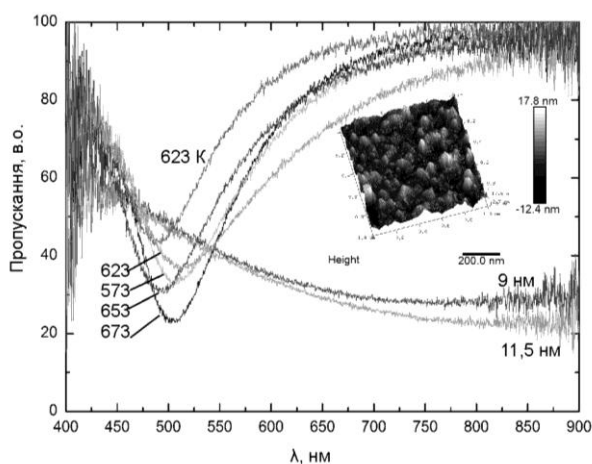


Fig. 1. Transmission spectra of developed SERS-substrates and their typical AFM image.

Here, effective SERS substrates were developed by using thermal vacuum deposition of gold with in-situ fast, flash annealing for forming of nanoparticles. Precise control of the spectral position of surface-plasmon resonance (Fig. 1), was achieved in-situ during deposition and flash annealing. A comprehensive characterization of surface morphology of developed SERS-substrates was done using microscopy methods, such as SEM and AFM. Thus obtained SERS-substrates allow to obtain the amplification of the Raman signal from ultra-thin layers of organic analyte molecules up to 10^6 times.

Acknowledgment's. Work was supported by the project of National Academy of Science of Ukraine, order of the Presidium of the NAS of Ukraine dated 16.06.2021 №308. Young scientists project “Investigation of ultrathin chalcogenide films by Surface-enhanced Raman spectroscopy”, 2021-2022. This work was partially funded by NRFU (grant # 2020.02-0204) and by NAS of Ukraine project #59/KT-20-05.

Перспективи трекерних систем для нанотехнологічних сонячних панелей

Мешко Р.О., Джуган А.І., Тудовші Б.В.

*Ужгородський національний університет, інженерно-технічний факультет
rmeshko@gmail.com*

Основним вимогам сучасної ресурсозберігаючої електроенергетики найбільш повно задовольняють фотоелементи, які напряму перетворюють енергію сонячного випромінювання в електричний струм. Однак, основна маса сонячних батарей на сьогодні виготовляється з кремнію. Дана технологія вимагає, як і у випадку комп'ютерних чіпів, застосування трудомістких виробничих процесів, що зумовлює досить високу собівартість кремнієвих фотоелементів. Крім того, для сучасної сонячної електроенергетики характерна низька ефективність перетворення енергії, яка для широкоживаних зразків не перевищує 20%.

Дослідження останніх років показують, що розробка нових наноматеріалів здатна дати додатковий потужний імпульс для розвитку геліоенергетики і дозволяє в майбутньому значно поліпшити характеристики сонячних панелей [1-2]. Основні напрямки таких робіт концентруються на підвищенні коефіцієнта корисної дії фотоперетворювачів, зменшенні їх вартості, розширенні спектральної області чутливості, спрощенні технології масового виробництва, можливості отримання електроенергії вночі, створенні ефективних і екологічно безпечних джерел накопичення електричної енергії.

Одними із найбільш перспективних вважаються технології, які базуються на простому одноетапному нанесенні наноматеріалу на різні поверхні великої площі (зокрема на елементи зовнішнього облицювання будівель, на гнучку пластмасу і полімери та інше) при кімнатних температурах.

Прикладом може бути розробка колективу вчених США: Національної лабораторії Айдахо, компанії MicroContinuum і університету Міссурі. Вони створили унікальний прототип сонячної батареї, за яку отримали престижну премію Nano 50 [3]. Робота батареї заснована на використанні решітки з наноантенн, віддрукованих на тонкій і гнучкій підкладці. У результаті отримання електричного струму відбувається не за рахунок фотоефекту, а за принципом дії звичайної металеві антени, розрахованої для приймання елекромагнітних хвиль оптичного діапазону. За попередніми розрахунками коефіцієнт корисної дії такої сонячної батареї перевищує 30 %. Але головна особливість даної батареї полягає в тому, що вона може видавати електричний струм навіть уночі, утилізуючи інфрачервоне випромінювання, яке випромінюють нагріті за день сонячними променями будівлі, асфальтові дороги, площі та інше.

Ще один принцип отримання дешевої сонячної енергії полягає в застосуванні наноматеріалів на основі штучного хлорофілу, які імітують архітектуру клітин рослин і процесів фотосинтезу, для отримання

«біологічних» сонячних елементів. При цьому показана можливість створення таких батарей шляхом простого «фарбування» основи фарбами, у які впроваджені наночастинки.

Багато дослідників звертають увагу на ще одну проблему сонячної електроенергетики. Стационарно встановлені на нерухомі опори сонячні панелі працюють протягом тривалих проміжків часу з низькою ефективністю за рахунок змін рівня освітленості їхньої площини внаслідок річного та добового руху видимого руху Сонця по небесній сфері. У результаті відхилення напрямку падіння сонячних променів від оптимального перпендикулярного до площини сонячних панелей, середня ефективність сонячних електростанцій знижується від 40 % до 70% від оптимальної величини. Тобто реальний середній коефіцієнт корисної дії таких електричних станцій лежить біля 10 %. Тому важливим завданням є не лише покращення експлуатаційних та економічних параметрів панелей, але й розробка систем, здатних розширити проміжки часу роботи таких панелей в оптимальному режимі з максимальною ефективністю.

Одним із напрямків розв'язання даної проблеми є застосування спеціальних електромеханічних пристроїв зміни орієнтації - трекерів. Їх використання має ряд негативних ефектів. По-перше, вони підвищують вартість сонячних електростанцій. По-друге, відбувається ускладнення конструкції, а, відповідно, знижується надійність станції. По-третє, наявність рухомих частин вимагає періодичного обслуговування технічного обладнання. Крім того, при встановленні трекерів необхідно враховувати зміну вітрової стійкості всієї конструкції електростанції.

Результати наших досліджень показують, що використання трекерних систем є доцільним для малих сонячних електростанцій, які встановлюються на готових конструкціях різних споруд та будівель із обмеженою площею та різними орієнтаціями відносно напрямку на південь. Трекери також доцільні для великих електростанцій при їх розташуванні на географічних об'єктах із значними схилами земної поверхні. При цьому оптимальним поєднанням економічних та технічних показників володіють трекерні системи із кількома конструкційними особливостями.

1. У основу програми керування якими покладено автоматичну прив'язку до географічних координат місця встановлення панелей та автоматичне визначення координат Сонця на небесній сфері.

2. Здійснюється орієнтація панелей відносно двох незалежних осей координат;

3. Вартість встановлення яких не перевищує 30 % від вартості встановлення аналогічної сонячної електростанції без трекерів.

1. Farzanech G. Nanotechnology in the service of solar energy systems. – Intech open book, 2020. 231 p.
2. Soutter Will. Nanotechnology in solar power. – Springer, 2016. 317 p.
3. Інтернет ресурс Annual Nano 50 awards announced by Nanotech Briefs. <https://foresight.org/annual-nano-50-awards-announced-by-nanotech-briefs/>

Діелектрична спектроскопія свіжесинтезованого і зістареного склоподібного селену

Мінькович В., Горват А.

Ужгородський національний університет, фізичний факультет
88000, м. Ужгород, вул. А. Волошина, 54

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) вже тривалий час викликають все більший інтерес. Це пояснюється їх електричними та оптичними властивостями та можливістю застосування у багатьох твердотільних пристроях. Зокрема, склоподібний селен, як найяскравіший представник ХСН, та плівки на основі його сплавів успішно використовуються в ксерографії, як світлочутливі елементи, у комутаційних пристроях та для зберігання інформації [1]. Селен - це майже єдина елементарна речовина, яку легко отримати у вигляді скла, тобто має високу здатність до склоутворення. Водночас відомо, що склоподібний стан є метастабільним і піддається структурній релаксації (СР) та кристалізації. У нашій роботі ми порівняли діелектричні властивості зістарених і свіжесинтезованих зразків склоподібного селену, включаючи діапазон температур кристалізації.

Спочатку об'ємні зразки склоподібного селену були отримані кілька десятків (30-35) років назад звичайною технікою загартування з використанням високочистого Se (99,999%). Отримані склоподібні злитки зберігали при кімнатній температурі в темряві на повітрі. Для «відновлення» зістарений склоподібний селен повторно нагрівали до 770 - 820 К. Різке охолодження розплаву проводили шляхом занурення ампул з розплавом у суміш води та льоду. Найбільш значні зміни властивостей зразків селену відбуваються при температурі вище кімнатної, тому вивчення діелектричних властивостей проводилося в діапазоні температур 300К - 420 К.

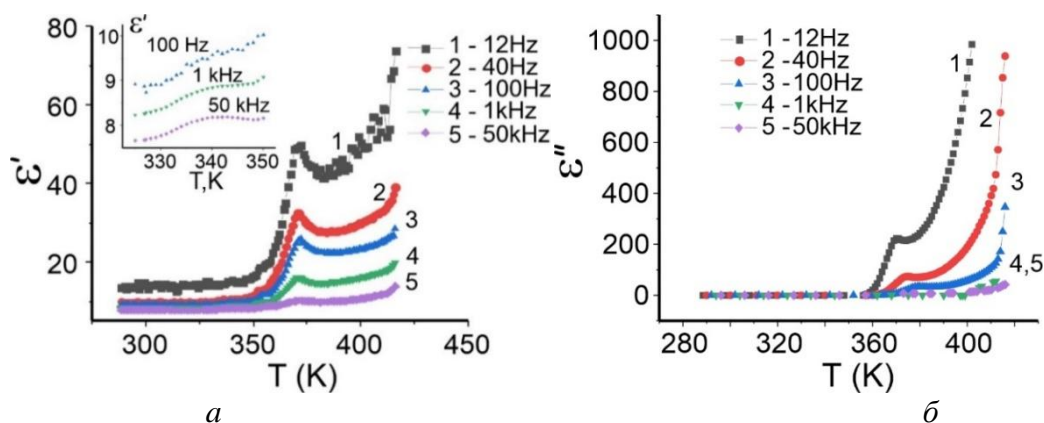


Рис. 1. Температурні залежності реальної ϵ' (а) та уявної ϵ'' (б) частин комплексної діелектричної проникності ϵ^* , отримані в зразках «відновленого» склоподібного селену

Температурні залежності діелектричних констант відновленого зразка селену під час першого нагрівання показані на рис. 1. Нижче кімнатної температури значення ϵ' майже постійне, а ϵ'' - дуже мале. При певній

температурі, близькій до температури розм'якшення T_g , значення ϵ' та ϵ'' починають зростати. Залежність $\epsilon'(T)$ в області T_g на кількох частотах показана у вставці до рис. 3а. У цьому ж діапазоні температур діелектрична дисперсія стає досить помітною. У діапазоні температур кристалізації скла (365К - 375К) спостерігаються максимуми ϵ' та ϵ'' , які накладаються на монотонне зростання цих параметрів із підвищенням температури.

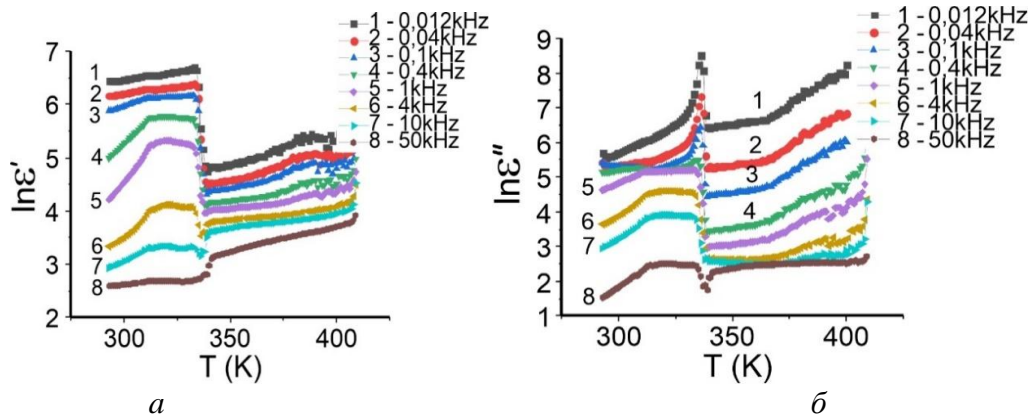


Рис. 2. Температурні залежності реальної $\epsilon'(a)$ та уявної $\epsilon''(b)$ частин комплексної діелектричної проникності ϵ^* , отримані в зразках зістареного склоподібного селену

Подібні залежності для зістарених зразків склоподібного з селену показані на рис. 2. Для більш наочного представлення отриманих результатів на рис. 2 температурні залежності ϵ' та ϵ'' наведені в логарифмічному масштабі. Слід зазначити, що у діапазоні температур $T < T_g$ значення ϵ' та ϵ'' для зістарених зразків склоподібного селену значно вищі, ніж у «відновлених» зразках. Але найбільш суттєва відмінність у поведінці діелектричних констант спостерігається в області кристалізації, а саме аномалії, пов'язані з кристалізацією у зістарених склах, спостерігаються при значно (приблизно на 35 К) нижчих температурах і мають дуже різку форму у порівнянні із свіжесинтезованими зразками.

Отримані результати свідчать про наявність додаткового механізму поляризації, обумовленого процесами тривалої структурної релаксації у склоподібному стані, що вносить значний внесок у діелектричну проникність. Це підтверджується також діаграмами Коула-Коула.

Можна припустити, що спостережувані ефекти пов'язані з релаксацією Максвелла-Вагнера, тобто формування просторових зарядів. У мікрогетерогенних системах носії заряду можуть накопичуватися на границях між кластерами, що призводить до поляризації на "межі розділу". Це відбувається лише тоді, коли кластери відрізняються за значеннями діелектричної проникності або провідності. Основною причиною поляризації на "межі розділу" зазвичай є різниця в провідності, оскільки діелектрична проникність змінюється від кластера до кластера набагато менше, ніж провідність.

1. Kasap, P. Capper, (Eds.), "Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials", Springer International Publishing, 1536 p. (2017).

Dielectric properties of 80%CuInP₂S₆-20%CuGaP₂S₆ solid solution

Ban H., Gal D., Haysak A., Molnar A.

*Department of the Physics of Semiconductors, Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine
alexander.molnar@uzhnu.edu.ua*

Introduction Recently, all over the world, interest in two-dimensional materials has significantly increased, which is associated with the promising nature of their use in modern electronic products [1]. Of particular interest are 2D ferroelectrics, for example, CuInP₂S₆, on the basis of which diodes, transistors, memory cells, electronic equivalents of synapses, etc. have already been developed. The main advantage of this material is believed to be its ferroelectric properties in ultrathin layers at room temperature (up to 4 nm [2]), the orientation of spontaneous polarization perpendicular to the structural layers, the possibility of integration with modern 2D materials such as MoS₂ and graphene [3]. One of the drawbacks of the practical application of these crystals is the relatively low temperature of the phase transition to the paraelectric phase ~ 315K. Therefore, the search for an increase in the temperature of the CuInP₂S₆ phase transition is very actual. This problem can be solved, for example, by hydrostatic or uniaxial compression of these crystals [4] or by changing its chemical composition, for example, by enriching it with indium [5]. Our results indicate that the partial replacement of indium by gallium also leads to an increase in the phase transition temperature.

Experiment For our research, we used solid solutions 80%CuInP₂S₆-20%CuGaP₂S₆ grown at the Faculty of Chemistry of UzhNU. The chemical composition of the obtained crystals was confirmed by the extraction-photometric method [6]. The resulting layered samples were 2×3, 3×3 mm² in size, 50-100 μm thick, light yellow in color, slightly lighter than pure CuInP₂S₆ crystals. To study the electrophysical properties, electrodes made of silver paste were applied to the opposite planes of the samples. The temperature dependence of the dielectric constant was measured at a frequency of 10 kHz, in the temperature range 80-400K.

Results and discussion As can be seen in Figure 1, the phase transition temperature for this composition is 318K, which is 3 degrees higher than that of a pure crystal CuInP₂S₆. The anomaly in the temperature dependence of the dielectric constant caused by the phase transition is not blurred, and the maximum value of ε' and ε'' at the phase transition practically coincides with that for pure crystals, which indicates the absence of degradation of the electrophysical parameters of solid solutions 80%CuInP₂S₆- 20%CuGaP₂S₆ with the replacement of indium by the gallium. We can also note a decrease in the temperature hysteresis of the dielectric constant to 0.1K (which is clearly visible on the inserts of fig. 1), in contrast to a pure crystal, where this phenomenon has an amplitude of 1-2K at a temperature change rate of 0.1 K/min in both cases.

At temperatures below 200K (more precisely, at 120-140K at 10 kHz), a "step" is observed on the temperature dependence of the real part of the dielectric constant, and a maximum on the temperature dependence of the imaginary part of the dielectric

constant. Moreover, frequency dispersion of the dielectric permittivity can be observed at low frequencies for 80%CuInP₂S₆- 20%CuGaP₂S₆ as well as in pure CuInP₂S₆. As shown in [5], such dielectric dispersion is typical for dipolar glasses. However, this conclusion requires clarification, since a similar behavior at low temperatures is observed both in other ferroelectrics of the Me₂P₂S₆ family, for example, Sn₂P₂S₆, and in crystals that are not ferroelectrics, for example, CuFeP₂S₆.

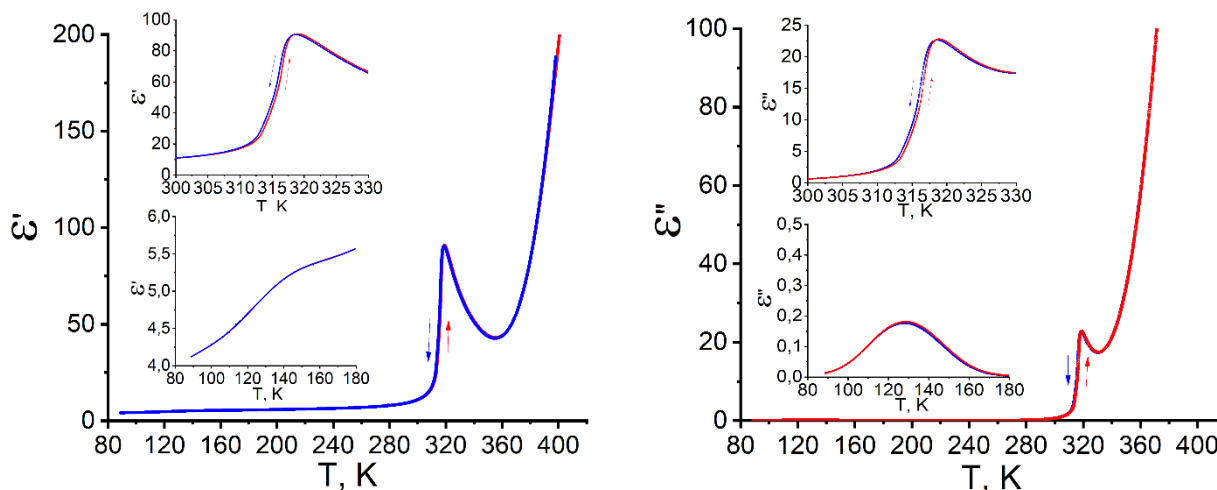


Fig 1. Temperature dependency of real and imaginary parts of complex dielectric permittivity $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ of 80%CuInP₂S₆- 20%CuGaP₂S₆ solid solution.

Conclusions From our data, we can conclude that partial replacement of indium with gallium makes it possible to raise the phase transition temperature of crystals; however, to clarify the maximum value of this phenomenon, additional studies are required using a wider set of X%CuInP₂S₆- Y%CuGaP₂S₆ solid solutions with different gallium concentrations.

1. 2D Nanoelectronics: Physics and Devices of Atomically Thin Materials / Dragoman Mircea, Dragoman Daniela // Springer International Publishing. - 2017. - 199p.
2. Fucui Liu. Room-temperature ferroelectricity in CuInP₂S₆ ultrathin flakes / Fucui Liu, Lu You, Kyle L. Seyler, Xiaobao Li, Peng Yu, Junhao Lin, Xuewen Wang, Jiadong Zhou, Hong Wang, Haiyong He, Sokrates T. Pantelides, Wu Zhou, Pradeep Sharma, Xiaodong Xu, Pulickel M. Ajayan, Junling Wang, Zheng Liu // Nature Communications - 2016. - Vol. 7. - p.12357
3. Mengwei Si. Ferroelectric Field-Effect Transistors Based on MoS₂ and CuInP₂S₆ Two-Dimensional van der Waals Heterostructure / Mengwei Si, Pai-Ying Liao, Gang Qiu, Yuqin Duan, Peide D. Ye // ACS Nano. - 2018. - Vol. 12. - p.6700–6705.
4. Shusta V.S. Dielectric properties of CuInP₂S₆ crystals under high pressure / V.S.Shusta, I.P.Prits, P.P.Guranich, E.I.Gerzanich, A.G.Slivka // Condensed Matter Physics. – 2007. - Vol. 10. - No 1(49). - pp.91–94.
5. Dziaugys A. Broadband dielectric investigations of indium rich CuInP₂S₆ layered crystals / Andrius Dziaugys, Juras Banys, Yulian Vysochanskii // Zeitschrift für Kristallographie. – 2011. – Vol. 226. – p.171–176.
6. Воронич О.Г. Екстракційно-фотометричне визначення галію / Воронич О.Г., Савко Н.І. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія. – 2016. - № 2 (36). – с.50-52.

Нелінійно-оптичні застосування халькогенідних кристалів

Нигматулліна О., Мельничук Т., Іванюк Д., Куршель Д.

*Волинський національний університет імені Лесі Українки
м.Луцьк, пр.Волі 13*

Фізична хімія, молекулярна абсорбційна спектроскопія, крім фундаментальних досліджень має ряд застосувань, а саме виявлення та кількісне визначення малих слідів біомаркерів, токсичних чи інших молекул у газоподібних зразках. Прикладами такого застосування є атмосферний та екологічний моніторинг, а також медична діагностика в режимі реального часу за допомогою аналізу видихуваного повітря. Із точки зору технології найвища чутливість, тобто здатність виявляти малі концентрації, зазвичай, може бути отримана за допомогою лазерної спектроскопії. Це обумовлено високою яскравістю та просторовою когерентністю лазерів, що дає можливість досягти високих співвідношень сигнал-шум. Висока яскравість також означає, що висока чутливість вимірювання може бути отримана за короткий час усереднення, це призводить до швидкого, практичного вимірювання в реальному часі. Водночас спектроскопічна селективність, тобто здатність розщеплювати одну молекулярну лінію поглинання, є кращою в лазерній спектроскопії в порівнянні з більш традиційними методами.

Із фундаментальної точки зору чутливість виявлення різних молекул може бути оптимізована шляхом проведення спектроскопічних досліджень в середньому ІЧ діапазоні, де багато молекул, мікроелементів мають найсильніші функції поглинання. Пряма абсорбційна спектроскопія є найпростішим методом аналізу газу з використанням різницевої генерації частоти. Промінь із середнього ІЧ діапазону пропускається через зразок газу, а потім детектується за допомогою фотоприймача.

Використання в спектроскопії сильних фундаментальних коливальних переходів молекул, таких як CH_4 та N_2O , у межах атмосферного вікна від 3 до 5 мкм, дозволяє виявити ~ 1 частинку на мільйон при проходженні шляху поглинання 1 м. Для підвищення чутливості виявлення сліду газу використовують збільшення довжини шляху поглинання. Збільшення довжини шляху просто шляхом розміщення детектора далеко від джерела світла є непрактичним. Загальний підхід для збільшення довжини шляху до ста метрів полягає у використанні багатопрменевої комірки з металевими дзеркалами (рис.1). Як приклад, для виявлення CH_4 у повітрі на довжині хвилі 3,3 мкм з використанням різницевої генерації частоти використовувалась комірка Heliot, у якій шлях проходження променя через поглинаюче середовище становить 80 метрів, а чутливість 1 частинка на білльйон (10^9).

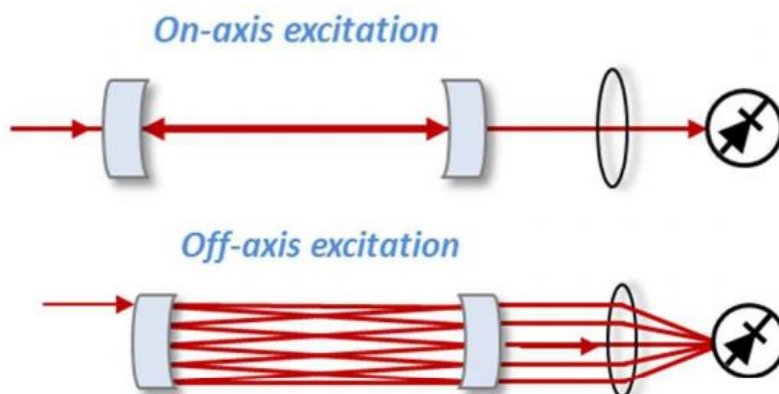


Рис. 1. Схеми конфігурації багатопроменевої комірки [1]

Ефективна довжина шляху поглинання може бути збільшена до декількох кілометрів шляхом введення середнього інфрачервоного пучка в оптичну комірку, утворену високовідбивними дзеркалами з низькою втратою. Це призводить до посилення виявленого поглинання на три порядки в порівнянні з спектроскопією прямого поглинання, що дозволяє визначити слід газу з точністю 1 частинка на трильйон (10^{12}). Ця методика була застосована для виявлення парникових газів, а також для аналізу дихання, що потребує чіткого моніторингу відстежуваних газів у складній газовій матриці в режимі реального часу. Час затухання або час зменшення інтенсивності світла залежить від оптичних втрат у газовому середовищі.

Типова зміна часу в діапазоні 3–5 мкм складає порядку 10 мкс. Розрахований спектр поглинання представлено на рис.2.

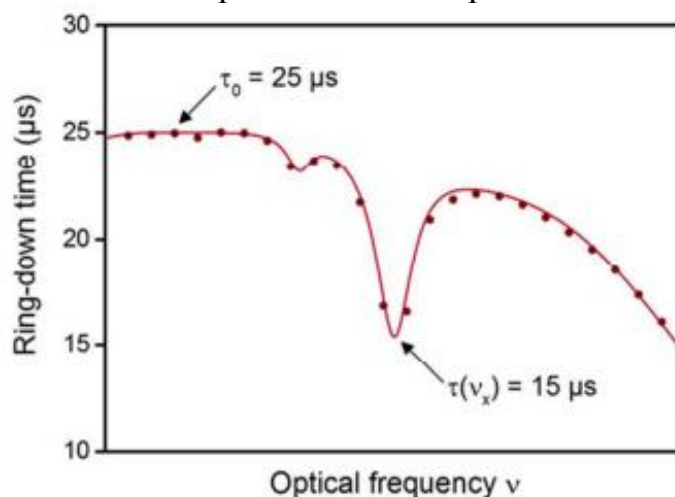


Рис.2. Розрахований спектр поглинання [1]

Отже, нелінійно-оптичне перетворення частоти є одним із найбільш універсальних методів генерації лазерного світла на довжині хвилі в середній інфрачервоній області. Ця спектральна область є особливо важливою для виявлення слідів газу та інших застосувань молекулярної спектроскопії, оскільки вона вміщує фундаментальні коливальні смуги багатьох молекул.

1. Vainio M., Halonen L. Mid-infrared optical parametric oscillators and frequency combs for molecular spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18. P. 4266–4294.

Гібридний підхід до створення сплавів системи Ti-Zr-Nb

Оришич Д. В., Саввакін Д. Г., Стасюк О. О., Дехтяренко В. А.

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
den.oryshych@gmail.com*

Титан і його сплави на основі титану широко використовуються для біомедичних застосувань через перспективні механічні властивості, нетоксичність та інертність до клітин організму [1]. У зв'язку з цим розроблено ряд біосумісних систем легування на основі титану для досягнення мікроструктури, фазового складу та механічних властивостей, бажаних для застосування в медицині [2].

Сплави на основі титану, ніобію та цирконію популярні в деяких біомедичних застосуваннях, таких як: кісткові пластини та стенти через їх високу корозійну стійкість та достатню міцність та еластичність. Відомо, що легування титану цирконієм забезпечує поліпшення механічних властивостей матеріалу, включаючи високу міцність, зміну показників модуля пружності при збереженні нейтральності до клітин організму. Крім того додавання цирконію дозволяє підвищити корозійну стійкість матеріалу. Однією з основних вимог до матеріалів для медичних імплантатів є їх низький модуль Юнга, близький до відповідного параметра кістки людини (~30 ГПа). Це необхідно для того щоб уникнути «stress shielding» ефекту. Додавання достатньої кількості β -стабілізатора Nb до сплавів Ti-Zr викликає зменшення модуля Юнга до 50-60 ГПа внаслідок утворення однофазної β -ОЦК структури [3].

Методи порошкової металургії (ПМ) мають значні переваги перед технологією лиття які полягають у: можливості зменшити розмір зерна, покращенні хімічної та структурної однорідності, економічної ефективності та створенні контрольованої пористості, яка в деяких випадках бажана для медичних імплантатів.

Для створення сплавів на основі системи Ti-Zr-Nb було використано елементну порошкову суміш, яка складається з: гідридів титану та цирконію, а також частинок металевго ніобію. У цьому підході водень використовувався як тимчасовий легуючий елемент для титану та цирконію, що викликає активацію спікання, зменшення залишкової пористості та зменшення вмісту кисню в кінцевому матеріалі.

Метою цієї роботи було формування хімічно й мікроструктурно однорідних сплавів Ti-Zr-Nb з регульованою залишковою пористістю методами порошкової металургії на основі елементної порошкової суміші TiH₂, ZrH₂ та Nb.

У результаті було синтезовано сплави на основі системи Ti-Zr-Nb на основі елементної порошкової суміші гідридів титану та цирконію, а також металевго ніобію. В отриманих сплавах було досягнуто повної хімічної та мікроструктурної гомогенності. Для попередніх досліджень процесів, що відбуваються під час синтезу цих матеріалів проведено дилатометричні

дослідження матеріалів. Показано, що основною причиною у формуванні пористості є невідповідність об'ємних ефектів між частинками гідридів та ненаводненим ніобієм. Частка залишкової пористості складала 6-9%, що є позитивним моментом з погляду на кращу інтеграцію імпланту у живі тканини. Механічні характеристики цього матеріалу є достатніми для практичних застосувань, а саме: модуль пружності у отриманих сплавах складав ~55 МПа, границя міцності 770-780 МПа, видовження ~10%.

1. M. Niinomi, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 4 (2003) 445–454.
2. W.F. Ho, C.H. Cheng, C.H. Pan, S.C. Wu, H.C. Hsu, *Mater. Sci. Eng. C* 29 (2009) 36–46.
3. A.N.Timoshevskii, S.Yablonovsky, O.M.Ivasishin. First-principles calculations atomic structure and elastic properties of Ti-Nb alloys. // *Functional Materials.* - 2012. - 19, № 2. - p. 266-271.

Формування електропровідних композиційних металевих покриттів методом газодинамічного напилення для створення та відновлення контактних поверхонь

Пакула Д.Л., Бевз В.П.

*Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна
dpakula25@gmail.com, bevzv@ukr.net*

Руйнування або «зношення» контактів електроустаткування (комутаційне обладнання, електродвигуни та генератори, та інше обладнання) є одною з суттєвих проблем. Зношення в процесі експлуатації контактних поверхонь, які у більшості випадків виготовленні з міді, може відбуватись в наслідок механічних впливів та електричних процесів (вигорання).

В роботі проведено дослідження можливості застосування композиційних порошкових матеріалів на основі міді, що наносяться на контактні поверхні методом холодного газодинамічного напилення низького тиску, для відновлення механічних та електричних характеристик. Було досліджено такі параметри як адгезія, питома електропровідність, твердість та зносостійкість покриттів при використанні порошкових сумішей Cu-Al₂O₃-Zn. Вміст у композиції порошку на основі міді абразивного матеріалу (Al₂O₃) варіювався в межах 10-50%, а вміст Zn від 0% до 20%

Встановлено, що для отримання «товстих» шарів покриття необхідно використовувати суміші з вмістом Al₂O₃ в межах 30-40% та Zn – до 5%, для таких композицій притаманний найбільший коефіцієнт осадження. Для отримання зносостійкого покриття вміст Al₂O₃ необхідно збільшувати до 50%, а Zn до 10%. Робочий тиск при нанесенні становив 8 атм., а температура повітряного струменя від 300 до 500°C.

Результати роботи апробовано на реальних об'єктах та розроблено устаткування для відновлення контактних поверхонь колекторних двигунів.

Plasmonic bandgap for electromagnetic waves at the border of a metal-dielectric composite and air

Pavlyshche N.I.¹, Korotun A.V.^{1,*}, Rubish V.M.²

¹*National University "Zaporizhzhia Politechnic", 64 Zhukovsky Str., Zaporizhzhya, 69063, Ukraine*
**e-mail: andko@zp.edu.ua*

²*Institute for Information Recording, NAS of Ukraine, 4, Zamkovi skhody St., 88000, Uzhgorod, Ukraine*

Localized surface plasmon resonance is a fundamental property of plasmonic nanoparticles, which occurs when the frequency of the incident light coincides with the plasma frequency of conduction electrons in metal nanoparticles [1, 2]. This phenomenon leads to the emergence of a strong localized electric field near the plasmon particles [1, 2], as well as the scattering and absorption of the incident electromagnetic wave [1-3]. Since the attenuation length of surface plasmons is two orders of magnitude shorter than the wavelength of light in air, they can be used for subwavelength localization of light.

It is possible to control the direction of propagation of light in plasmonic structures using surface plasmon polaritons, which can propagate in periodic arrays of nanoparticles embedded in a dielectric. Multiple scattering of plasmon waves by a periodic corrugation leads to the excitation of Bragg plasmon modes and the formation of plasmonic band gaps [4]; frequency intervals in which plasmon waves do not exist. For the case when metal nanoparticles are randomly placed in a dielectric, for example, in metal island films [5], nanoporous metal films [6], and metal-dielectric nanocomposites [7], bandgaps for surface plasmon polaritons are not observed. The optical properties of such materials, in which surface plasmons localized on individual particles predominate, have been well studied [2]. However, much less attention is paid to studies of waves propagating along the composite – dielectric interface. This paper presents the theory of surface plasmon-polaritons in a composite based on randomly oriented metal nanodisks.

Let the composite be a dielectric medium with permeability δ_m and relative concentration of nanodisks β , the dielectric function of the material of which in the Drude model in the absence of damping has the form

$$\delta(\omega) = \delta^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (1)$$

where ω_p is the frequency of bulk plasmons, and δ^∞ is the contribution of the crystal lattice to the dielectric function.

The properties of surface electromagnetic waves in the considered composite can be described using the effective dielectric function, which for the case of a low ($\beta \ll 1$) concentration of metallic inclusions has the form [8]

$$\delta_{\text{eff}} = \delta_m + \beta \frac{(\delta(\omega) - \delta_m)(2\delta(\omega) + \delta_m)}{3\delta(\omega) + \beta(\delta(\omega) - \delta_m)}. \quad (2)$$

Substituting (1) into (2) and introducing the dimensionless frequency $\Omega = \omega/\omega_p$, we obtain the expression

$$\epsilon_{\text{eff}}(\Omega) = \frac{2\beta}{3+\beta} \frac{\Omega_{\text{TO}}^2}{\Omega_{\text{LO}}^{(1)2} \Omega_{\text{LO}}^{(2)2}} \frac{(\Omega^2 - \Omega_{\text{LO}}^{(1)2})(\Omega^2 - \Omega_{\text{LO}}^{(2)2})}{\Omega^2(\Omega^2 - \Omega_{\text{TO}}^2)}, \quad (3)$$

where

$$\Omega_{\text{TO}}^2 = \frac{3+\beta}{(3+\beta)\delta^\infty - \beta\delta_m}; \quad \Omega_{\text{LO}}^{(1)2} = \frac{1}{\delta^\infty}; \quad \Omega_{\text{LO}}^{(2)2} = \frac{2\beta}{2\beta\delta^\infty + (3+2\beta)\delta_m} \quad (4)$$

is the dimensionless frequencies of transverse and two longitudinal optical modes.

The frequencies of localized surface plasmons are found from the condition

$$\epsilon_{\text{eff}}(\Omega_{\text{sp}}) = -1, \quad (5)$$

where $\Omega_{\text{sp}} = \omega_{\text{sp}}/\omega_p$ is the dimensionless frequency of the surface plasmon resonance.

Substituting condition (5) into equation (3) and solving the resulting biquadratic equation, we obtain

$$\Omega_{\text{sp}}^{(\pm)} = \Omega_{\text{TO}} \left\{ \frac{1}{2 \left(1 + \frac{2\beta}{3+\beta} \frac{\Omega_{\text{TO}}^2}{\Omega_{\text{LO}}^{(1)2} \Omega_{\text{LO}}^{(2)2}} \right)} \left[1 + \frac{2\beta}{3+\beta} \frac{\Omega_{\text{LO}}^{(1)2} + \Omega_{\text{LO}}^{(2)2}}{\Omega_{\text{LO}}^{(1)2} \Omega_{\text{LO}}^{(2)2}} \pm \sqrt{\left(1 + \frac{2\beta}{3+\beta} \frac{\Omega_{\text{LO}}^{(1)2} + \Omega_{\text{LO}}^{(2)2}}{\Omega_{\text{LO}}^{(1)2} \Omega_{\text{LO}}^{(2)2}} \right)^2 - \frac{8\beta}{3+\beta} \frac{1}{\Omega_{\text{TO}}^2} \left(1 + \frac{2\beta}{3+\beta} \frac{\Omega_{\text{TO}}^2}{\Omega_{\text{LO}}^{(1)2} \Omega_{\text{LO}}^{(2)2}} \right)} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

In fig. 1 shows the dependences of the effective dielectric function on dimensionless frequencies for composites with silver and gold inclusions in Teflon ($\delta_m = 2,3$) at $\beta = 0,1$ and the zones of transverse electromagnetic waves (TEM, $\epsilon_{\text{eff}} > 0$), bandgap ($-1 < \epsilon_{\text{eff}} < 0$) and zones of surface plasmon-polaritons ($\epsilon_{\text{eff}} < -1$) are identified. Frequency values Ω_{TO} , $\Omega_{\text{LO}}^{(1,2)}$ and $\Omega_{\text{sp}}^{(\pm)}$ are given in table 1.

Table 1. Values of characteristic frequencies for composites with disc inclusions at $\beta = 0.1$

Frequencies Metals	$\Omega_{\text{sp}}^{(-)}$	$\Omega_{\text{LO}}^{(2)}$	$\Omega_{\text{LO}}^{(1)}$	$\Omega_{\text{sp}}^{(+)}$	Ω_{TO}
Au	0.127	0.146	0.319	0.319	0.320
Ag	0.134	0.157	0.520	0.521	0.525

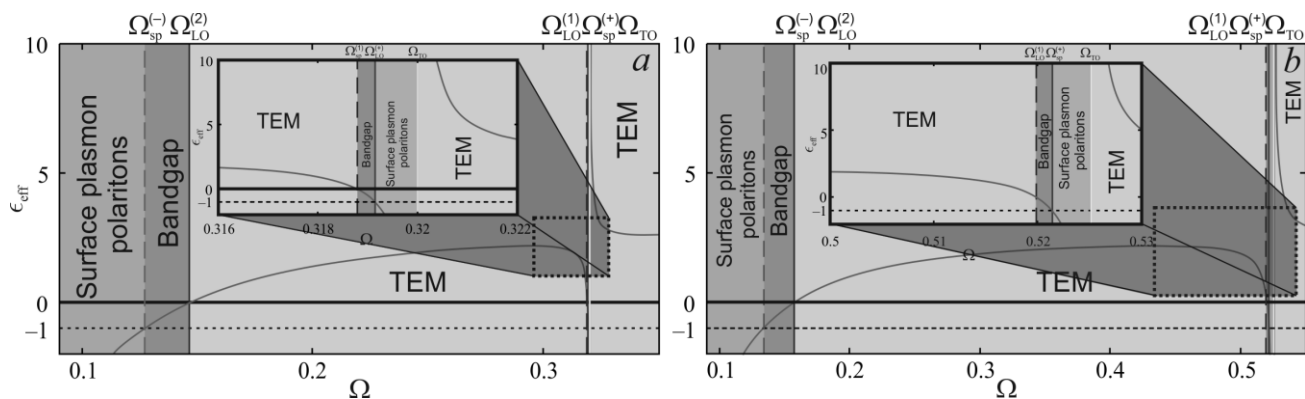


Fig. 1. Frequency dependences of the effective dielectric function of a composite with inclusions of Au (a) and Ag (b) at $\beta=0.1$

Note the qualitative similarity of the results obtained for the inclusions of both metals, which consists in the identical arrangement of frequency intervals (zones), as well as in the fact that the second forbidden zone and the zone of surface plasmon polaritons have an extremely small width. Quantitative differences are associated with the fact that for silver there is more than for gold.

1. C.F. Bohren and D.R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles (Wiley, 1998).
2. V.V. Klimov, Nanoplasmonics (Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2014).
3. A.V. Korotun, A.O. Koval', A.A. Kryuchyn, V.M. Rubish, V.V. Petrov, I.M. Titov, Nanophoton technologies. Modern state and prospects (Uzhgorod: PE Sabov A.M., 2019) (in ukrainian).
4. A.V. Zayats, I.I. Smolyaninov, A.A. Maradudin, Phys Rep, **408**, 131 (2005).
5. W. Chen, M.D. Thoreson, A.V. Kildishev, V.M. Shalaev, Laser Phys. Lett., **9**, 677 (2010).
6. N. Sardana, F. Heyroth, J. Schilling, J. Opt. Soc. Am. B, **29**, 1778 (2012).
7. M.D. Thoreson, J. Fang, A.V. Kildishev, L.J. Prokopenva, P. Nyga, U.K. Chettiar, V.M. Shalaev, V.P. Drachev, J. Nanophoton., **5**, 051513 (2011).
8. L.G. Grechko, V.V. Motrich, V.M. Ogenko, Himiya, fizika i tehnologiya poverhnosti, **1**, 17 (1993) (in russian).

Electrical properties of single crystals of $\text{Ag}_{6.5}\text{P}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_5\text{I}$ solid solution

Pogodin A.I., Filep M.Y., Shender I.O., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Studenyak I.P.

Uzhhorod National University, Pidhirna St. 46, Uzhhorod, Ukraine

Argyrodites present a wide class of ternary and quaternary compounds, united by a similar motive for building a crystal structure. They always include two types of cations: single-charged and multi-charged. Multicharged cations (with a valence of 3 to 5) are tetrahedrally coordinated by anions and form a rigid anionic framework, and single-charged cations (rarely double-charged) are located in the voids between them and have different occupancy of crystallographic positions.

Compounds with the argyrodite structure have interesting physical properties and can be used as superionic, ferroelastic and thermoelectric materials. To improve the physicochemical parameters of these materials, studies of both isovalent and heterovalent substitution among cations and anions are being actively conducted.

Growing of $\text{Ag}_{6.5}\text{P}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_5\text{I}$ single crystals was performed from a pre-synthesized compound by crystallization from a solution-melt. The maximum temperature of this process constituted 1183 K. The rate of the crystallization front movement was 0.4–0.5 mm/h. Annealing was performed for 72 hour at 763 K. According to the results of X-ray diffraction studies, $\text{Ag}_{6.5}\text{P}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_5\text{I}$ samples crystallize in argyrodite structure (F-43m, $Z = 4$), which confirms the formation of a solid solution.

The measurements of the electrical conductivity of $\text{Ag}_{6.5}\text{P}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_5\text{I}$ solid solution were carried out by impedance spectroscopy. For $\text{Ag}_{6.5}\text{P}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_5\text{I}$ single crystal sample there is an increase in the total electrical conductivity with increasing frequency, which is characteristic of materials with ionic conductivity in the solid state. The analysis of the frequency and temperature dependences of electrical conductivity was performed using electrode equivalent circuits and Nyquist plots. The $Z'-Z''$ dependence at $T = 298$ K is characterized by the presence of two semicircles (with a very weak high-frequency semicircle), which degenerate into one semicircle with increasing temperature (above 323 K).

It is established that in the process of $\text{P}^{+5} \rightarrow \text{Ge}^{+4}$ cationic substitution, which occurs in $\text{Ag}_{6.5}\text{P}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_5\text{I}$ solid solution, there is an increase in the values of ionic σ_{ion} component of the electrical conductivity in comparison with the initial $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ phases. At the same time, the value of the electronic σ_{el} component of the electrical conductivity of $\text{Ag}_{6.5}\text{P}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_5\text{I}$ crystal is between the corresponding parameters of the initial $\text{Ag}_6\text{PS}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ phases.

$\text{Ag}_{6.5}\text{P}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_5\text{I}$ solid solution is characterized by the predominance of the ionic component of electrical conductivity, which indicates that it belongs to the solid electrolytes $\sigma_{\text{ion}} \gg \sigma_{\text{el}}$. The temperature dependences of the ionic and electronic components of electrical conductivity in Arrhenius coordinates are linear, which indicates the thermal activation character of the conductivity of $\text{Ag}_{6.5}\text{P}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_5\text{I}$ single crystal.

Удосконалення методу хіллєрта на розрахунок активностей компонентів потрійних систем

Жигуц Ю.Ю., Крайняй І.І., Почіль М.М.

*Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000
e-mail: yuzhiguts@univ.uzhgorod.ua*

Вступ. Сучасні уявлення у області графітизації сплавів заліза базуються на феноменологічному підході [1,2]. Н.Льюїс запропонував залежність для встановлення хімічного потенціалу за формулою:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1)$$

де μ_i^0 – хімічний потенціал компоненту “і” у стандартному стані; R – універсальна газова стала; T – температура; a_i – термодинамічна активність.

Постановка проблеми. Аналіз конодних трикутників показує – при відомому нахилі конодного трикутника ледебуритного перетворення всі три коноди стикаються у вершинах трикутника, що однозначно встановлює положення точок термодинамічної активності сплавів. Роботи [2,3] передбачають, що у трьохкомпонентних системах Fe-C-і для евтектичного розпаду аустеніту подібні вирази можна отримати для любых сплавів. Розглянемо це за допомогою теоретичних прикладів.

Теоретичні положення. Ізотермічний розріз виконаний у координатах Скрейнемакерса дозволяє використовувати у розрахунках дуже просте і точне рівняння Жукова-Жигуца, в якому відсутні координати нод або фігуративних точок сплавів. При використанні класичного методу Хіллєрта [1] і його модифікацій [1] важливішою початковою величиною у розрахунках активностей a_i вздовж коноди двохфазної області заданого ізотермічного розрізу трикомпонентної (кут h системи h-i-j) діаграми стану служить активність (a_i^0) вздовж однойменної коноди подвійної системи h-i. Але це передбачає, що розглянута двохфазна область розташована впритул до діаграми h-i. А якщо ні (рис. 1)? У цьому випадку необхідно знати активність a_i^0 вздовж хоча б одної коноди трикомпонентної двохфазної області $\alpha+\beta$ (рис. 1) і тоді, ця конода приймається за базову, хоча вона і нахилена до осі h-i ($v_i=0$) і остання віддалена від області $\alpha+\beta$. Ізотермічний розріз на рис. 1 виконано у координатах Скрейнемакерса тому, що це дозволяє використовувати у розрахунках просте і точне рівняння Жукова-Жигуца:

$$a_i = a_i^0 \cdot \exp(-\dot{n}), \quad (2)$$

де a_i^0 – активність компоненту вздовж базової (“нульової”) коноди при $X_i=0$ (бінарна система h-j, коли область $\alpha+\beta$ прилягає за цією конодою до бінарної діаграми h-i); \dot{n} – тангенс кута нахилу коноди двохфазної рівноваги у досліджуваній системі h-i-j.

Це дозволяє, у свою чергу, вести розрахунок a_i вздовж коноди $\alpha_1\beta_1$ за рівнянням:

$$\ln a_i^I = \ln a_i^\delta - \dot{n}_I + \dot{n}_0 \quad (3)$$

де \dot{n}_0 і \dot{n}_i – тангенси кутів нахилу конод $\alpha_1\beta_1$ і $\alpha_0\beta_0$ відповідно; a_i^δ – відома величина a_i вздовж базової коноди $\alpha_0\beta_0$.

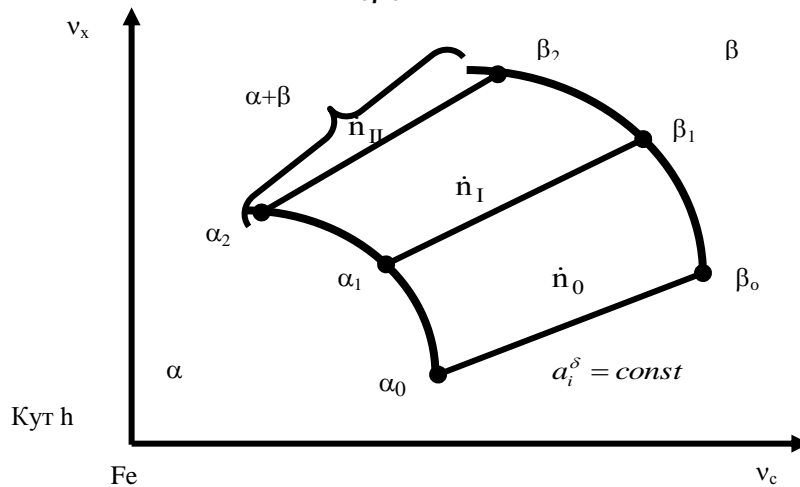


Рис. 1. Схема для розрахунку активності a_i вздовж конод $\alpha+\beta$ у двохфазній області ізотермічного розрізу діаграми стану потрібної системи $h-i-j$ (кут h), де j – додатковий легуючий елемент

Аналогічним чином для коноди $\alpha_{II}\beta_{II}$ розрахунок ведеться за рівнянням:

$$\ln a_i^{II} = \ln a_i^\delta - \dot{n}_{II} + \dot{n}_0 \quad (4)$$

де \dot{n}_{II} – нахил коноди $\alpha_{II}\beta_{II}$.

Легко впевнитися у тому, що оригінальне рівняння Хіллєрта [1], в яке вносяться координати нод (не говорячи вже про значні апроксимації), не пристосовано для таких розрахунків тому, і що при переході від коноди $\alpha_0\beta_0$ до коноди $\alpha_1\beta_1$, а після до коноди $\alpha_{II}\beta_{II}$, ці координати суттєво змінюються.

Висновки. Метод Хіллєрта поширений і на коноди двохфазних областей трикутних симплексів трьохкомпонентних діаграм стану М-С, коли ці області віддалені від тих сторін вказаних трикутників, які в двохкомпонентному симплексі описують зростання вмісту досліджуваного нами компонента у розрахунках його активності. Оригінальний метод Хіллєрта виявився непридатним для розв'язання цієї задачі, у відмінності від видозміненого методу, який використовує ортогональну систему координат Скрейнмакерса. Причина цього полягає у тому, що видозмінений метод не вимагає визначення і використання у розрахунках координат відповідних нод.

1. Hillert M. On isoactivity lines//Acta metallurgica. 1955. №1, p.34-37.
2. Zhukov A.A., Ramani A.S., Zhiguts Yu.Yu. Modifications of Hillert equation and their application in phase diagram computation// OPA. Amsterdam B.V.Metal Physics and Advanced Technologies. – 1997. – Vol. 16. – p. 821–839.
3. Жигуц Ю.Ю. Методика розрахунку характеру фазових діаграм стану сплавів з використанням координат Скрейнмакерса // Машинознавство. – Львів. – 2003. – №9. – С. 50–53.

Вплив міжфазної взаємодії на діелектричну функцію сферичної металевої наночастинки, вкритої шаром адсорбованих молекул

Рева В.І.¹, Смирнова Н.А.¹, Коротун А.В.¹, Тітов І.М.²

¹Національний університет «Запорізька політехніка», вул. Жуковського 64, Запоріжжя, 69063, Україна;

e-mail: andko@zr.edu.ua

²UAD Systems, вул. Олександрівська, 84, Запоріжжя, 69002, Україна

Відомо, що коли електромагнітне випромінювання потрапляє на металеву наночастинку, взаємодія збуджених електронів зони провідності з падаючим світлом призводить до генерації збудженого заряду на поверхні частинки. Цей збуджений заряд діє як накопичувач і резонує на певній частоті – частоті локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Положенням, формою та інтенсивністю цих локальних резонансів можна керувати у широкому спектральному інтервалі шляхом зміни розміру і форми наночастинки або зміною діелектричної проникності середовища, що оточує наночастинку.

Будучи збудженими, плазмонні осциляції можуть загасати або безвипромінювально, шляхом передачі своєї енергії ґратці внаслідок електрон-фононної взаємодії або з випромінюванням, стимульованим резонансними процесами розсіювання [1,2]. Зі зменшенням розміру частинок роль електрон-фононної взаємодії стає все менш помітною внаслідок обмежень, що накладаються законами збереження енергії та імпульсу. Однак в експериментах з розсіювання і поглинання світла частинками [3-6] спостерігається значне розширення плазмонних ліній. Це свідчить про те, що для коректної інтерпретації експериментальних результатів необхідно враховувати й інші механізми релаксації. Одним із таких механізмів може бути розсіювання електронів на поверхні наночастинки, яке необхідно враховувати у випадку, коли розмір металевої частинки стає меншим за довжину вільного пробігу. У цьому випадку швидкість поверхневої релаксації можна представити у вигляді [7]

$$\gamma_s = \mathcal{A} \frac{v_F}{R}, \quad (1)$$

де v_F – ферміївська швидкість електронів; R – відповідний латеральний розмір (радіус кулі або основи циліндра, висота диска, піввісь еліпсоїдів); \mathcal{A} – ефективний параметр, що описує ступінь втрати когерентності при розсіюванні електрона на поверхні, визначений для еліпсоїдів, сфер, циліндрів і дисків у роботах [7,8].

У загальному випадку величина \mathcal{A} є розмірно- і частотнозалежною. Для різних застосувань в біології та медицині становить інтерес задача про визначення розширення лінії плазмонного резонансу сферичної металевої наночастинки, поверхня якої покрита шаром адсорбованих молекул. У зазначеному випадку істотний внесок в швидкість поверхневої релаксації дає

міжфазовий (інтерфейсний) канал розпаду поверхневих плазмонів. Цей ефект обумовлений локальною густиною станів, індукованої адсорбатом поблизу рівня Фермі наночастинки. Потрібно зазначити, що для правильного врахування цих явищ необхідно враховувати міжзонні і внутрішньозонні переходи електронів, а також тензорний характер швидкості поверхневої релаксації, внаслідок чого замість співвідношення (1) будемо мати

$$\gamma_s^{\perp(\parallel)} = \mathcal{A}_{\perp(\parallel)} \frac{v_F}{R}, \quad (2)$$

де

$$\mathcal{A}_{\perp(\parallel)} = \mathcal{A}_{\perp(\parallel)}^{\text{size}} + \mathcal{A}_{\perp(\parallel)}^{\text{interface}}. \quad (3)$$

У формулі (3) перший доданок зумовлений розсіюванням електронів наночастинки на її поверхні і збігається з результатом, отриманим в [7] для сферичних наночастинок.

$$\mathcal{A}_{\perp(\parallel)}^{\text{size}} = \frac{1}{4} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \left[1 - \frac{2v_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{v_s} + \frac{2v_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{v_s} \right) \right], \quad (4)$$

де $v_s = v_F / 2R$.

Походження другого доданка пов'язано з наявністю адсорбованого шару. Частотна залежність інтерфейсних вкладів має вигляд [9]

$$\mathcal{A}_{\perp}^{\text{interface}} = 4n_a \frac{\dot{\omega}_m \omega_{sp}}{\hbar v_F} \sigma_0 \frac{\text{Im} \alpha_{\perp}(\omega)}{\dot{\omega}^{\infty} + 2\dot{\omega}_m}; \quad (5)$$

$$\mathcal{A}_{\parallel}^{\text{interface}} = \frac{3}{8} n_a \sigma_0 \left(\frac{1 + 2\dot{\omega}_m}{\dot{\omega}^{\infty} + 2\dot{\omega}_m} \right)^2 J(\omega); \quad (6)$$

де $\sigma_0 = 64\omega_F Q / 3\pi n v_F$ (n – концентрація електронів, Q – число, яке залежить від симетрії адсорбованого резонансного стану, $Q = 0,2$ для s - і p_z -станів, $Q \approx 0,33$ – для p_x - і p_y -станів); $\omega_F = \varepsilon_F / \hbar$ (ε_F – енергія Фермі); n_a – поверхнева густина адсорбованих атомів; $\dot{\omega}^{\infty}$ – внесок іонної підсистеми в діелектричну функцію; $\dot{\omega}_m$ – діелектрична проникність навколишнього середовища; ω_{sp} – частота ППР;

$$J(\hbar\omega) = \frac{\pi}{4\varepsilon_F \hbar\omega} \int_{\varepsilon_F - \hbar\omega}^{\varepsilon_F} dE [E \Gamma_a \tilde{n}_a(E + \hbar\omega) + (E + \hbar\omega) \Gamma_a \tilde{n}_a(E)]; \quad (7)$$

$$\text{Im} \alpha_{\perp}(\hbar\omega) = 2\pi (ed)^2 \int_{\varepsilon_F - \hbar\omega}^{\varepsilon_F} dE \tilde{n}_a(E) \tilde{n}_a(E + \hbar\omega); \quad (8)$$

$$\tilde{n}_a(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_a / 2}{(E - E_a)^2 + (\Gamma_a / 2)^2}; \quad (9)$$

– локальна густина станів, індукована адсорбатом, E_a і Γ_a – амплітуда і ширина спектральних ліній, відповідно; d – відстань між центром адсорбованої молекули і площиною зображення.

Обчислюючи інтеграли (7) і (8), отримуємо остаточні вирази для частотних залежностей інтерфейсних внесків у ефективний параметр

$$\chi_{\perp}^{\text{interface}} = \frac{2}{\pi} n_a \frac{\omega_{sp}}{\hbar v_F} \frac{\dot{\delta}_m}{\delta^\infty + 2\dot{\delta}_m} (ed)^2 \left\{ \frac{4}{\Gamma_a} \left(\arctg \frac{2(\varepsilon_F + \hbar\omega - E_a)}{\Gamma_a} - \arctg \frac{2(\varepsilon_F - E_a)}{\Gamma_a} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{\hbar\omega} \ln \left[\frac{[(\varepsilon_F + \hbar\omega - E_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2][(\varepsilon_F - \hbar\omega - E_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2]}{[(\varepsilon_F - E_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2]^2} \right] \right\}; \quad (10)$$

$$\chi_{\square}^{\text{interface}} = \frac{3}{8} n_a \sigma_0 \left(\frac{1 + 2\dot{\delta}_m}{\delta^\infty + 2\dot{\delta}_m} \right)^2 \left\{ \frac{\Gamma_a}{2\varepsilon_F} \arctg \frac{2(\varepsilon_F - E_a)}{\Gamma_a} + \frac{\Gamma_a^2}{16\varepsilon_F \hbar\omega} \ln \frac{(\varepsilon_F + \hbar\omega - E_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2}{(\varepsilon_F - \hbar\omega - E_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2} - \right. \\ \left. - \frac{\Gamma_a}{4\varepsilon_F \hbar\omega} \left[(\hbar\omega + E_a) \arctg \frac{2(\varepsilon_F - \hbar\omega - E_a)}{\Gamma_a} + (\hbar\omega - E_a) \arctg \frac{2(\varepsilon_F + \hbar\omega - E_a)}{\Gamma_a} \right] \right\}. \quad (11)$$

Таким чином, ефективна швидкість релаксації у даному випадку буде мати вигляд

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\square)} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s^{\perp(\square)}, \quad (12)$$

де γ_{bulk} – швидкість об'ємної релаксації, а $\gamma_s^{\perp(\square)}$ визначається формулою (2).

У моделі Друде частотна залежність діелектричної проникності досліджуваної системи може бути записана у вигляді

$$\delta^{\perp(\square)}(\omega) = \delta^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\square)})}, \quad (13)$$

де ω_p – частота об'ємних плазмонів.

Частотні залежності $\text{Re}\delta^{\square}(\omega)$ і $\text{Im}\delta^{\square}(\omega)$ для наночастинок різного радіусу при $\Delta E = \varepsilon_F - E_a = 0,5$ еВ представлені на рис. 1. Зазначимо, що зі збільшенням радіуса наночастинки мають місце червоні зсуви $\text{Re}\delta_{\text{min}}^{\square}$ і $\text{Im}\delta_{\text{max}}^{\square}$. Крім того, на кривих помітні дрібномасштабні осциляції, викликані кінетичними ефектами (див. формулу (2)).

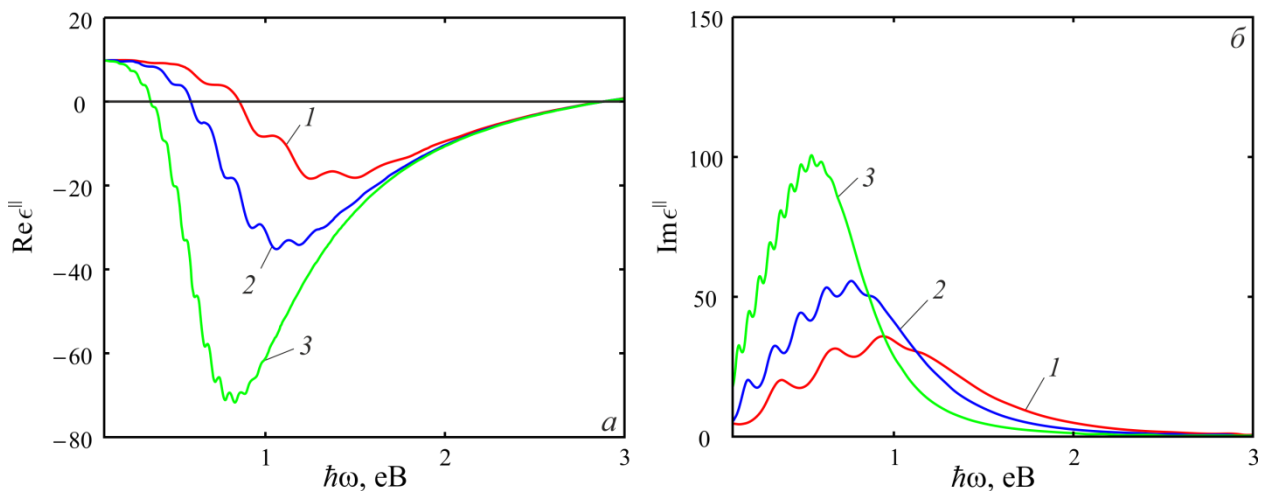


Рис. 1. Частотні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин поздовжньої компоненти діелектричного тензора для наночастинок Au у тефлоні з різними радіусами: 1 – $R = 10$ нм; 2 – $R = 20$ нм; 3 – $R = 50$ нм.

Таким чином, можна зробити висновок про необхідність врахування поряд з поверхневим і міжфазного каналу розсіювання.

1. U. Kreibig, M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters (Berlin: Springer, 1995).
2. C.F. Bohren, D.R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles (Wiley, Weinheim, 2004).
3. C. Novo, D. Gomez, J. Perez-Juste, Z. Zhang, H. Petrova, M. Reismann, P. Mulvaney, G.V. Hartland, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 3540 (2006).
4. C. Langhammer, M. Schwind, B. Kasemo, I. Zorić, Nano Lett. **8**, 1461 (2008).
5. M. Hu, C. Novo, A. Funston, H. Wang, H. Staleva, S. Zou, P. Mulvaney, Y. Xia, G.V. Hartland, J. Mater. Chem. **18**, 1949 (2008).
6. C.A. Thibodeaux, V. Kulkarni, W.-S. Chang, O. Neumann, Y. Cao, B. Brinson, C. Ayala-Orozco, C.-W. Chen, E. Morosan, S. Link, P. Nordlander, N.J. Halas, J. Phys. Chem. B **118**, 14056 (2014).
7. N.I. Grigorchuk, P.M. Tomchuk, Phys. Rev. B **84**, 085448 (2011).
8. А.В. Коротун, Н.И. Павлице, ФММ **122**, №10 (прийнято до друку) (2021).
9. A. Pinchuk, U. Kreibig, New J. Phys. **5**, 151 (2003).

Structural properties of $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$ ($0 < x < 1$) chalcogenide alloys

Revutska L.¹, Stronski A.², Kavetsky T.^{3,4}, Shportko K.², Kaban I.⁵, Jóvári P.⁶, Popovych M.²

¹National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”.
Prospect Peremohy 37, Kyiv-03056, Ukraine. E-mail: liubov.revutska@gmail.com

²V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of
Ukraine, 41 Nauki Ave., 03028 Kyiv, Ukraine

³Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University, 24 I. Franko Str., 82100 Drohobych,
Ukraine

⁴The John Paul II Catholic University of Lublin, 14 Al. Raclawickie, 20-950 Lublin, Poland

⁵IFW Dresden, Institute for Complex Materials, Helmholtzstr. 20, 01069 Dresden, Germany

⁶Research Institute for Solid State Physics and Optics, H-1525 Budapest, POB 49, Hungary

The chalcogenide glasses have received much attention in recent years, due to their properties and wide range of technological applications such as infrared optical elements, acousto-optic and all-optical switching devices, holography recording media etc. [1].

The aim of this study is to investigate structural properties of the pseudo-binary $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$ chalcogenide glasses ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) as a function of composition x with high-resolution Raman spectroscopy and high-energy synchrotron XRD.

The polarized-VV, depolarized-VH Raman spectra (Fig.1) for the investigated glasses were obtained.

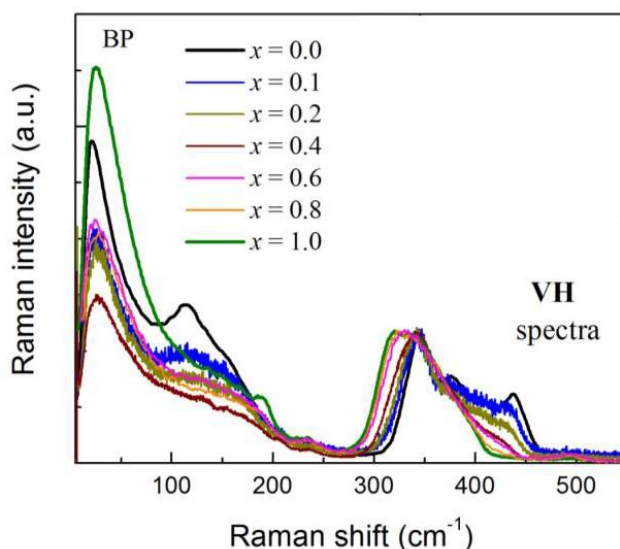


Fig.1. The depolarized-VH Raman spectra for the investigated in the $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$ glasses ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) normalized to the intensity of the main molecular band.

Raman spectra were analyzed and fitted using series of Gaussians peaks. The observed bands can be explained by vibrational modes of As_2S_3 and GeS_2 glasses. At least eleven vibrational modes are detected in the Raman spectra at 20-25, 110, 190, 205, 237, 260, 320, 342, 370, 430 and 490 cm^{-1} . Raman spectra of $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$ samples showed that the backbones of the studied samples consist of $AsS_{3/2}$ pyramidal units, edge- and corner-shared GeS_4 tetrahedral units. Compositional changes in studied glasses result in the evolution of the observed Raman bands. Such

dependences of characteristic constituent Raman bands' intensities showed that samples contain different nanophases whose concentration is changing along chosen compositional cross-section [2, 3].

The high-energy synchrotron XRD experiments were performed. The total structure factors $S(Q)$ and pair distribution functions $g(r)$ for the investigated glasses were calculated and they are plotted in Fig. 2. The parameters of the local atomic structure of the investigated chalcogenide glasses are calculated. The presence of Ge-Ge, Ge-As and As-As pairs is confirmed [2, 3].

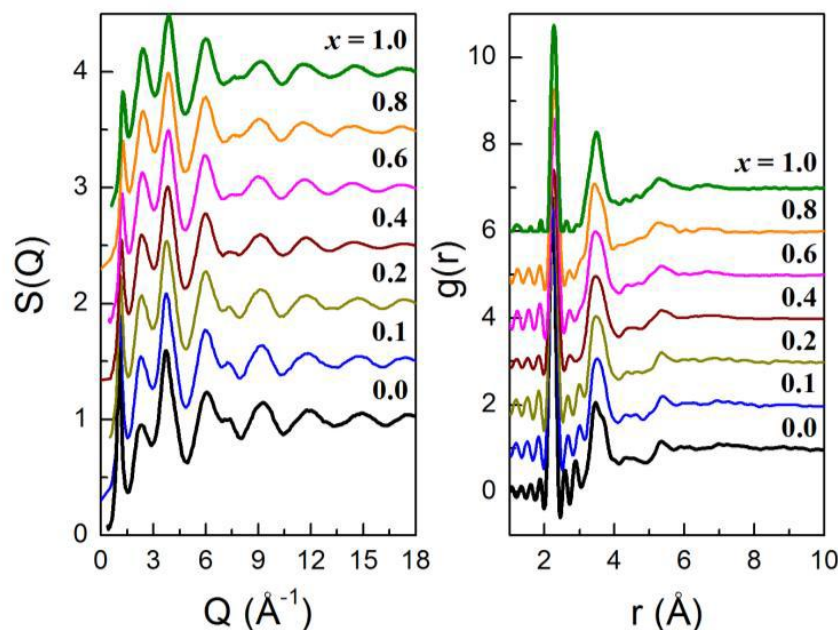


Fig.2. The total structure factors $S(Q)$ and pair distribution functions $g(r)$ for the investigated glasses in the $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$ system ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$). The curves are shifted for clarity.

Thus, obtained experimental Raman and high-energy synchrotron XRD data show that $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$ chalcogenide glasses contain different nanophases and As-rich ($x > 0.4$) and Ge-rich ($x < 0.4$) glasses consist pyramidal AsS_3 and tetrahedral GeS_4 units linked by $=As-S-As=$ and $\equiv Ge-S-Ge \equiv$ structural configurations, respectively.

1. Stronski A., Achimova E., Paiuk O. *et al.* Optical and electron-beam recording of surface relief's using $Ge_5As_{37}S_{58}-Se$ nanomultilayers as registering media. *J. Nano Res.* 2016. **39**. P. 96–104. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.39.96.
2. Stronski A., Kavetsky T., Revutska L., *et.al.* Structural order in $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$ glasses. *J. of Non-Crystalline Solids*, v.572, November 2021, 121075.
3. Stronski A.V., Kavetsky T.S., Revutska L.O., *et.al.* The boson peak and the first sharp diffraction peak in $(As_2S_3)_x(GeS_2)_{1-x}$ glasses. *Semiconductor Physics, Quantum & Optoelectronics*, 2021 v.24, No. 3. P.312-318.

Живі лабораторії в теорії і практиці нанотехнологій для енергетики та електроніки

Рябошук М.М., Акімов Є.А.

*Ужгородський національний університет, інженерно-технічний факультет
mryaboshhuk@ukr.net*

У недавньому минулому головним фактором інноваційної діяльності в основному вважалися інвестиції в пошукові фундаментальні дослідження, результати яких згодом комерціалізувалися у виробничій та соціальній сферах. Однак такий шлях від лабораторії до ринку виявляється довгим, складним і відрізняється невизначеністю. нові концепції.

У останній час в інноваційній діяльності в галузі нанотехнологій для електроніки і енергетики все чіткіше прослідковується новий метод відкритого типу, який пов'язаний як з процесами глобалізації світової економіки, так і з розвитком мережевої економіки [1]. Даний метод дозволяє швидко задіяти не тільки внутрішні джерела конкретної компанії, але і зовнішніх компетентних людей із інших сфер діяльності, які пропонують свої ідеї, дають кваліфіковані поради і тим самим сприяють вдосконалення кінцевого продукту або розробці нових технологічних підходів.

Згідно з концепцією інноваційної діяльності відкритого типу ефективність технологічної взаємодії забезпечується за рахунок тісної співпраці влади, бізнесу, інститутів та університетів, де всі складові виконують свої особливі функції і доповнюють один одного. Особливу роль університети відіграють на стартовому етапі – етапі генерації ідей та нових знань у тісній взаємодії з органами влади та регіонального управління.

У доповіді аналізується досвід проведення «Стартапів» у навчальних закладах Закарпаття та пропонуються напрямки посилення даної діяльності. Зокрема, відмічається перспективність створення так званих живих лабораторій з новітніх нанотехнологій, діяльність яких має бути спрямована на підтримку активності всіх учасників інноваційного процесу - від виробників до кінцевих споживачів з особливим акцентом на участь малих і середніх підприємств в створюваних технологічних ланцюжках. При цьому живі лабораторії мають мати властивості відкритих екосистем, заснованих на спільній творчості та інноваційних дослідженнях в умовах реального життя, у центрі яких знаходиться людина і, особливо, творча молодь.

1. Chesbrough H. Open Innovation. The New Imperative for Creating and Profiting from Nanotechnology. Boston, 2003; - 385 p.
2. Etzkowitz H., Leydesdorff L. A Future location of research in a triple helix of university industry government relations. New York, 1998. – 231p.

Нелінійно-оптичні властивості монокристалу $\text{AgGaGeSe}_8 : \text{Lu}$

Рижук А., Понедельнік С., Мирончук Д., Шигорін О.

*Волинський національний університет імені Лесі Українки
м.Луцьк, пр.Волі 13*

Підготовка низькосиметричних матеріалів з невеликим коефіцієнтом поглинання в широкому спектральному діапазоні має великий інтерес для сучасної оптоелектроніки та нелінійної оптики. Серед таких матеріалів є монокристали $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$. Для вивчення можливості використання кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Lu}$ в ІЧ області спектру й розробки на їх основі багатофункціональних матеріалів оптоелектронної техніки досліджено ІЧ спектри пропускання. Результати представлені на рис.1. Для порівняння і аналізу отриманих результатів на рис.1 представлено спектри пропускання для нелегованих кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ взятих з роботи [1].

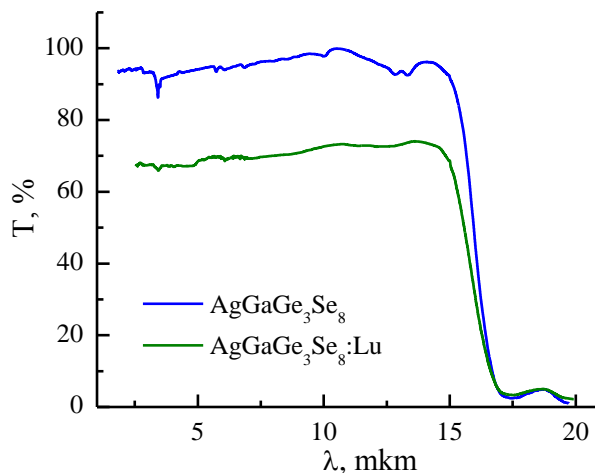


Рис.1. Спектральний розподіл коефіцієнта пропускання

Як видно, при введенні в кристал легуючої домішки коефіцієнт пропускання зменшується у всій області прозорості без суттєвих змін в спектрах пропускання. Спостережуване зменшення прозорості, яке обумовлене додатковим поглинанням, можна пояснити, припустивши дію механізму мало кутового розсіювання світла на неоднорідностях, які утворені скупченням заряджених домішок.

Дослідження генерації другої гармоніки з врахуванням розмірів зерен проводилось для кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8 : \text{Lu}$. Розміри зерен досліджуваного порошку становили $\sim 10 \dots 120$ мкм, що оцінено за допомогою скануючого електронного мікроскопа SEM (FEI VERSA 3D) (Рис. 2). Слід зазначити, що завдяки порошкоподібній структурі зерен вклад в оптичні та нелінійні оптичні константи буде принципово різним.

На рис 2. представлені вибрані фотографії досліджуваних зразків. Для матеріалу $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ легovanого Lu, розміри зерен становлять від 18 до 270 мкм. Крім того, при більших збільшеннях до 350 000 разів було виявлено

присутність нанорозмірного пилу у досліджуваних зразках. Цей пил утворився в результаті механічного подрібнення.

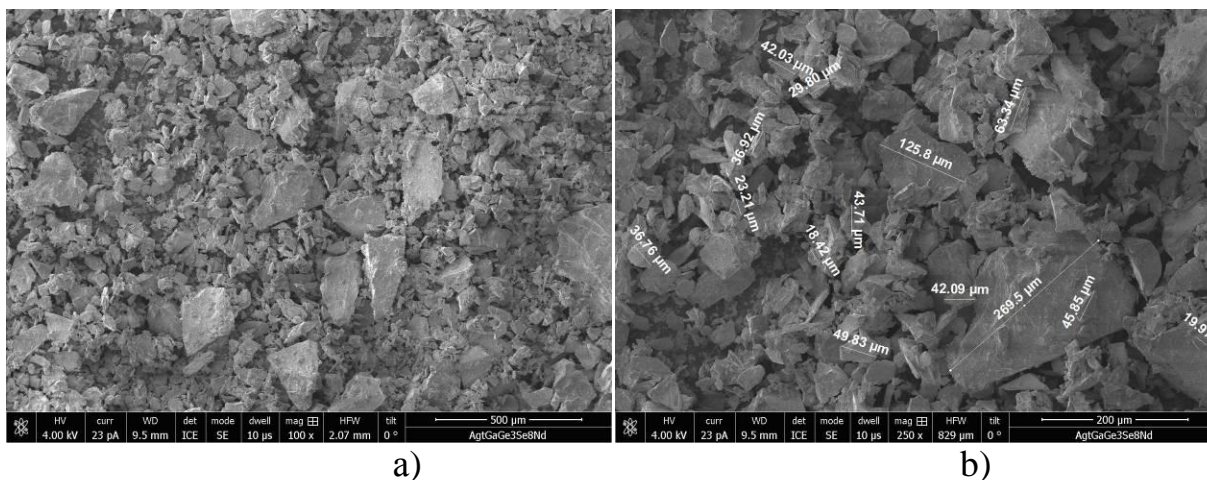


Рис. 2. Оцінка розмірів частинок: с, d) $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Lu}$.

Розмір зерен дуже суттєво впливає на інтенсивність сигналу другої гармоніки. Частка менших порошкових зерен дає вищі сигнали другої гармоніки. Це пов'язано з більшою поверхнею, що взаємодіє з лазерним випромінюванням.

Як видно з результатів досліджень інтенсивності генерації другої гармоніки (Рис.3) в легованих кристалах нижча, ніж у нелегованих зразках.

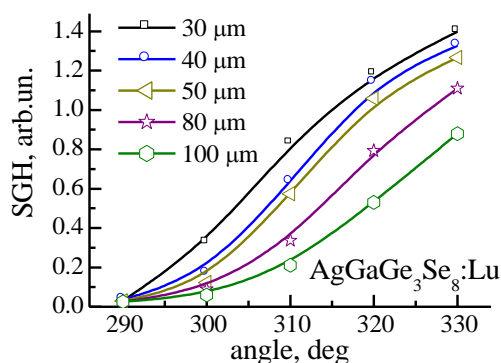


Рис.3. Залежність інтенсивності генерації другої гармоніки від розміру зерен для $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Lu}$.

На наш погляд, це може бути спричинено як зміною ширини забороненої зони, так і зміною ефективних фононних внесків. Легування Lu призводить до додаткового поглинання при 532 нм та до додаткового внеску гіперполяризованості різних знаків.

1. A.M. El-Naggara, A.A. Albassama, G.L. Myronchuk, O.V. Zamuruyeva, I.V. Kityk, P. Rakus, O.V. Parasyuk, J. Jędryka, V. Pavlyuk, M. Piasecki Photoconductivity and laser operated piezoelectricity the Ag-Ga-Ge-(S,Se) crystals and solid solutions / Materials Science in Semiconductor Processing 86 (2018) 101–110

Дослідження взаємодії комплексів на основі хлорин еб з модельними мембранами

Самоїлов О.М.¹, Ящук В. М.², Навоженко О. М.², Лосицький М. Ю.², Подуст Г. П.²,
Гринь Д. В.², Дегода В. Я.², Касян, Н. О.¹, Лисецький Л. М.¹

¹Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України
просп. Леніна, 60, 61000, Харків, Україна e-mail: samoilovisma@gmail.com

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Вул. Володимирська, 64/13, 01601, Київ, Україна

Одним з етапів дослідження взаємодії наночастинок, потенційно придатних для біологічних та фармакологічних застосувань, є дослідження взаємодії з фосфоліпідними мембранами. Це один із базових методів досліджень, оскільки на відміну від більш складних систем, біоліпідні мембрани мають механізми чітко реєстрованого відгуку на внесення досліджуваних об'єктів.

В рамках даної роботи була досліджена взаємодія з модельними мембранами як окремих наносистем (наночастинок оксиду гафнію, наночастинок полістиролу, фотосенсибілізатор хлорин еб, наночастинок срібла, ДНК, берберин), так і свіжоприготованих комплексів на їх основі.

Показано, що наночастинок HfO_2 , PS-PPO та хлорину еб добре взаємодіють з фосфоліпідною модельною мембраною ДПФХ. Встановлено, що для всіх досліджуваних систем притаманне зниження температури фазових передпереходів. З'ясовано, що, в порівнянні з індивідуальною дією компонентів, комплекс « HfO_2 +PS-PPO+хлорин еб» суттєво зміщує як основний перехід, так і передперехід з перерозподілом температурних піків, що в свою чергу вказує на певний синергічний ефект.

Досліджено взаємодію систем Ag-ДНК, Ag-РНК, берберин та комплексу Ag-ДНК + берберин з ДПФХ. Для даного комплексу відзначено, підвищення кооперативності фазового переходу.

Робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України (проект 2020.02 / 0367)

Sonochemical doping with Fe³⁺ as alternative method of activation of SnO₂ photocatalyst

Samsonenko M.¹, Khalameida S.¹, Starchevskyy V.², Kotynska L.¹

¹ *Institute for Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,
13, Naumova st., Kyiv 03164, Ukraine*

² *Institute of Chemistry and Chemical Technology,
L'viv National Polytechnic University,
12 S.Bandera Str., 79013 L'viv, Ukraine*

To date, one of the ways to purify water media is photocatalytic degradation of organic pollutants under the action of UV and visible light in the presence of photocatalysts. One of the promising green photocatalysts for environmental protection is tin dioxide [1,2]. Its photocatalytic activity depends on the availability of porous structure for pollutant molecules, the degree of UV or visible absorption and the rate of recombination of charge carriers. One of the ways to optimize these parameters, namely to increase the activity under the action of visible light, is the doping with metal ions [3,4]. It is known that doping TiO₂ with Fe³⁺ ions increased the efficiency of photocatalytic activity and inhibited the recombination of electron / hole pair [4-7]. There are few works concerning the doping of tin dioxide with Fe³⁺ ions. Therefore, the aim of this work is to study the effect of doping with Fe³⁺ ions on the physical-chemical and photocatalytic properties of precipitated tin dioxide.

Initial gel SnO₂ has been obtained by heterogeneous precipitation using ammonia. It was subjected to doping with 5% Fe(III) by sonochemical treatment (UST) of wet gel and next thermal treatments (TT) at 300°C. Physical-chemical properties of all samples were studied using the following techniques: differential thermal analysis, X-ray analysis, N₂ adsorption-desorption, UV-Vis spectroscopy. All samples were tested as photocatalysts for degradation of dyes (rhodamine B (RhB) and safranin T (ST)) in aqueous medium under visible irradiation.

According to the results of DTA-TG, the initial precipitated sample corresponds to the composition of tin oxohydroxide. Doping by ultrasonic treatment leads to the removal of the OH group. Next thermal treatment of the doped sample promotes this process. All obtained samples have a composition close to SnO₂.

The doped samples have a more perfect crystalline structure than the initial precipitated sample. Doping and thermal treatment of samples leads to an increase in the size of the crystallites.

The initial sample is microporous with high value of specific surface area. After UST, an increase in the specific surface area is observed; the total volume and pore size are almost unchanged. The doping with Fe³⁺ has a similar effect. In this case, the doped SnO₂ has porous structure with high the proportion of micropores in the total pore volume, but meso- and macropores are presented. After further thermal treatment occurs: the specific surface area decrease, and the volume and size of mesopores increases (Table). The formation of meso-macroporous structure is observed. Thus, the porous structure of doped samples becomes more open and accessible to dye molecules.

Table. Porous structure parameters of the tin dioxide samples.

Samples	S, m ² /g	V _Σ	V _{ma}	V _{me}	V _{mi}	d _{me}
		cm ³ /g				nm
SnO ₂ precipitated	178	0.09	0.00	0.02	0.07	2.4
+ UST 90°C	206	0.11	0.01	0.02	0.08	2.5
+5%Fe UST 90°C	205	0.25	0.14	0.03	0.08	2.5
+5%Fe UST 90°C+TT300°C	137	0.26	0.09	0.08	0.08	4.7

*S - specific surface area, V_Σ - pore volume, V_{ma} - macropores volume, V_{me} - mesopores volume, V_{mi} - micropores volume; d_{me} - mesopores sizes.

As a result of doping with Fe³⁺, there are a significant narrowing of band gap E_g from 4.19 eV to 3.7 eV for initial and doped samples, respectively. The band gap E_g of doped SnO₂ after thermal treatment also decreases to 2.9 eV. Both samples are characterized by an additional sublevel in band gap with values at 2 eV. As well as, absorption of visible light increases 3-4 times compared with un-doped sample. This makes it possible to use the obtained samples as photocatalysts active under visible light.

All tested samples shown photocatalytic activity in dyes degradation under visible illumination. The rate constant of rhodamine B (RhB) degradation for doped SnO₂ with Fe³⁺ is increasing nearly 3 times, compared with initial sample, and is 10.0•10⁻⁵ s⁻¹. After thermal treatment, this parameter decreases slightly to 7.6•10⁻⁵ s⁻¹. Increase in photocatalytic activity is observed and at degradation of safranin T. K_d increases almost twice.

1. A. M. Al-Hamdi, U. Rinner, and M. Sillanpää, "Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: A review," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 107, pp. 190–205, 2017, doi: 10.1016/j.psep.2017.01.022.
2. M. O. Orlandi 1-Tin oxide materials / *In Metal Oxides, Tin Oxide Materials*, Elsevier, 2020, Pages 1-9, doi: 10.1016/B978-0-12-815924-8.00001-3
3. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, 1995, doi: 10.1021/cr00033a004.
4. А. Л. Стрюк, А. И. Крюков, С. Я. Кучмий "Получение и применение в нанофотокатализе твердотельных полупроводниковых материалов с размерными эффектами" *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, т. 8, № 1, сс. 1—78, 2010
5. H. Chen, X. Jin, B. Su, Y. Fang, K. Zhu, R. Yang "Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activities", *Indian Journal of Chemistry*, vol. 39A, pp. 685-689, 2000.
6. J. Niu, P. Dai, B. Wu, B. Yao, X. Yu, Q. Zhang "Preparation and Application of Fe(III) Doped Titania Photocatalyst with Hollow Structure", *Integrated Ferroelectrics*, vol. 167, pp. 123–136, 2015, doi: 10.1080/10584587.2015.1106905
7. Z. Xu and J. Yu "Visible-light-induced photoelectrochemical behaviors of Fe-modified TiO₂ nanotube arrays", *Nanoscale*, vol. 3, pp. 3138–3144, 2011, doi: 10.1039/c1nr10282f

This work was supported by the framework of the research project of young scientists from the National Academy of Sciences of Ukraine «Alternative methods of doping SnO₂-based materials to purification of the water environment from pollutants», (contract no :75-09/03-2021).

Growth and electrical studies of germanium-enriched $\text{Ag}_7\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{S}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_5\text{I}$ single crystals

Shender I.O., Pogodin A.I., Filep M.Y., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Suslikov L.M., Studenyak I.P.

Uzhhorod National University, Pidhirna St. 46, Uzhhorod, Ukraine

Silver-containing compounds with argyrodite structure belong to the solid electrolytes and characterise by specific crystal structure (combination of rigid anionic and disordered cationic framework). These determine the interesting superionic, optical and thermoelectric properties. Argyrodites have similar values of the crystal lattice parameters. This causes a significant amount of solid solutions between the compounds with argyrodite structure formed by both isovalent and heterovalent substitution and is used to optimize the functional parameters of the studied materials.

This paper is devoted to the study of the influence of $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+}$ substitution on the electrical conductivity of single-crystals of the such germanium-enriched solid solutions as $\text{Ag}_7\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{S}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_5\text{I}$. The growth of single crystals was performed by the method of vertical zone crystallization from the solution-melt solution. Pre-synthesized alloys of appropriate compositions were used as the initial compositions. The temperature of the melt zone was 1223 K. The optimal speed of crystallization front movement was 0.4–0.5 mm/h, as well as the annealing temperature was 873 K.

According to the analysis of X-ray diffraction results, it was found that the obtained $\text{Ag}_7\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{S}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_5\text{I}$ samples are single-phase (solid solution) and crystallize in the argyrodite structure of SG F-43m, $Z = 4$. Based on the results of a full-scale analysis by the Rietveld method, it was found that the formation of solid solution occurs by the mechanism of silicon-germanium substitution in the crystallographic position 4b (according to Vicoff).

The study of the influence of $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+}$ isovalent cationic substitution on the electrical properties was performed by impedance spectroscopy. The obtained frequency dependences ($1 \times 10^1 - 2 \times 10^6$ Hz) of the total electrical conductivity are characterized by an increase in the conductivity with increasing frequency, which is characteristic for superionic conductors.

Further detailed analysis of the obtained frequency dependences of electrical conductivity was performed using electrode equivalent circuits and Nyquist plots. As a result, the total electrical conductivity is divided into ionic σ_{ion} and electronic σ_{el} components. Two semicircles are observed on the $Z'-Z''$ dependences for $\text{Ag}_7\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ single crystals with $x = 0.6, 0.8$. The high-frequency semicircle is weakly expressed in the whole temperature range under investigation (298–383 K). It is shown that for $\text{Ag}_7\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{S}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_5\text{I}$ solid solutions the ionic component is more than 10^5 times higher than the electronic one. On the basis of the analysis of temperature dependences of ionic and electronic components of electrical conductivity, the thermoactivating character of conductivity for the investigated single crystals is established.

Синтез шаруватих матеріалів за допомогою гідридного підходу порошкової металургії

Стасюк О.О., Саввакін Д.Г., Оришич Д.В

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Титанові сплави широко використовуються в автомобілебудуванні, аерокосмічній промисловості та сучасних військових сферах завдяки їх унікальному набору властивостей [1-2]. Висока питома міцність сплавів і композитів на основі титану робить їх дуже затребуваними матеріалами для різних застосувань. Однак у міру розвитку технології однорідні титанові матеріали не завжди можуть задовольняти експлуатаційним вимогам. По-перше, неможливо досягти комбінації високих показників міцності без зниження в'язкості та пластичності матеріалу. Так як армування сплавів (створення композиційних матеріалів) в цілому призводить до зниження значень в'язкості та пластичності матеріалу. Поєднання властивостей міцності та пластичності для титанових матеріалів може бути досягнуто шляхом створення багатошарових градієнтних виробів з різним хімічним складом та мікроструктурою в кожному окремому шарі, що призводить до різних властивостей кожного шару. Одним з найбільш оптимізованих методів для цього класу матеріалів є метод порошкової металургії, що дозволяє отримувати готову продукцію, яка поєднує простоту виробництва та економічність. Багатошаровий матеріали, у яких верхній шар складається з композиційних матеріалів на основі титану або його сплаву, армованих карбідом титану або боридом титану, можуть бути успішно використані як зносостійкий матеріал в авіації, машинобудуванні та у військових цілях.

Метою даної роботи було вивчити особливості виготовлення 2-3 шаруватих титанових матеріалів з використанням композитних матеріалів на основі Ti та сплаву Ti-6Al-4V з частинками карбиду титану або бориду титану методом порошкової металургії.

В даному дослідженні пропонується економічно ефективний процес виготовлення багатошарових композитів на основі Ti з використання технології порошкової металургії та порошку TiH₂ в якості основи вихідних сумішей.

Для досягнення максимально можливого балансу механічних властивостей багатошарових матеріалів необхідно отримати хімічну та мікроструктурну однорідність у кожному шарі матеріалу під час спікання та зменшити залишкову пористість продукту. Необхідно також досягти максимальної адгезії між шарами матеріалу (сплаву та композиційного матеріалу) та запобігти утворенню тріщин між сусідніми шарами. Важливою умовою гідридного підходу є повне видалення водню (менше 0,01 мас.%) Під час спікання у вакуумі, щоб уникнути окрихчення воднем. Виготовлені багатошарові матеріали з 5% та 10% TiC задовольняють усім вищезазначеним вимогам. Кожен шар матеріалу Ti-6Al-4V/Ti-Al4V+5%TiC/Ti-6Al-4V+10%TiC

має однорідну мікроструктуру та різну залишкову пористість (3-5%). Межі між шарами матеріалу мають чудову адгезію без тріщин між ними. Усадка шарів градієнтного матеріалу становить 15,1–15,8%, значна усадка зумовлена зміною фазового стану титану (δ (TiH₂) \rightarrow α (Ti) \rightarrow β (Ti)) та процесами дифузії під час спікання порошкові суміші.

Виготовлення багатошарового матеріалу, армованого 5% та 10% TiB принципово відрізняється і має ряд перешкод. В процесі *in situ* синтезу утворюються частинки TiB за реакцією (TiB₂+Ti \rightarrow 2TiB) вище 900 ° С, що веде не до усадки матеріалу а до збільшення розмірів (Ефект Френкеля). Даний ефект призводить до зміни геометричних розмірів та розтріскування матеріалу. Як виявилось оптимальним варіантом подолання даного ефекту є регулювання розміру вихідних частинок в кожному окремому шарі, що дозволяє отримати композиційні матеріали без зміни лінійних розмірів і відміною адгезією між шарами.

Проведено механічні випробування двох шарових та одношарових композиційних матеріалів. Було розраховано енергію деформації шляхом вимірювання площі під кривою напруження-деформація. Фізичний сенс цього параметра - це загальна енергія або робота, яку необхідно витратити на деформацію зразка (включаючи пружну, рівномірну та локалізовану пластичну деформацію) для його руйнування [3]. Одношарові композити показали значення Ti-6Al-4V-5%TiB - 15 МДж/м³, Ti-6Al-4V-5%TiC - 30 МДж/м³, а двох шарові Ti-6Al-4V/Ti-6Al-4V-5%TiB - 80 МДж/м³, Ti-6Al-4V/Ti-6Al-4V-5%TiC - 300 МДж/м³.

- Багатошарові титанові пластини, що складаються з шарів на основі Ti-6Al-4V та Ti-6Al-4V армованого частинками TiB або TiC, були успішно виготовлені з використанням ПМ (холодне пресування та вакуумне спікання).

- Було показано, що двошарові матеріали Ti-6Al-4V/Ti-6Al-4V+TiB (TiC) мають на порядок більшу енергію деформації, ніж відповідні одношарові аналоги Ti-6Al-4V+TiB (TiC).

1. G.Lutjering, J.C.Williams. Titanium. Berlin Heidelberg: Springer, Second edition, 2007. p. 385.
2. J. S. Montgomery, M.G.H. Wells, Titanium armor applications in combat vehicles, JOM (2001) vol. 53, p. 29
3. J.R. Davis (Ed), Tensile Testing, 2nd Edition, 2004, ASM International. p. 283.

Процеси механічної релаксації в стеклах As-Se

Цісарук Є.Є., Лисаченко Я.І.

Ужгородський національний університет, фізичний факультет
88000, м. Ужгород, вул. А. Волошина, 54
zenka98@gmail.com

Особливе місце серед матеріалів які використовуються у якості компонент сучасної електронної техніки займають халькогенідні склоподібні напівпровідники, які володіють унікальним набором фізичних властивостей. Дослідженню халькогенідних стекел присвячено чималу кількість робіт, зокрема детально вивчено їх електрофізичні та оптичні властивості, структура, спектри інфрачервоного поглинання, комбінаційного розсіювання світла, ядерного магнітного резонансу та інше. Однак механічними властивостям стекел, у тому числі і релаксації механічних напружень, до цих пір приділено недостатньо уваги. Найбільш важливими механічними характеристиками твердих тіл є модулі Юнга, зсуву і Пуасона. При наближенні до температури склування важливими стають в'язкопружні властивості, які характеризуються релаксацією деформацій і механічних напружень та внутрішнім тертям. У зв'язку з цим представляє інтерес дослідження механічних релаксаційних процесів у халькогенідних склоподібних сплавах As-Se.

На рис.1. представлено температурну еволюцію часових залежностей деформації ϵ при прикладенні і знятті моменту кручення до зразка скла As_2Se_3 . Якісний аналіз одержаних результатів показує, що з підвищенням температури, тобто її наближення до області склування, поряд із збільшенням як пружної так і в'язкопружної складових деформації суттєву роль починає відігравати пластичність, тобто незворотна частина деформації.

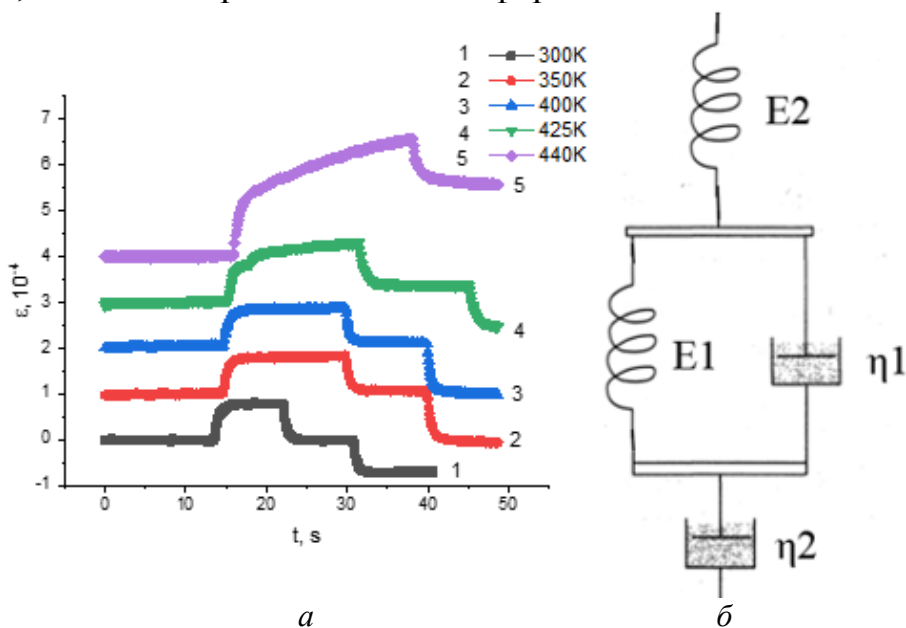


Рис. 1. Температурна еволюція часових залежностей деформації при прикладенні і знятті моменту кручення до зразка скла As_2Se_3 (а) та механічна модель для Бюргерса для їх пояснення (б).

Аналіз механічних моделей в'язкопружності показує, що для врахування пластичності найбільш адекватною є модель Бюргерса [1], яка складається із послідовно з'єднаних моделей Максвелла і Кельвіна-Фойгта. Очевидна особливість моделі Бюргерса полягає в тому, що в ній враховується існування як в'язкопружності, так і пластичності. При низькій температурі як «максвелівська в'язкість» η_2 так і η_1 дуже великі - і тоді завдяки наявності пружини E_2 , обговорювана модель описує поведінку пружного твердого матеріалу. При підвищенні температури в'язкість η_1 зменшується. При цьому спостерігається комплекс явищ затримки, типова для в'язкопружних матеріалів. При ще більш високій температурі в'язкість η_2 стає настільки низькою, що модель представляє поведінку в'язкої рідини зі слабо вираженим ефектом запізнювання.

Математичний опис поведінки моделі Бюргерса, ґрунтуються на підсумовуванні деформацій трьох компонент моделі – ідеальної пружини (E_2), поршня у в'язкій рідині (η_2), що відповідає моделі Максвелла, а також паралельно з'єднаних пружини (E_1) і поршня (η_1) (модель Кельвіна-Фойгта) і описується рівнянням (1)

$$k_2 \frac{d^2 \sigma}{dt^2} + k_1 \frac{d\sigma}{dt} + k_0 \sigma = l_1 \frac{d\varepsilon}{dt} + l_0 \varepsilon, \quad (1)$$

де коефіцієнти k_2, k_1, k_0, l_1, l_0 виражаються через параметри моделі Бюргерса, а якісна поведінка деформації показана на рис. 2.

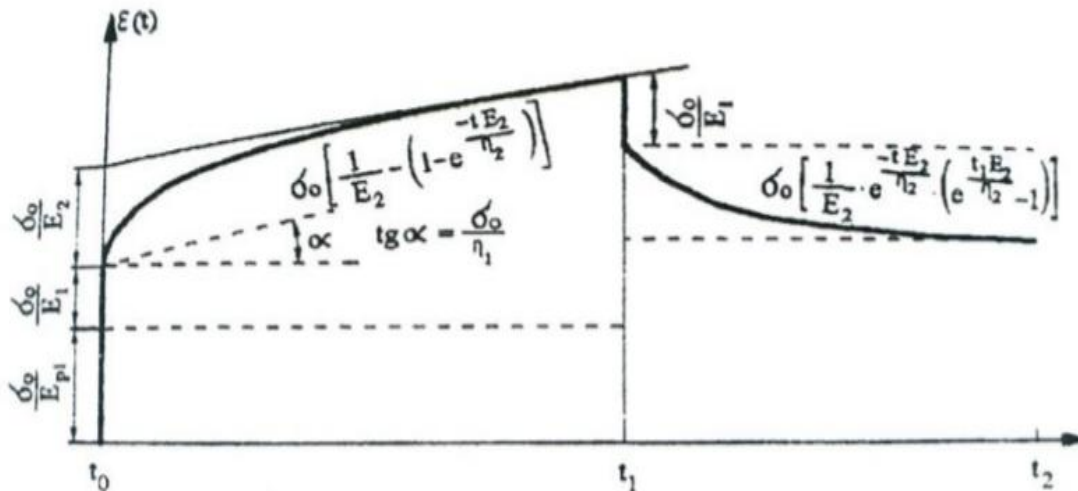


Рис.2. Якісна поведінка деформації моделі Бюргерса при накладанні та знятті механічного напруження відповідно у моменти часу t_0 і t_1 .

Таким чином, для того щоб найбільш адекватно описувати реологічні властивості склоподібних матеріалів, потрібно використовувати моделі, що складаються з трьох і більше елементів. Проте зі зростанням кількості елементів зростає не тільки точність опису конкретного в'язкопружного матеріалу, а й значно ускладнюється їх математичний аналіз.

1. N. Mills, M. Jenkins, S. Kukureka. *Plastics: Microstructure and Engineering Applications*. 4th Edition. Butterworth-Heinemann 2020, pp. 111 – 125.

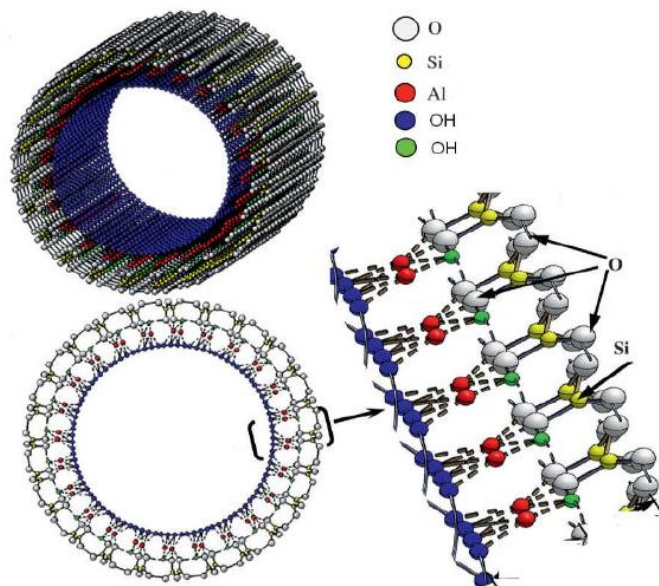
Одержання антибактеріальних плівок з природними силікатними нанотрубками

Турчин Н.¹, Бричка С.Я.^{1,2}

¹Київський національний університет технологій та дизайну,
elenaturchin1997@gmail.com

² Інститут газу НАН України

Галлоїзитні нанотрубки (ГНТ) є природними матеріалами з високою ступінню біосумісності [1]. Покриття на основі природних полімерів викликали підвищений інтерес до фармацевтичної науки та пакування продуктів харчування. В роботі ліпосоми галлоїзиту та фосфатидилхоліну використали для розробки нанокомпозитних плівок казеїну. Ліпосоми, приготовані або з лецитином сої, або з фосфоліпоном, мали розмір частинок в діапазоні від 124 до 178 нм і висока ефективність захоплення (94-100%). Враховуючи їх стабільності, ліпосоми з 1,0 мг/мл нізину були обрані для включення в нанокомпозитні плівки, що містили 0,5 г/л галлоїзиту.



Модель структури ГНТ

Плівки мали антимікробну активність проти *Listeria monocytogenes*, *Clostridium perfringens* та *Bacillus cereus*. Електронна мікроскопія показала, що вони виявили гладку поверхню, але показали збільшення шорсткості з додаванням галлоїзиту. Казеїнові плівки були тоншими і злегка жовтуватими, менш жорсткими і дуже еластичними у порівнянні з іншими типами плівок. Термогравіметричний аналіз встановив зниження температури деградації для плівок казеїну із додаванням ліпосом. Температура склування зменшувалась із додаванням ліпосом і галлоїзиту. Плівки казеїну, що містять ліпосоми, завантажені нізином та галлоїзитом представляють цікаву альтернативу антимікробним покриттям порівняно з існуючими аналогами на ринку.

1. Бричка С.Я. Химия галлоизитных и имоголитных нанотрубок. – Київ, Україна: Видавничий дім «Кий», 2016, 258 с.

Дослідження кубічної оптичної нелінійності у легованих сегнетоелектричних кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Тимочко Н. І., Павлишин Р. Є., Грабар О. О.

*Ужгородський національний університет,
88000, Україна Ужгород, Підгірна 46,
alexander.grabar@uzhnu.edu.ua*

Проведено дослідження кубічної оптичної нелінійності фотореактивних сегнетоелектричних кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при кімнатній температурі методом Z-сканування на довжині хвилі He-Ne лазера (633 нм). Одержано оцінки величини нелінійної добавки n_2 до показника заломлення для різних напрямків поляризації світла.

На основі вимірних характерних часів формування нелінійної лінзи зроблено висновок про домінування теплового механізму в “швидкій” компоненті її формування, а також про участь інших, більш повільних механізмів формування фотонаведених змін показника заломлення, які зберігаються певний час після освітлення.

У легованих кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6:\text{Sb}$, які характеризуються вищими коефіцієнтами оптичного поглинання та значно сильнішим фоторефрактивним ефектом, виявлено набагато вищі у порівнянні з нелегованими кристалами оптичні кубічні нелінійності. При цьому характерні часи формування наведених лінз у цьому матеріалі на порядок вищі, а залежність від азимута поляризації світла набагато сильніша. Ефект “пам’яті” наведеної лінзи у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6:\text{Sb}$ свідчить про наявність механізму локальних фотоіндукованих змін показника заломлення з довгими (години) часами релаксації.

Проведені дослідження дозволяють зробити висновок про наявність процесів локальних фотоіндукованих змін показника заломлення у кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, окрім нелокальних, котрі виникають за рахунок дифузійного механізму фоторефрактивного ефекту в цих матеріалах [1].

1. A. A. Grabar, M. Jazbinšek, A. N. Shumelyuk, Yu. M. Vysochanskii, G. Montemezzani and P. Günter. Photorefractive effects in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. In: "Photorefractive Materials and Their Applications v. II (Springer, New York 327, 2007).

Ab initio розрахунки дисперсії фононів в Sn_2S_3

Блецкан Д.І., **Вакульчак В.В.**, Павлишин Р.Є., Черяник Д.Р.

Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород 88000, Україна
e-mail: crystal_lab457@yahoo.com

У даній роботі з метою отримання інформації про динамічні властивості кристала Sn_2S_3 , проведені *ab initio* розрахунки дисперсії і густини фононних станів, спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС) та інфрачервоних (ІЧ) спектрів. Теоретичний розрахунок динамічної структури дозволив ідентифікувати симетрію раманівських мод і обговорити наявні в літературі [1, 2] експериментальні результати.

Кристалічна структура. Sn_2S_3 кристалізується в ромбічній структурі з параметрами ґратки: $a = 8.878 \text{ \AA}$, $b = 3.751 \text{ \AA}$ і $c = 14.020 \text{ \AA}$, $Z = 4$ [3]. Симетрія кристалічної ґратки описується просторовою групою $D_{2h}^{16} (Pnma)$, а кристалічний клас – точковою групою D_{2h} . При нормальних умовах стабільною є тільки ромбічна α -фаза Sn_2S_3 , а три високотемпературні β -, γ - і δ -фази є метастабільними [4].

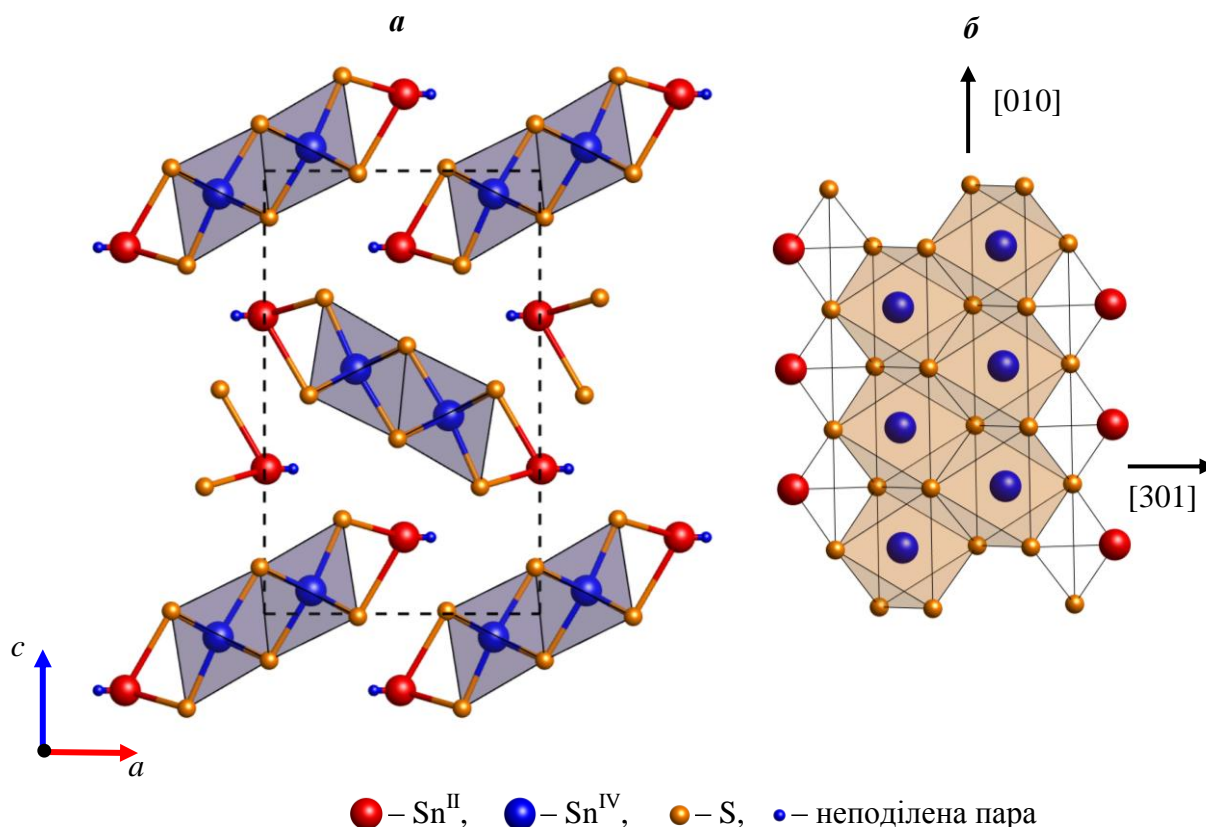


Рис. 1. Проекція кристалічної структури Sn_2S_3 на площину XZ (а) та фрагмент ізольованої стрічки, витягнутої в напрямку [010] (б).

На відміну від бінарних сполук SnS і SnS_2 , в яких атоми олова проявляють валентність II і IV відповідно, Sn_2S_3 відноситься до сполук олова зі змішаною валентністю типу-I (згідно з класифікацією [5]). Електронна

конфігурація валентних електронів атомів олова $4d^{10}5s^25p^2$ і сірки $3s^23p^4$. В сполуці Sn_2S_3 сірка більш електронегативний елемент, а отже забирає чотири електрони від атома Sn^{IV} і два електрони від атома Sn^{II} , що приводить до електронної конфігурації $3s^23p^6$ для S і $4d^{10}5s^25p^0$ для Sn^{II} . Таким чином, ступінь окиснення катіонів в Sn_2S_3 рівний II і IV. В елементарній комірці даного кристала містяться двадцять атомів, з яких чотири – Sn^{II} , чотири – Sn^{IV} і дванадцять – S (рис. 1). В кристалічній ґратці є нееквівалентні положення атомів Sn^{II} і Sn^{IV} . Двовалентний Sn^{II} і чотиривалентний Sn^{IV} , а також три атоми сірки S(1), S(2) і S(3) займають п'ять різних позицій $4c$ просторової групи $Pnma$ з точковою симетрією m .

У стані Sn^{II} два $5p$ -електрони приймають участь в утворенні хімічного зв'язку, в той час як два $5s$ -електрони утворюють неподілену пару. Ця неподілена пара безпосередньо не приймає участь в хімічному зв'язку, але вона суттєво впливає на несиметричне розташування атомів сірки навколо атома олова, що в кінцевому рахунку приводить до утворення деформованих ψ -тетраедрів $[\text{Sn}^{\text{II}}\text{S}_3\cdot\text{E}\cdot]$, де $\cdot\text{E}\cdot$ – неподілена електронна пара. Кристалічна структура Sn_2S_3 побудована з деформованих октаедрів $[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_6]$, ув'язаних між собою спільними ребрами в нескінченні здвоєні ланцюжки, що тягнуться уздовж осі b . По обидва боки до здвоєних ланцюжків примикають ψ -тетраедри $[\text{Sn}^{\text{II}}\text{S}_3\cdot\text{E}\cdot]$, доповнені неподіленою електронною парою $\cdot\text{E}\cdot$, замість відсутнього одного з лігандів. Таким чином, формуються нескінченні стрічки зі здвоєних ланцюжків і ψ -тетраедрів, які примикають до них. Із порівняння структури Sn_2S_3 зі структурою дисульфиду олова SnS_2 випливає, що характерні для структури Sn_2S_3 октаедричні ланцюжки входять як елемент загального мотиву більш складної структури SnS_2 .

Фононний спектр. Розрахунки фононного спектра проводились після оптимізації кристалічної структури. Параметри ґратки і рівноважні положення атомів в елементарній комірці визначались мінімізацією сил Геллмана-Фейнмана. Рівноважні положення атомів в елементарній комірці були знайдені методом BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) з використання експериментальних даних в якості початкових значень. Розрахунок з функціоналом PBE і вибраними базисами добре описує сталі ґратки, міжатомні відстані та кути в структурі Sn_2S_3 .

Елементарна комірка ромбічної фази Sn_2S_3 містить 20 атомів, і відповідно фононний спектр містить 60 нормальних мод. Згідно теоретико-групового аналізу розкладання коливальних зображень описується наступними незвідними зображеннями групи $D_{2h}^{16}(Pnma)$ в точці Γ :

$$\Gamma = 10A_g + 5B_{1g} + 10B_{2g} + 5B_{3g} + 5A_u + 10B_{1u} + 5B_{2u} + 10B_{3u}.$$

У КР спектрі повинно спостерігатися 30 оптично-активних мод, в ІЧ-спектрі – 22 моди, 3 акустичні моди (B_{1u} , B_{2u} , B_{3u}) і 5 мод (A_u) є неактивними в КР і ІЧ спектрах. Незважаючи на складну будову кристалічної ґратки Sn_2S_3 , число мод в експериментальних КР- і ІЧ-спектрах значно менше (9 і 13

відповідно), аніж це впливає із теоретико-групового аналізу. Так, замість десяти мод симетрії A_g , які повинні спостерігатися в геометрії (aa) , (bb) або (cc)

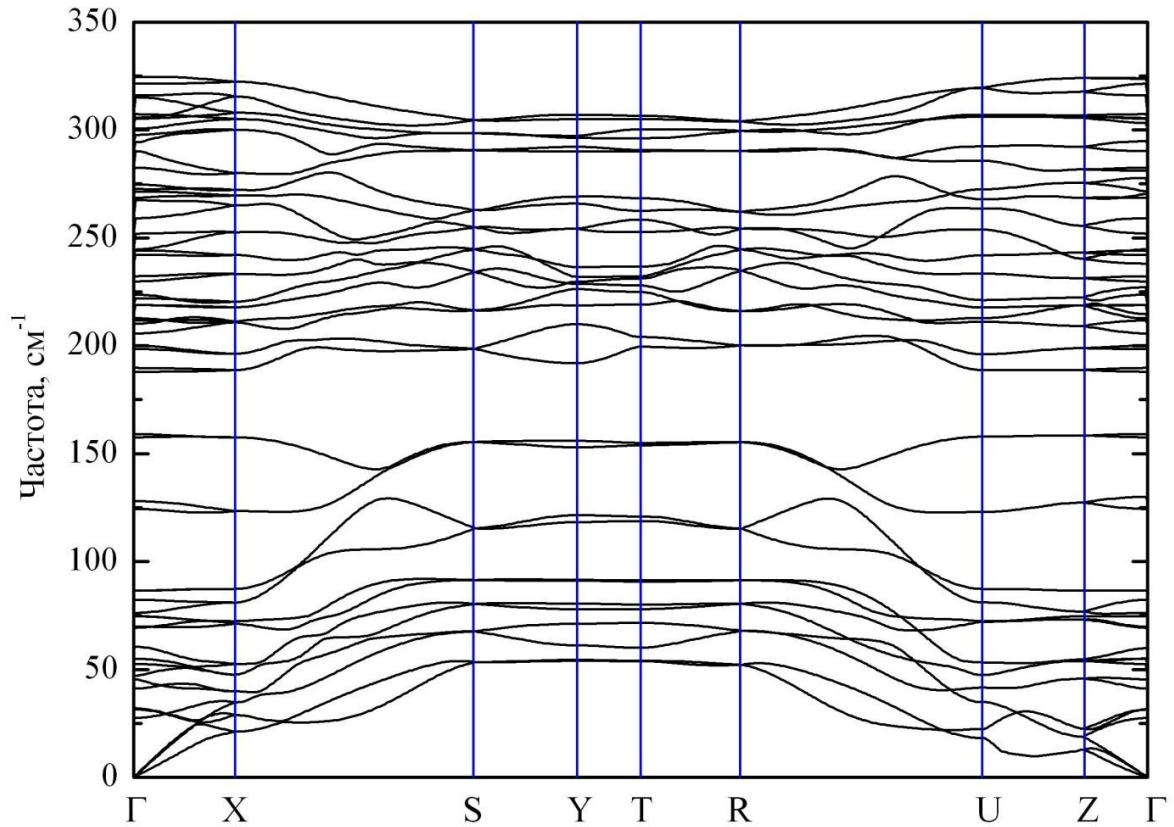


Рис. 2. Дисперсія фононів в Sn_2S_3 .

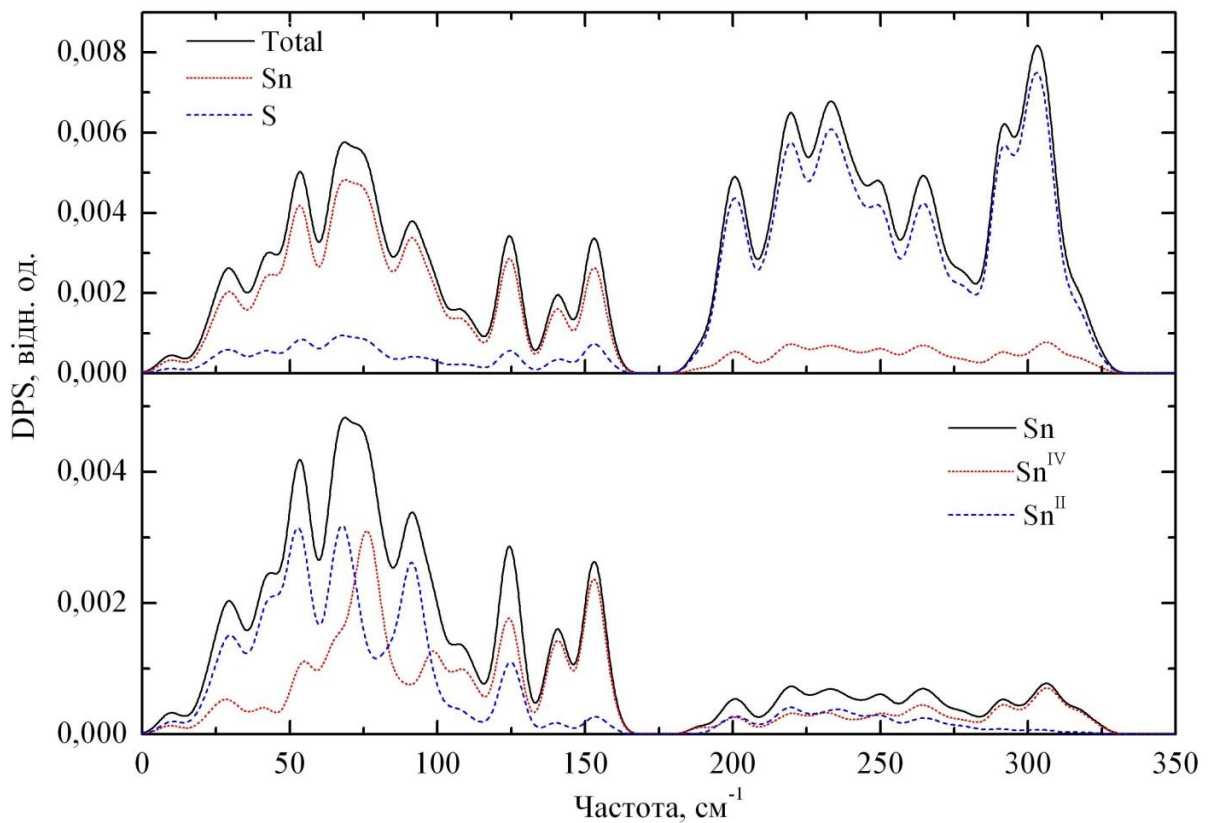


Рис. 3. Повна та парціальні густини фононних станів в кристалі Sn_2S_3 .

у КР спектрі спостерігається тільки п'ять мод [1]. У геометрії (*ac*), (*bc*) і (*ab*), як стверджують автори [1], не виявлено істотної відмінності в експериментальних спектрах КР, що також не узгоджується з результатом теоретико-групового аналізу ($5B_{1g}$, $10B_{2g}$ і $5B_{3g}$).

Розраховані криві дисперсії фононів для кристала Sn_2S_3 уздовж високосиметричних напрямків Γ -X-S-Y-T-R-U-Z- Γ зони Брилюена (ЗБ) приведені на рис. 2. Координати точок зони Брилюена [6]: $\Gamma(0,0,0)$, X ($1/2,0,0$), S($1/2, 1/2,0$), Y ($0,1/2,0$), T($0,1/2, 1/2$), R($1/2, 1/2,1/2$), U($1/2,0,1/2$), Z($0,0, 1/2$). Як видно з рис. 2, у фонному спектрі наявні 60 гілок, що відповідають 20 атомам елементарної комірки кристала Sn_2S_3 . Три нижні гілки відповідають акустичним коливанням, усі решта – оптичним. Оскільки частоти фононів додатні у всій зоні Брилюена, то це свідчить про статичну і динамічну стабільність даного кристала. Дисперсія оптичних фононів в напрямку S-Y-T-R незначна (рис. 2), що вказує на слабку міжатомну взаємодію. Дещо інша картина має місце в напрямках Γ -X-S і R-U-Z- Γ . У цих областях спостерігається пересікання акустичних гілок з низькочастотними оптичними модами. Останнє є ознакою значної фонон-фононної взаємодії. Крім того, фононні спектри виявляють анізотропію в усіх напрямках в ЗБ за рахунок ковалентного зв'язку Sn-S. Із розрахунків максимальна частота фононів рівна 330 см^{-1} .

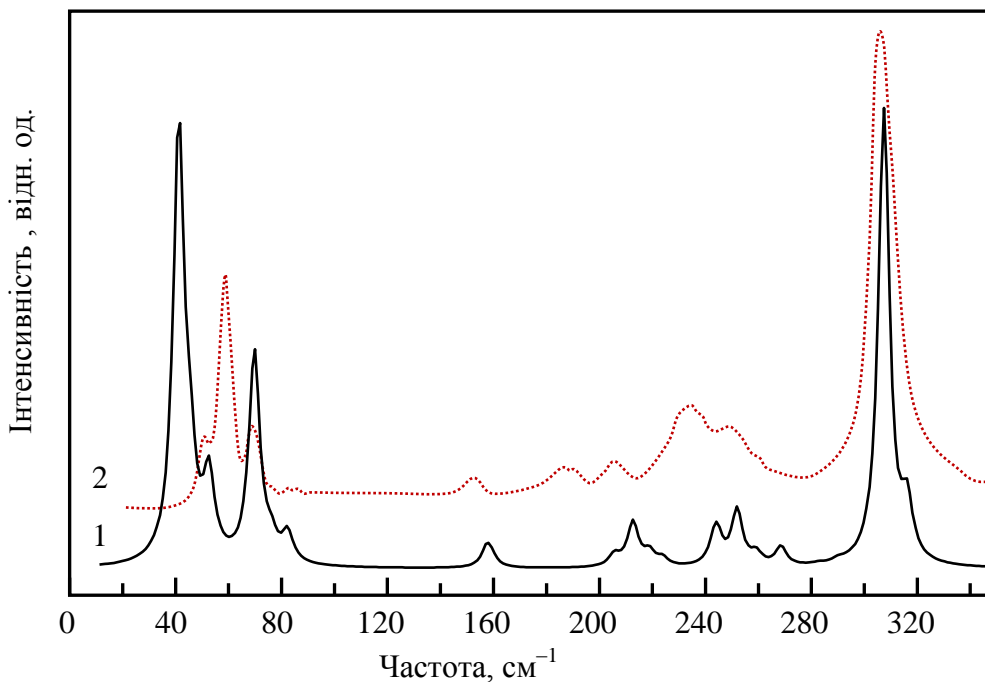


Рис. 4. Спектр комбінаційного розсіювання світла кристала Sn_2S_3 :
1 – теоретично розрахований; 2 – експериментальний [2].

Для розрахунку густини фононних станів була використана сітки $3 \times 7 \times 2$ точок в ЗБ. Розраховані повна та парціальні густини фононних станів приведені на рис. 3. Основні максимуми фононної густини знаходяться при 29, 53, 68, 92, 124, 153, 201, 220, 233, 265 і 303 см^{-1} . Крім того, повна густина фононних станів охоплює діапазон частот від 0 до 330 см^{-1} і складається із двох областей, розділених енергетичним зазором від 159 до 188 см^{-1} . Ця енергетична щілина є

результатом більшої різниці мас між атомами Sn і S, що приводить до розщеплення катіонних і аніонних коливань. Аналіз парціальних густин фононних станів показує, що в першій області від 0 до 72 см^{-1} з максимумами при 29, 53 і 68 см^{-1} переважає рух атомів Sn^{II} і включає акустичні і низькочастотні оптичні вітки, у той час як верхня частина першої області від 72 до 159 см^{-1} з основними максимумами при 76, 92, 124 і 153 см^{-1} зумовлена рухом атомів Sn^{IV} , за виключенням максимуму при 92 см^{-1} який викликаний рухом атомів Sn^{II} . Високочастотна область від 188 до 330 см^{-1} , в основному зв'язана з рухом атомів сірки, що супроводжується змінами довжини валетного зв'язку. Можна вважати, що в цій області атоми Sn^{II} і Sn^{IV} залишаються на своїх місцях і практично не приймають участі в коливаннях. Таким чином, парціальні густини фононних станів показують, що в області $0\text{--}159\text{ см}^{-1}$ домінуючими виступають коливання олова, в той час як в діапазоні від 188 до 330 см^{-1} – сірки. Це добре узгоджується з тим, що маса атомів олова (118.7 а.е.м) значно перевищує масу сірки (32.07 а.е.м).

На рис. 4 представлені результати моделювання КР спектра Sn_2S_3 у порівнянні із експериментальними даними, взятими із роботи [2]. Із аналізу векторів зміщення, отриманих із *ab initio* розрахунку, визначена ступінь участі іонів в кожній моді. Сама інтенсивна смуга в розрахованому КР спектрі спостерігається при 307 см^{-1} разом із сателітним піком меншої інтенсивності при 316 см^{-1} у формуванні яких приймають участь переважно іони сірки, що знаходяться в позиції Викофа 4с. Із порівняння теоретично розрахованого (крива 1, рис. 4) і експериментального (крива 2, рис. 4) КР спектрів кристала Sn_2S_3 видно, що розраховане значення частоти 307 см^{-1} для піка з максимальною інтенсивністю виявилось близьким до експериментального (306 см^{-1} [2] і 308 см^{-1} [1]).

1. Chandrasekhar H.R., Mead D.G. Long-wavelength phonons in mixed-valence semiconductor $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_3$ // Phys. Rev. B. – 1979. – V.19, № 2. – P. 932–937.
2. Yang H., Pan L., Wang X., Deng H., Zhong M., Zhou Z., Wei Z. Mixed-Valence-Driven Quasi-1D $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_3$ with Highly Polarization-Sensitive UV–vis–NIR Photoresponse // Adv. Funct. Mater. – 2019. – P. 1904416-1–1904416-10.
3. Kniep R., Mootz D., Severin U., Wunderlich H. Structure of tin(II) tin(IV) trisulfide, a redermination // Acta Cryst. B. – 1982. – V.38, № 7. –P. 2022–2023.
4. Moh G.H. The Tin-Sulfur system and related minerals // N. Jb. Miner. Abh. – 1969. – V.111, № 3. – P. 227–263.
5. Robin M.B., Day P. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. – 1968. – V.10. – P.247–422.
6. Kovalev O.V., Representations of the crystallographic space groups: irreducible representations, induced representations, and corepresentations, in Induced Representations and Corepresentations 2nd edn, H.T. Stokes, D.M. Hatch (Gordon and Breach, London), 390 p. (1993).

Електронна структура і оптичні властивості $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$

Вакульчак В.В., Блецкан Д.І., Студеняк І.П.

Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород 88000, Україна
e-mail: vasyi.vakulchak@uzhnu.edu.ua

Дана робота присвячена розрахункам із перших принципів за допомогою теорії функціонала електронної густини в наближенні локальної електронної густини з поправкою на сильні кореляції в d -оболонці іона срібла (метод $\text{LDA}+U$) зонної структури, густини електронних станів і зв'язаних з ними оптичних властивостей, а також природи хімічних зв'язків за допомогою карт розподілу електронної густини валентного заряду кристала $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$.

Сполука $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$ відноситься до родини аргіродитів і кристалізується в гранецентрованій кубічній ґратці з параметром $a = 10.994 \text{ \AA}$, $Z = 4$ [1], симетрія якої описується просторовою групою $F\bar{4}3m$. У кристалічній структурі даної сполуки для атомів Ag має місце два типа координації: плоска трикутна $[\text{AgSe}_3]$ і біпіраміда $[\text{Ag}_2\text{Se}_3\text{I}_2]$. Атоми Si розміщені в центрах ізольованих тетраєдрів $[\text{SiSe}_4]$. У структурі сполуки $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$ всі атоми селену є містковими. Кристалічну структуру сполуки $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$ можна описати в моделі з'єднаних спільними гранями полієдрів Франка-Каспера з координаційним числом 16, так званих полієдрів Фріауфа.

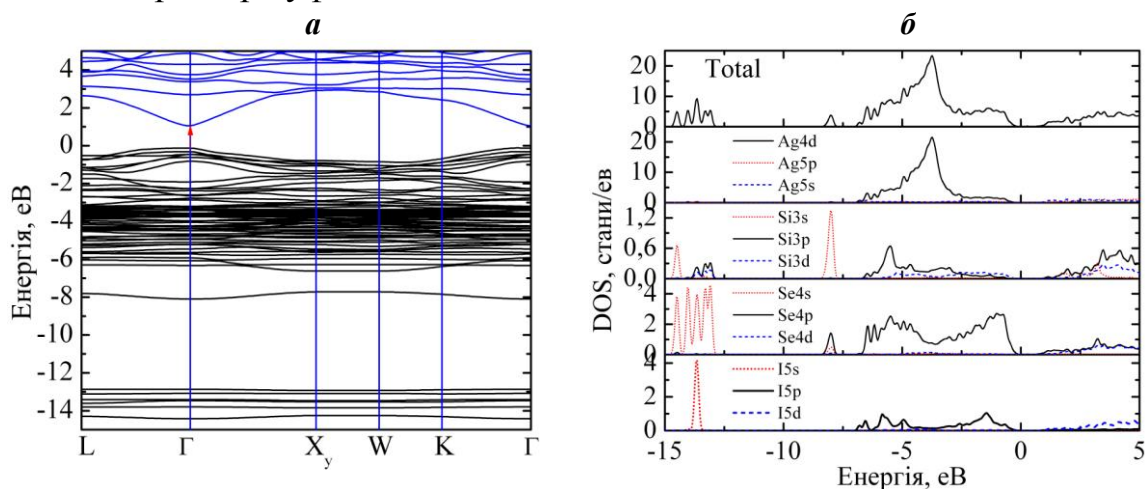


Рис. 1. Електронна структура (а), повна і локальні парціальні густини станів (б) $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$.

Відповідно до результатів розрахунків зонної структури в $\text{LDA}+U$ наближенні (рис. 1, а), $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$ є прямозонним напівпровідником з розрахованою величиною ширини забороненої зони $E_{gd}^{calc} = 1.05 \text{ eV}$. У валентній зоні сполуки $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$ повністю заповненими є 59 енергетичних зон, об'єднаних в три зв'язки енергетичних зон, розділених забороненими ділянками енергій. Профілі розподілу повної густини станів, а також вклади від окремих станів різних атомів для $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$ наведені на рис. 1, б. З точки зору іонного транспорту, найбільший інтерес представляє природа формування верхньої підзони зайнятих станів, розташованих в енергетичному інтервалі $-6.62 \div 0 \text{ eV}$.

На цій ділянці спектра електронна густина станів $N(E)$ (рис. 1, б) формується $Se4p$ -, $I5p$ - і $Ag4d$ -атомними орбіталями з незначною домішкою $Si3p$ -станів. Особливістю цієї ділянки електронного спектра є розщеплення p -зон селену і йоду на дві компоненти та розштовхування їх в обидві сторони від положення $4d$ -смуги срібла з яскраво вираженим піком при -3.73 eV. Отже, верхню валентну підзону умовно можна розділити на три частини. Нижню, в енергетичному інтервалі від -6.62 до -4.40 eV, утворену гібридизованими $Ag4d$ - $Se4p$ - ($I5p$ -) станами з незначною домішкою $3p$ -станів кремнію. У середню частину ($-4.40 \div -2.43$ eV) цієї підзони домінуючий внесок вносять $4d$ -стани срібла. Електронні стани в околі вершини валентної зони мають змішану аніон-катіонну природу з внесками $Ag4d$ - і $Se4p$ -станів у відношенні 1:2.

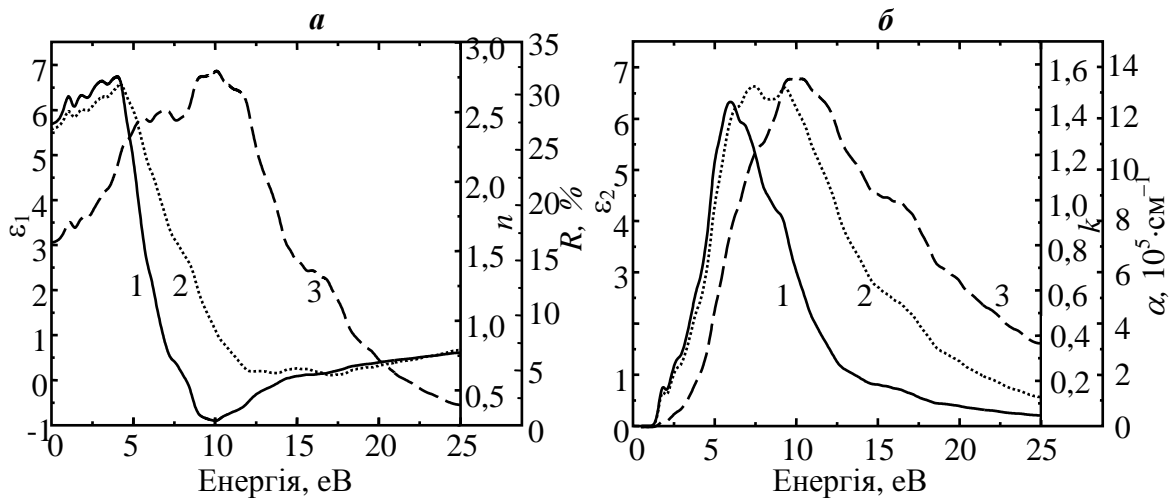


Рис. 2. Спектри оптичних функцій: ϵ_1 (1), n (2), R (3); б – ϵ_2 (1), k (2), α (3) кристала Ag_7SiSe_5I .

Розраховані дійсна та уявна частини діелектричної функції для кристала Ag_7SiSe_5I наведені на рис. 2. Розрахований спектр $\epsilon_2(E)$ починається з енергії 1.05 eV яка визначає положення довгохвильового краю фундаментального поглинання в цьому кристалі (крива 1, рис. 2, б). З ростом енергії спостерігається різке зростання ϵ_2 на якому проявляються дві особливості у вигляді сходинок (1.35 eV і 2.16 eV) і яскраво виражений максимум при 5.43 eV, обумовлений оптичними переходами з $Ag4d$ -станів у верхній частині валентної зони (відповідний пік при 3.73 eV на кривій TDOS) на дно зони провідності (рис. 1, б). Розраховані спектральні залежності коефіцієнтів поглинання (крива 3 на рис. 2, б) і відбивання даного кристала (крива 3 рис. 2, а) відображають основні особливості залежності $\epsilon_2(E)$ (крива 1 на рис. 2, б).

1. Frank D. (2014), Dissertation, Regensburg, 192 p.

Структурні особливості кремній-оловяних включень в оксидній матриці кремнію

Войтович В.В., Руденко Р.М., Красько М.М., Колосюк А.Г., Поварчук В.Ю.

*Інститут фізики НАН України, Київ, Україна
vvoitovych@yahoo.com*

Існує багато способів формування нанорозмірного кристалічного кремнію (nc-Si) в оксидній матриці кремнію (SiO_2) серед таких слід виділити методи, які базуються на використанні металів [1-4]. Відомо, що за допомогою металів можна значно понизити температуру кристалізації аморфного кремнію та прискорити цей процес.

Нами дослідження проводилося на зразках тонкоплівкового нанокompозитного оксиду кремнію з великим вмістом олова (nc-Si/ SiO_2 /Sn). Зразки були отримані в результаті термічного випаровування у вакуумі ($\sim 10^{-3}$ Па) з танталової ринвочки суміші порошоків SiO (фірми Ceras Inc. чистота 99.9%) та Sn (розмір зерна 40-45 мкм) взятих у різних вагових процентах (10%-Sn, 90%-SiO). Розігрів танталової ринвочки здійснювався резистивним методом. Осадження плівки відбувалося на кремнієві та сапфірові підкладки. Температура підкладок при осадженні становила 300 °С, а швидкість осадження плівок $\sim 50 \text{ \AA}/\text{с}$.

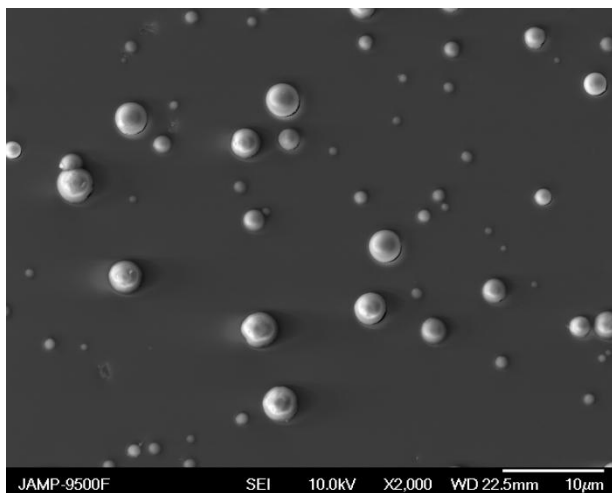


Рисунок 1. Електронне зображення поверхні кремній-оксидної плівки легованої оловом

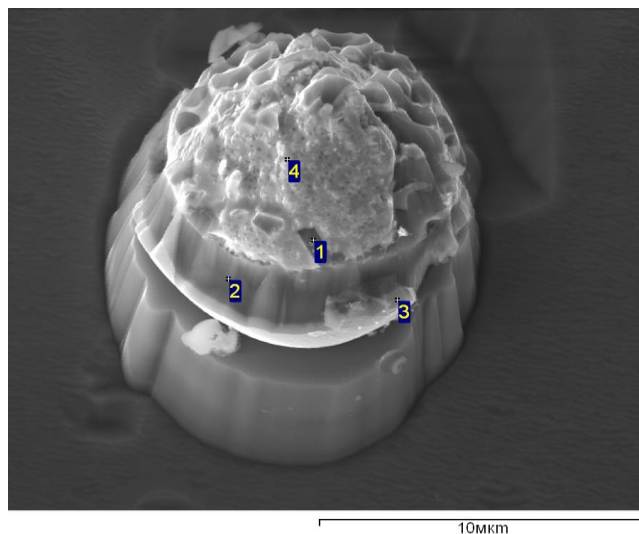


Рисунок 2. Електронне зображення кулеподібного скупчень після травлення його поверхні

Було встановлено, що при такому методі отримання плівок у більшості з них спостерігалися великі кулеподібні скупчення (див. рис.1). Утворювалися вони у зразках, де концентрація олова в оксидній матриці кремнію перевищувала 2.5 ат. % від всіх атомів плівки. Такі скупчення могли бути співрозмірними, або навіть більшими за товщину самої плівки. Тому виник інтерес більш детально дослідити такі утворення. Кулеподібні включення

стравлювалися шар за шаром і після кожного травлення вимірювався домішковий вміст. В результаті травлення поверхні таких кулеподібних утворень, було встановлено, що вони мають двошарову будову. Кожен з шарів сильно відрізняються між собою по домішковому вмісту. Кремній-оловяне ядро покрите тонким шаром кремній-оксидної плівки, товщина якої становить приблизно 0,4 - 0,8 мкм. З експериментальних даних (див. таблиця 1) видно, що ядро таких скупчень (див. рис.2) містять малі концентрації кисню та вуглецю, і в основному складаються з кремній-олов'яного сплаву у співвідношенні 1:2÷1:4 відповідно.

Таблиця 1
аналіз всіх елементів у вагових %

Спектр	C	O	Si	Sn
1	2.94	1.13	57.44	38.49
2	1.74	43.55	36.14	18.57
3	3.85	34.66	51.37	10.12
4	1.07	2.09	8.19	88.65

1. Toyohiko J. Konno, Robert Sinclair. Crystallization of silicon in aluminium/amorphous-silicon multilayers. *Philosophical Magazine Part B*. 1992. Vol. 66, Iss. 6. P. 749.
2. Nast O., Wenham S. R. Elucidation of the layer exchange mechanism in the formation of polycrystalline silicon by aluminum-induced crystallization. *Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 88. P. 124.
3. Jeon M., Jeong C., Kamisako K. Tin induced crystallisation of hydrogenated amorphous silicon thin films. *Materials Science and Technology*. 2010. Vol. 26, Iss. 7. P. 875.
4. Sarikov A. Metal induced crystallization mechanism of the metal catalyzed growth of silicon wire-like crystals. *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 99. P. 143102.

ЗМІСТ

ПРОГРАМА	9
ЗАПРОШЕНІ ЛЕКЦІЇ.....	22
Нанорозмірні системи: дослідження і розробки в національній академії наук україни	23
Наумовець А.Г., Уваров В.М., Мальчевський І.А., Беспалов С.А.	
Мультифероїки фосфорвмісних халькогенідів металів для надшвидких та надшвидких систем обробки інформації	32
Ю. Височанський, К. Глухов, В. Гриць, А. Когутич, М. Кундря, В. Любачко, М. Медулич, Ю. Шипош, Р. Євич	
Наноструктура в ієрархії неоднорідностей аморфних речовин.....	34
Іваницький В.П.	
Features of thin film materials for thermoelectricity on the case of PbCdTe ternary system.....	41
Nykyruy L., Naydych B., Chernikova O., Yavorsky R., Tsybalyuk T., Yavorsky Y.	
Colloids of noble metals: synthesis, characterization, application	50
Mukha I., Vityuk N., Eremenko A., Khodko A., Kachalova N., Lyberopoulou A., Katifelis H., Gazouli M., Ohulchansky T., Chepurina O., Chmyrov A., Ntziachristos V., Ludmyla S., Yanish Y., Zaletok S., Malysheva M., Pivovarenko V., Rusinchuk N., Lozovski V.	
Methods for creating nanoscale elements by optical radiation.....	59
Kryuchyn A.A., Petrov V.V., Rubish V.M., Melnik O.G., Kostyukevych S.O.	
Модельні розрахунки дисперсії фононів в концепції над просторової симетрії	69
Небола І.І., Катаниця А.Ф., Шкирта І.М., Пал Ю.О., Очкай І.І.	
Модифікування та потенційні застосування нелінійно-оптичних кристалів типу Sn₂P₂S₆.....	80
Грабар О., Цигика М., Когутич А., Глухов К., Гасинець С.	
Частоти невидимості для шаруватих 0D- і 1D-структур.....	86
Коротун А.В.	
The latest technology of synthesis of materials with special properties.....	96
Zhiguts Yu.Yu.	
Формування функціональних наноматеріалів із застосуванням темплатів.....	109
Барабаш М.Ю., Ховавко О.І., Башинський Я.В., Колесніченко А.А., Сезоненко А.Ю., Литвин Р.В., Биба Є.Г.	
Дослідження факторів, які впливають на спектральні характеристики багатошарових оптичних покриттів при виготовленні.....	120
Міца О. В., Пецко В. І., Варга С. Ф., Копча-Горячкіна Г. Е., Куруца О. С., Сичов М. В., Сорока Д. С.	

УСНІ ДОПОВІДІ	126
Ієрархічні цеоліти як перспективні каталізатори процесу одержання карбонатів за реакцією конденсації епоксидів з діоксидом вуглецю	127
Курмач М.М., Конишева К.М., Яремов П.С., Швець О.В., Щербань Н.Д.	
Influence of cold plastic deformation on α-Fe recrystallization	128
Kavarynskyi V., Verbylo D., Bagluk G.	
Теплові властивості склоподібних матеріалів	130
Кривчіков О.	
Antibacterial activity of doped ZnO nanostructures against <i>Escherichia coli</i>..	131
Ievtushenko A., Garmasheva I., Karpyna V., Myroniuk D., Myroniuk L., Kasumov A., Bykov O., Olifan O., Kolomys O., Strelchuk V., Petrosuan L.	
Дослідження пасток ультразвуковими вібраціями в гетероструктурах GaN/AlGaN	133
Калюжний В.В., Любченко О.І., Тимочко М.Д., Оліх Я.М., Кладько В.П., Беляєв О.Є.	
Механічні властивості нелінійно-оптичних монокристалів GaSe:Cr	135
Капустник О.К., Терзін І.С., Софронов Д.С., Коваленко Н.О., Притула І.М., Дубіна Н.Г.	
Нанозондова діагностика просторового розподілу електронних властивостей секторів росту монокристалів НРНТ-алмазу типу ІІв.....	136
Малюта С.В., Литвин П.М., Стубров Ю.Ю., Ніколенко А.С., Стрельчук В.В., Коваленко Т.В., Івахненко С.О.	
Наноструктуровані біоматеріали на основі йодиду хітозану з біологічно активними барвниками	138
Трофименко Я.В., Калінкевич О.В., Голубнича В.М., Скляр А.М., Калінкевич О.М., Данильченко С.М.	
Вплив точкових дефектів на фізичні властивості халькогенідних напівпровідників	140
Яцинюк Т., Мельничук К., Галян В.	
PbSnTe-based thin-film structures for thermoelectric applications.....	142
Naidych B., Parashchuk T., Yavorsky Y., Yavorsky R., Kostyuk O.	
How the size, stabilizer and concentration of Ag nanoparticles influence on their antiviral and antimicrobial properties?	144
Rusinchuk N., Lozovski V., Lysenko V., Mukha Iu., Vityuk N., Bilyavska L., Naumenko K., Zahorodnia S.	
Встановлення відмінностей характеристик зразків, отриманих за технологією інжекційного лиття порошків	146
Соловійова Т.О., Завадюк С.В., Штофель О.О., Троснікова І.Ю., Лобода П.І., Карасєвська О.П.	
The rise of 2D Indium Selenide: a novel van der Waals material for electronics and optoelectronics	148
Kudrynskyi Z. R., Kovalyuk Z. D., Patanè A.	

- Вплив ізовалентного заміщення на механічні властивості суперіонних кристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ та керамік на їх основі 149**
Скубенич К.В., Коровська Д.М., Беспалов В.В., Біланич В.С.
- Тепловий стан комірки високого тиску при кристалізації GaN 151**
Людвіченко О. П., Гордєєв С. О., Лещук О. О., Петруша І. А.
- Побудова діаграм Пурбе для системи Fe-Cr-Al..... 153**
Поліщук А.Ю., Кульментьєв О.І.
- Раманівські дослідження модифікованих парами ртуті полікристалічних плівок телуру 155**
Грещук О.М., Юхимчук В.О., Ясінко Т.І., Пісак Р.П., Рубіш В.М., Беспалов С.А., Уваров В.М., Миськів П.М., Юркін І.М.,
- Вплив температури на процеси формування ПРГ в аморфних плівках селену в умовах поляризаційного запису 158**
Трунов М.Л., Кириленко В.К., Федорців В.В., Заяць Т.М., Дуркот М.О., Тарнай А.А.
- Rapid formation methods of arrays of randomly distributed Au and Ag nanoparticles, their morphologies and optical characteristics 160**
Rubish V.M., Kyrylenko V.K., Durkot M.O., Makar L.I., Tarnaj A.A., Trunov M.L., Yasinko T.I., Matyashov A.I., Yurkin I.M.
- Методика розрахунку складу екзотермічних шихт..... 161**
Жигуц Ю.Ю., Павлюк М.М.
- Високвольфрамкові карбідосталі синтезовані свс і металотермією..... 163**
Жигуц Ю.Ю., Легета Я.П., Бугір М.С.
- Combined technology of synthesis materials with special properties 165**
Zhiguts Yu., Lazar V., Kupec F.
- Influence of Si^{4+} , Mg^{2+} additives on the structure and properties of YAG transparent ceramics..... 167**
Vorona I., Yavetskiy R., Parkhomenko S., Doroshenko A., Kryzhanovska O., Safronova N.
- Вплив органічних модифікаторів росту на патогенез кристалів кальцію оксалату моногідрату..... 169**
Таранець Ю.В., Притула І.М., Безкровна О.М.
- Influence of asymmetric donors on molecular structure-property relationships of the compound containing 4,6-bis(4-chlorophenyl)-2-phenylpyrimidine as acceptor 172**
Starykov H., Simokaitiene J., Grazulevicius J. V.
- Variation of the nc composition and stoichiometry in colloidal $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals..... 175**
Mazur N., Dzhagan V., Havryliuk Ye., Kapush O., Yukhymchuk V., Selyshchev O., Raievska O., Zahn D. R.T.
- Фазово-структурні трансформації шаруватих структур VO_x 176**
Кладько В.П., Мельник В.П., Любченко О. І., Романюк Б.М., Гудименко О.Й., Сабов Т.М., Дубіковський О.В., Максименко З.В., Косуля О.В., Єфремов О.О., Кульбачинський О.А.

Механізми розсіювання в кристалах халькогенідів свинцю <i>p</i>-типу провідності	180
Ворона А., Нижникевич В.	
Математичне моделювання поверхні солідуса чотирикомпонентної сполуки PbSnTeSe.....	182
Сідак В., Лучицький Р.	
Інтерполяційний метод прогнозування значення різних параметрів чотирикомпонентних твердих розчинів PbSnTeSe і CdHgTeSe.....	184
Войтичук О., Лучицький Р.	
Дослідження процесів кристалізації аморфних плівок селену нанометрової товщини SERS-методом	185
Дуркот М.О., Макар Л.І., Гат'ян М.А., Грещук О.М., Поп М.М., Юхимчук В.О., Заяць Т.М., Рубіш В.М.	
Дослідження модифікованих парами ртуті плівок телуру методом х-променевої дифрактометрії	189
Пісак Р.П., Соломон А.М., Молнар М.В., Гасинець С.М., Беспалов С.А., Уваров В.М., Дуркот М.О., Ясінко Т.І., Спесивих О.О.	
Дослідження динаміки зміни параметрів 17-шарового вузькосмугового фільтра при падінні світла під кутом.....	190
Рябощук О. М.	
Дослідження динаміки зміни параметрів 17-шарового широкосмугового фільтра при падінні світла під кутом.....	193
Шапочка А. І.	
Дослідження динаміки зміни параметрів 17-шарового відрізаючого фільтра при падінні світла під кутом	196
Товтин М. М.	
СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ.....	199
Структура і газочутливі властивості диоксиду олова з наночастинками золота	200
Бабіля М.І. Пилип П.П., Григоревський С.В., Могилюк І.М.	
Калікс[4]аренхалконамід C-1011 зменшує виживаність клітин аденокарциноми молочної залози миші	201
Бавельська А.О., Бабіч Л.Г., Шликов С.Г., Єсипенко О.А., Горак І.Р., Дробот Л.Б., Костерін С.О.	
Вплив пористості на акустичні властивості природніх цеолітів.....	203
Білак Д.В., Феделеш В.І.	
Fabrication of security elements holograms on the chalcogenide films surface by electron lithography	205
Bilanych V.V., Shylenko O.I.	

Relaxation processes in chalcogenide films during their irradiated with an electron beam of a scanning electron microscope	207
Bilanych V.V., Shylenko O.I.	
Scanning shot-noise spectroscopy of robust edge currents in topological materials	209
Boliashova O., Zhitlukhina E., Seidel P.	
Дослідження модифікованих ртуттю аморфних плівок се методом раманівської спектроскопії	211
Грещук О.М., Юхимчук В.О., Макар Л.І., Рубіш В.М., Поп М.М., Ясінко Т.І., Бендзо Ю.В., Заяць Т.М.	
Optical signals registration unit for fiber optic temperature sensor	214
Chychura Ig.I., Kutchak S.V., Chychura Iv.I., Oseafiana S.C.	
Раманівське і ІЧ-Фур'є просторове картографування секторального розподілу легуючої домішки бору в напівпровідникових алмазах р-типу	216
Даниленко І.М., Ніколенко А.С., Стрельчук В.В., Стубров Ю.Ю., Івахненко С.О., Коваленко Т.В.	
Застосування природного полімеру як інгібітора корозії	219
Даниляк М.-О. М., Максимшко Ю. Я., Зінь І.М., Корній С.А.	
Nanocomposites of poly(2-aminothiazole) with graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes.....	220
Dubenska L.	
Вплив домішки Cr₂O₃ на електричні властивості оксидно-олов'яних варисторів	222
Гапонов О.В., Швець М.С.	
The structural and electronic properties of CuInP₂S₆/CuInP₂Se₆ heterostructures. <i>Ab initio</i> study	224
Glukhov K.E., Babuka T.Ya., Yankovych E.E., Vysochanskii Yu.M.	
Осадження плівок нікелю з частково іонізованого потоку пари твердофазного матеріалу	225
Гладковський В.В., Костін Є. Г., Федорович О.А., Гладковська О.В.	
Thermal conductivity of complex crystals: current state of problem	227
Horbatenko Yu.V., Krivchikov A.I.	
Hybrid nanostructures based on polyarenes doped with carbon clusters.....	228
Horbenko Yu. Yu., Olenych I. B., Aksimentyeva O. I., Starykov H. O., Konopelnyk O. I.	
Композити основних металів з ієрархічними цеолітами – каталізатори процесів одержання 2-амінотіофенів за Гевальдом	230
Курмач М.М., Конишева К.М., Яремов П.С., Швець О.В.	
Діелектрична функція композиту з ахіральними одностінними вуглецевими нанотрубками	231
Карандась Я.В., Коротун А.В., Тітов І.М.	

Ab initio simulation of electron and optical properties of layered CdPS₃ crystal in the different phases	234
Kharkhalis L.Yu., Kryzyna M.S., Horvat P.P., Glukhov K.E.	
Протикорозійна ефективність іонообмінних пігментів на основі нанопористого цеоліту.....	235
Хлопик О.П., Зінь І.М., Корній С.А., Головчук М.Я.	
Розрахунок та візуалізація матриць пружних параметрів суперіонних провідників сімейства аргіродиту.....	237
Кіш Є.В., Огняник І.І., Петрушка Р.Р., Феделеш В.І.	
Web application for nanoparticles properties analysis	239
Koidan A., Rusinchuk N.	
Отримання 3D-об'єктів з композиційних матеріалів на основі алюмінію методом газодинамічного напилення низького тиску.....	241
Кондауров О.В., Бевз В.П.	
Мікротвердість Ge-вмісних суперіонних кристалів зі структурою аргіродиту та кераміки на їх основі.....	242
Коровська Д.М., Драчевський А.А., Дитяткін О.Р.	
Нові металокерамічні резистивні матеріали для функціональних покриттів плівкових нагрівних елементів високої ефективності	243
Ковбасюк Т.М., Ваврух В.І., Климків О.І.	
Визначення середнього діаметру наностриженів Манган (IV) оксиду різного походження в програмному середовищі ImagJ та SciDAVi.....	245
Ковінчук І.В., Сокольський Г.В., Гаюк Н.В.	
Model of a system of nanostructured plates covered by a magnetically sensitive coating.....	247
Kovtunovych V. ¹	
Solar panels. Application and future prospects	248
Kulai V.V., Mahnovskyi M.K., Mazur T.M.	
Поверхнєве деформаційно-дифузійне оброблення титанового сплаву VT22	250
Лавриць С.М.	
Лазерне поверхнєве зміцнення металевих виробів за способом підтримання постійної температури.....	251
Лесик Д.А., Мартінез С., Джемелінський В.В., Ламікіз А.	
Синтез та оптичні характеристики квантових точок Ag–Ga–S	253
Лопушанська Б.В., Погодін А. І., Лопушанський В.В.	
Спектри пропускання відпалених нанорозмірних плівок золота з клиновидним розподілом товщини	255
Тарнай А.А., Кириленко В.К., Трунов М.Л., Пісак Р.П., Поп М.М., Морозов О.Ю., Лукша О.В.	
Scattering of charge carriers in polycrystalline films of lead telluride.....	258
Mazur T.M., Mazur M.-Yu.M.	

Design and characterization of substrates for surface-enhancement Raman spectroscopy	260
Mazur N.V., Isaeva O.F., Hreshchuk O.M., Rubish V.M., Dzhagan V.M., Yukhymchuk V.O.	
Перспективи трекерних систем для нанотехнологічних сонячних панелей	261
Мешко Р.О., Джуган А.І., Тудовші Б.В.	
Діелектрична спектроскопія свіжесинтезованого і зістареного склоподібного селену	263
Мінькович В., Горват А.	
Dielectric properties of 80%CuInP₂S₆-20%CuGaP₂S₆ solid solution.....	265
Ban H., Gal D., Haysak A., Molnar A.	
Нелінійно-оптичні застосування халькогенідних кристалів	267
Нигматулліна О., Мельничук Т., Іванюк Д., Куршель Д.	
Гібридний підхід до створення сплавів системи Ti-Zr-Nb.....	269
Оришич Д. В., Саввакін Д. Г., Стасюк О. О., Дехтяренко В. А.	
Формування електропровідних композиційних металевих покриттів методом газодинамічного напилення для створення та відновлення контактних поверхонь.....	271
Пакула Д.Л., Бевз В.П.	
Plasmonic bandgap for electromagnetic waves at the border of a metal-dielectric composite and air.....	272
Pavlyshche N.I., Korotun A.V., Rubish V.M.	
Electrical properties of single crystals of Ag_{6.5}P_{0.5}Ge_{0.5}S₅I solid solution	275
Pogodin A.I., Filep M.Y., Shender I.O., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Studenyak I.P.	
Удосконалення методу хіллєрта на розрахунок активностей компонентів потрійних систем	276
Жигуц Ю.Ю., Крайняй І.І., Почіль М.М.	
Вплив міжфазної взаємодії на діелектричну функцію сферичної металевої наночастинки, вкритої шаром адсорбованих молекул	278
Рева В.І., Смирнова Н.А., Коротун А.В., Тітов І.М.	
Structural properties of (As₂S₃)_x(GeS₂)_{1-x} (0<x<1) chalcogenide alloys	282
Revutska L., Stronski A., Kavetskyu T., Shportko K., Kaban I., Jóvári P., Popovych M.	
Живі лабораторії в теорії і практиці нанотехнологій для енергетики та електроніки.....	284
Рябошук М.М., Акімов Є.А.	
Нелінійно-оптичні властивості монокристалу AgGaGeSe₈ : Lu	285
Рижук А., Понедельнік С., Мирончук Д., Шигорін О.	
Дослідження взаємодії комплексів на основі хлорин еб.....	287
з модельними мембранами	287
Самойлов О.М., Ящук В. М., Навозенко О. М., Лосицький М. Ю., Подуст Г. П., Гринь Д. В., Дегода В. Я., Касян, Н. О., Лисецький Л. М.	

Sonochemical doping with Fe³⁺ as alternative method of activation of sno₂ photocatalyst	288
Samsonenko M., Khalameida S., Starchevskyy V., Kotynska L.	
Growth and electrical studies of germanium-enriched Ag₇Si_{0.4}Ge_{0.6}S₅I and Ag₇Si_{0.2}Ge_{0.8}S₅I single crystals	290
Shender I.O., Pogodin A.I., Filep M.Y., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Suslikov L.M., Studenyak I.P.	
Синтез шаруватих матеріалів за допомогою гідридного підходу порошкової металургії	291
Стасюк О.О., Саввакін Д.Г., Оришич Д.В	
Процеси механічної релаксації в стеклах As-Se	293
Цісарук Є.Є., Лисаченко Я.І.	
Одержання антибактеріальних плівок з природніми силікатними нанотрубками	295
Турчин Н., Бричка С.Я.	
Дослідження кубічної оптичної нелінійності у легованих сегнетоелектричних кристалах Sn₂P₂S₆	296
Тимочко Н. І., Павлишин Р. Є., Грабар О. О.	
Ab initio розрахунки дисперсії фононів в Sn₂S₃	297
Блецкан Д.І., Вакульчак В.В., Павлишин Р.Є., Черяник Д.Р.	
Електронна структура і оптичні властивості Ag₇SiSe₅I	302
Вакульчак В.В., Блецкан Д.І., Студеняк І.П.	
Структурні особливості кремній-оловяних включень в оксидній матриці кремнію	304
Войтович В.В., Руденко Р.М., Красько М.М., Колосюк А.Г., Поварчук В.Ю.	

Для нотаток

Для нотаток

Для нотаток

Для нотаток

Для нотаток

Наукове видання
Матеріали Школи-конференції молодих вчених
«Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ – 2021)»
(м. Ужгород, 4 - 8 жовтня 2021 року)

Редакційна колегія:

Наумовець А.Г., Крючин А.А. Уваров В.М., Беспалов С.А.,
Мальчевський І.А., Поп М.М. Рубіш В.М.