

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE
V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics



«Лашкарьовські читання - 2023»
Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників
«Lashkaryov's readings - 2023»
Young scientists conference on semiconductor physics

Збірник тез
Abstract books
Київ, Україна
Kyiv, Ukraine

Лашкарівські читання - 2023

Національна академія наук України

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова
Рада молодих вчених Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова

Конференція молодих вчених
з фізики напівпровідників

"Лашкарівські читання 2023"

з міжнародною участю
4-5 квітня 2023 р.

Київ - 2023

Лашкарівські читання - 2023

Національна академія наук України

Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкаріова
Рада молодих вчених Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкаріова НАН України

УДК. 539.2

Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2023» з міжнародною участю, Київ, 4-5 квітня 2023 року, Україна. – 38 с.

Конференція «Лашкарівські читання» проводиться для молодих вчених України та зарубіжжя з метою заохочення аспірантів, студентів та молодих вчених до активної наукової діяльності в сучасних областях фізики.

Рекомендовано до друку Вченою радою Інституту фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкаріова НАН України (протокол №3 від 28 березня 2018 р.)

© Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкаріова.

ISBN 978-966-02-8480-7 (електронне видання)

Програма конференції

ПРОГРАМА КОНФЕРЕНЦІЇ ✨

Лашкарівські читання – 2023

КОНФЕРЕНЦІЯ З ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ДЛЯ МОЛОДИХ ВЧЕНИХ

10:00 -10:30	Вітальне слово від дирекції інституту та ради молодих, організаційні моменти
10:30 - 10:45	Мазур Назар "Green synthesis and characterization of ZnO and Ag NP-decorated ZnO nanoflowers using Ganoderma lucidum aqueous extract "
10:45 -11:00	Горобей Оксана "Залежність швидкості осадження вуглецевих плівок вакуумно-дуговим методом від амплітуди імпульсного потенціалу підкладки"
11:00 - 11:15	Калюжний Владислав "Термометрія двовимірних каналів у структурі AlGaIn/GaN при високих електричних полях з використанням електричних та оптичних методів"
11:15 - 11:30	Елісєєв Микола "Theory of quasi-ballistic FET: steady-state regime and low-frequency noise"
11:30 - 11:45	Дідусь Роман "Властивості фотокаталітичних матеріалів на основі системи ZnO-Cd для очищення води від органічних забруднювачів"
11:45 - 12:00	Мурий Ярослав "The effect of excess silicon in non-stoichiometric SiOx and nanocomposite SiO2(Si) films on the features of electron transport"
12:00 - 12:15	Vaibara Oleksii "Magnetic, electric and thermoelectric properties of Co/TiO2 ferromagnetic nanocomposites "
12:15 - 12:30	Горбатенко Юлія "Аналіз температурних залежностей теплопровідності тонких плівок, утворених надструктурами (superlattices)"
12:30 - 12:45	Ісаєва Оксана "Photoluminescent properties of ex-situ synthesized ZnO nanocrystals embedded in polymer matrices"
12:45 - 13:00	Ярмоленко Олександр "Властивості та застосування плівок NiO, вирощених магнетронним розпиленням "
13:00 - 13:15	Єрмаков Олег "Діелектричні наноструктури для управління поляризацією локалізованого світла в планарних пристроях та посиленого захвату світла в оптоволокну "
13:15 - 13:30	Карнаухов Анатолій "Raman study of Cu2ZnSnS4 -based hetero- or cation-substituted nanocrystals"
13:30 - 13:45	Васильєв Владислав "Прототипи OLED-пристроїв на основі похідних DCM"

Зміст

Напівпровідникове матеріалознавство	7
Залежність швидкості осадження вуглецевих плівок вакуумно-дуговим методом від амплітуди імпульсного потенціалу підкладки	8
Green synthesis and characterization of ZnO and Ag NP-decorated ZnO nanoflowers using Ganoderma lucidum aqueous extract	10
Impedance studies of PEDOT:PSS/CNTs nanocomposites.....	12
Термометрія двовимірних каналів у структурі AlGaN/GaN при високих електричних полях з використанням електричних та оптичних методів.....	14
Photoluminescent properties of ex-situ synthesized ZnO nanocrystals embedded in polymer matrices	16
Evolution of free volumes in BaGa ₂ O ₄ ceramics caused by Eu ³⁺ ions	17
Theory of quasi-ballistic FET: steady-state regime and low-frequency noise.....	18
Властивості фотокаталітичних матеріалів на основі системи ZnO-Cd для очищення води від органічних забруднювачів.....	21
Зонна структура та оптичні властивості кристалів Ag ₃ AsS ₃	23
Transformation of the electronic structure of the AgAlS ₂ crystal during the high pressures phase transition.....	25
Оптичні властивості кристалів AgGaGe ₃ Se ₈ легованих Nd, Dy, Er, Lu	26
Синтез наночастинок CdS	27
Електронні властивості α -модифікації аргіродиту Ag ₈ GeS ₆	29
Прототипи OLED-пристроїв на основі похідних DCM.....	30
The effect of excess silicon in non-stoichiometric SiO _x and nanocomposite SiO ₂ (Si) films on the features of electron transport.....	32
Peculiarities of electron transport in oxide nanocomposite films SiO ₂ (Si)Fe _x O _y (Fe) with Si and Fe nanocrystals	33
Magnetic, electric and thermoelectric properties of Co/TiO ₂ ferromagnetic nanocomposites	35
Електричні характеристики варисторів на основі оксиду олова з домішкою PbO, які виготовлені при різних температурах випалу	37
Осадження, структура та морфологія поверхні тонких плівок твердих розчинів заміщення CdSe _{1-x} S _x	39
Властивості та застосування плівок NiO, вирощених магнетронним розпиленням ...	41
Вплив товщини шару Sn на структуру поверхні у шаруватих структурах Si-Sn-Si....	43
Теплопровідність функціональних матеріалів, що утворені надструктурами типу “superlattices”	44

Фотовольтаїка та енергозбереження.....	45
Раманівські дослідження гетеро- та заміщених нанокристалів на основі $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.	46
Фотоелектричні тонкоплівкові модулі на основі сполук CdTe, виготовлені методом відкритого випаровування у вакуумі	47
Гібридна електрохімічна система сформована на основі лазерно-опроміненого NiMoO_4	48
Напівпровідникова ПЧ- і НВЧ- техніка	50
Кремнієвий <i>p-i-n</i> фотодіод із зниженою кількістю поверхневих структурних дефектів	51
Перспективні та інноваційні розробки	53
Діелектричні наноструктури для управління поляризацією локалізованого світла в планарних пристроях та посиленого захвату світла в оптоволокну	54
Використання транспортуючих шарів на основі Zn_2SnO_4 для покращення ефективності перовскітових сонячних батарей у геліоенергетиці.....	56
Генезис пористої структури термічно активованого вуглецевого матеріалу	58
Дослідження структури активованого вуглецевого матеріалу методом Раман-спектроскопії	60
Фрактальна структура термічно активованого вуглецевого матеріалу	62

Секція 1

***Напівпровідникове
матеріалознавство***

Semiconductor Materials

Залежність швидкості осадження вуглецевих плівок вакуумно-дуговим методом від амплітуди імпульсного потенціалу підкладки

О. Я. Горобей^{1,*}, Ю.М. Насека¹, В.Є. Стрельницький²

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкаріова НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна

²Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, вул. Академічна, 1, Харків 61108, Україна
E-mail: oksanagorobey028@gmail.com

Тетраедричний аморфний вуглець є перспективним матеріалом для виготовлення захисних та функціональних покриттів. Подібність даного матеріалу до алмазу проявляється у таких характеристиках, як висока твердість, біосумісність, зносостійкість, хімічна інертність, теплопровідність [1, 2]. Це робить покриття на основі алмазоподібного вуглецю (DLC) незамінним матеріалом у медицині, аерокосмічній промисловості та інших галузях.

У роботі представлено результати досліджень впливу амплітуди негативного імпульсного потенціалу підкладки (0 – 2 кВ) на швидкість росту DLC плівок товщиною до 5 мкм, при застосуванні вакуумно-дугового методу осадження. У застосованому методі осадження підкладка знаходиться під негативним «плаваючим» потенціалом ~ 50 В, який виникає внаслідок її бомбардування електронами з катоду. Використання регульованого імпульсного потенціалу створює додаткову прискорюючу різницю потенціалів для іонів плазми, а також дає можливість керувати їх енергією.

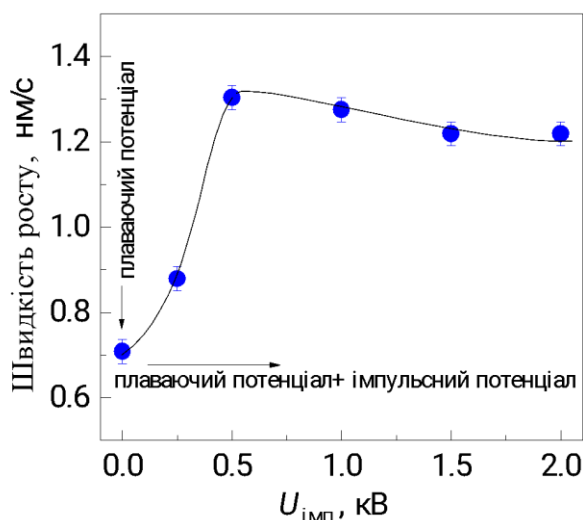


Рис. 1 Залежність швидкості осадження DLC плівок вакуумно-дуговим методом від додаткового імпульсного потенціалу, прикладеного до підкладки.

На Рис. 1 наведено залежність швидкості росту досліджуваних плівок від амплітуди імпульсного потенціалу. Як видно, швидкість росту немонотонно залежить від амплітуди імпульсного потенціалу. Спочатку, при потенціалі в межах 0 – 0.5 кВ швидкість різко зростає майже вдвічі (від 0.7 до 1.3 нм/с). Потім, при зростанні

амплітуди до 2 кВ швидкість незначно зменшується і залишається в межах 1.2 – 1.3 нм/с. Методами фотолюмінесценції, комбінаційного розсіювання світла, а також методом рентгенівського фотоелектронної спектроскопії встановлено, що різке зростання швидкості росту плівок при потенціалі в межах 0 – 0.5 кВ зумовлене зменшенням густини плівок, а саме зростанням об'ємної частки sp^2 зв'язаного (графітоподібного) вуглецю до 70 – 80 %. Таке зростання об'ємної частки графітоподібного вуглецю пов'язане з відпалом, який виникає внаслідок термалізації енергії бомбардуючих іонів та виникненню локальних областей з термодинамічними умовами, необхідними для утворення графіту. Добре відомо, що густина алмазу становить 3.5 г/см³, що на 40 % більше, за густину графіту (2.1 – 2.2 г/см³). Таким чином, товщина графітоподібної плівки, при однаковому потоці атомів, буде перевищувати товщину алмазоподібної.

Незначне зменшення швидкості росту при потенціалі в межах 0.5 – 2 кВ може бути спричиненим активацією процесів саморозпилення, зумовлених збільшенням енергії іонів вуглецю та аргону, які бомбардують ростову поверхню.

1. *J. Robertson*, Diamond-like amorphous carbon, // Materials Science and Engineering: R: Reports,- 2002.-37, N 4.-P. 129-281
2. *J. Vetter*. 60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications // Surface and Coatings Technology.-2014.-257.-P. 213-240.

Green synthesis and characterization of ZnO and Ag NP-decorated ZnO nanoflowers using *Ganoderma lucidum* aqueous extract

N. Mazur¹, O. Smirnov^{2,3}, V. Dzhagan¹, M. Kovalenko², O. Gudymenko¹, V. Dzhagan², O. Isaieva¹, Z. Maksimenko¹, M. Skoryk⁴, V. Yukhymchuk¹

¹ *V. Lashkaryov Institute of Semiconductors Physics, NAS of Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine*

E-mail: nazarmazur@isp.kiev.ua

² *ESC "Institute of Biology and Medicine", Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine.*

³ *Institute of Plant Physiology and Genetics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

⁴ *G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

Zinc oxide, including ZnO nanoparticles and microstructures, has been attracting the steady interest of researchers for decades [1-3]. The variety of its potential applications accounts for the need of different approaches to its synthesis and the formation of its heterostructures with semiconductor or metal nanostructures. One of possible synthesis methods are green chemistry approaches to nanoparticle (NP) production because of their advantages of eco-friendly and hazard-free manufacturing, economic and time-effective biosynthesis. In such biosynthesis, NPs are coated with bioorganic molecules, which make them more easily disposable and suitable for biomedical applications. While the most significant previous work has been devoted to biosynthesized Ag NPs, recently there has been an increasing amount of work reporting the synthesis of ZnO NPs based on plant and fungi extracts and their use for various biomedical applications and catalysis. An extension or enhancement of the applied functionality of ZnO nano-/ microstructures can be achieved by forming heterostructures with noble metal NPs.

Here we report the synthesis of ZnO and Ag-decorated ZnO NPs, using *Ganoderma lucidum* (*G. lucidum*) fruiting body extract as the bio-reducing and stabilizing agent (Fig.1) [4]. NPs synthesized by this technique have additional potential applications owing to the well-known medical properties of *Ganoderma* extracts. The obtained ZnO NPs are highly crystalline, as confirmed by sharp Raman scattering and XRD patterns. From the analysis of the XRD peaks, the hexagonal (wurtzite) lattice structure is concluded, with single crystal domains with sizes of 12–14 nm.

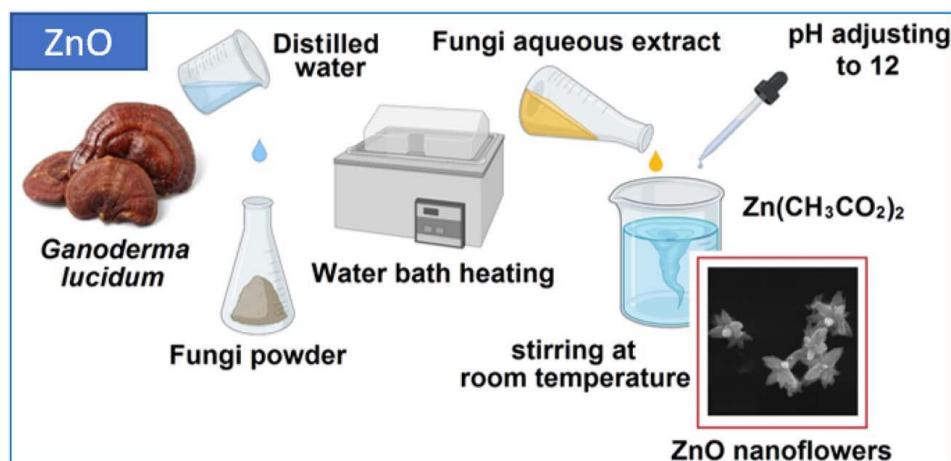


Figure 1. Schematic illustration for the ZnO nanoflowers synthesis[4]

The ZnO NPs synthesized with *G. lucidum* extract can be used as the basis for forming ZnO/Ag nanoheterostructures by subsequent in situ silver reduction by pepper extract. The ZnO/Ag NPs exhibited efficient SERS of a standard dye analyte, Rhodamine 6G, showing the feasibility of other applications that require close contact with ZnO/Ag and other nanostructures or molecules to realize the energy of charge transfer.

1. Pearton S. J., Norton D. P., Ip K., Heo Y. W., Steiner T. Recent Progress in Processing and Properties of ZnO // *Prog. Mater. Sci.* – 2005. – 50. P. - 293–340.
2. Mishra P. K., Mishra H., Ekielski A., Talegaonkar S., Vaidya B. Zinc oxide nanoparticles: a promising nanomaterial for biomedical applications // *Drug Discovery Today.* – 2017. - **22**, P. - 1825–1834.
3. Falamas A., Marica I., Popa A., Toloman D., Pruneanu S., Pogacean F., Nekvapil F., Silipas T. D. , Stefan M. Size-dependent spectroscopic insight into the steady-state and time-resolved optical properties of ZnO photocatalysts // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2022. - **145**, P. – 106644
4. Smirnov O., Dzhagan V., Kovalenko M., Gudymenko O., Dzhagan V., Mazur N., Isaieva O., Maksimenko Z., Kondratenko S., Skoryk M., Yukhymchuk V. ZnO and Ag NP-decorated ZnO nanoflowers: green synthesis using *Ganoderma lucidum* aqueous extract and characterization // *RSC Adv.*- 2023.- **13**, P. - 756

Impedance studies of PEDOT:PSS/CNTs nanocomposites

I. Zhydenko^{1,2}, H. Klym^{2,3}

¹ Lviv State University of Life Safety, 35, Kleparivska Str., 79007, Lviv, Ukraine

² Lviv Polytechnic National University, 12, Bandera Str., Lviv 79013, Ukraine

³ Ivan Franko National University of Lviv, 50, Drahomanova Str., Lviv, 79005, Ukraine

*E-mail: illia.v.zhydenko@lpnu.ua; halyna.i.klym@lpnu.ua

Polymer nanocomposites are materials that are currently gaining importance in advanced technology. Their electrical properties rely on structural and compositional factors, making them an interesting subject for research. As the building blocks of these composites shrink down to tens of nanometers, the contribution of interfaces to their functional properties becomes increasingly important. These materials can be tailored to exhibit various electrical responses, making them ideal candidates for sensor and detector applications.

This study examines the electrical response of polymer layers containing PEDOT:PSS and single-walled carbon nanotubes. The amount of nanotubes incorporated into the polymer is expected to be sufficient for percolation to occur, but in practice, the samples exhibit a pre-percolation type of AC electrical response. The collected impedance data is used to propose and discuss equivalent circuit models that describe the conductivity processes in these materials. The analysis is performed on nanocomposite samples with varying concentrations of nanotubes, taking into account the potentially non-homogeneous distribution of CNTs and other polymer-CNT interaction effects.

The proposed model suggests the presence of two distinct features attributable to polymer conductivity and polymer/nanotube interface. The first feature is reflected in the model by R1-CPE subcircuit [1], where CPE denotes constant phase element or imperfect capacitor corresponding to the capacitance of $(1.86 \pm 0.01) \times 10^{-7}$ F (error 0.7%) with the effective value of $n=0.34$ and R1 is the resistance equal to 14760 ± 44 Ohms (error 0.3%). The second one is characterized by the parallel R2-C subcircuit, where C is evaluated to be $(8.34 \pm 0.02) \times 10^{-13}$ F (error 0.2 %) and R2= 70075 ± 21 Ohms (error 0.05%). The order of magnitude for the capacitance value indicates that the conduction processes is likely to be related with the bulk polymer.

Model indicates that conductivity path related to polymer-CNT interface has lower resistance than that of the bulk polymer. Change in the parameters for LC and HC models is reasonable – resistance decreases for higher concentration of nanotubes as the average number of CNT-polymer boundaries grows. Interfaces capacitance lowers as the nanofiller concentration (and overall conductivity) increases, while the bulk capacitance change is very small.

So, nanocomposite 30-micrometer thick films composed of PEDOT:PSS and single-walled carbon nanotubes with lengths in range of 5 to 30 microns were obtained and subjected to morphological studies and electrical impedance measurements followed by equivalent circuit analysis. Scanning electron spectroscopy confirmed pronounced aggregation of nanotubes in bundles, allowing only local fragments of conductive network to be formed and preventing from observing percolation phenomenon.

Model circuits describing conductivity mechanism features in obtained pre-percolation nanocomposite films were constructed based on measured data in 100 Hz to 1 MHz range of frequencies. Parameters of such equivalent circuits were found by a non-linear fitting procedure with high accuracy and reflects processes in polymer as well as on the interface between polymer and CNTs. Consistency of the model was confirmed by its application to the system with higher concentration of the nanofiller and, respectively, enhanced conductivity.

1. *Bellucci S., Bolesta I., Karbovnyk I., Hrytskiv R., Fafilek G., Popov A.I.* Microstructure of Ag_2BI_4 (B=Ag,Cd) superionics studied by SEM, impedance spectroscopy and fractal dimension analysis // *Journal of Physics: Condensed Matter* . – 2008. – **20(47)**. – P. 474211.

Термометрія двовимірних каналів у структурі AlGaN/GaN при високих електричних полях з використанням електричних та оптичних методів

С. Вітусевич¹, Ю. М. Насека², А. В. Наумов³, В. В. Калюжний^{2,*},
О. І. Любченко², А. Є. Беляєв²

¹Institute of Biological Information Processing: Bioelectronics (IBI-3), Forschungszentrum Juelich D-52425, Juelich, Germany

²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна

³AGH University of Science and Technology, Academic Centre for Materials and Nanotechnology, al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland
E-mail: vladkaliuzh@gmail.com

Термометрія напівпровідникових пристроїв є важливою для визначення їх робочого режиму, ступенів деградації при функціонуванні поза робочим режимом, та чутливості характеристик до змін температури. Так, біосенсори на базі транзисторів з високою рухливістю електронів (HEMT) на основі GaN/AlGaN є дуже чутливими до температури та прикладеного поля [1]. Двовимірний канал провідності (2D канал) працює при високих електричних полях, що спричиняє саморозігрів та температурний градієнт у кристалі. Тому, термометрія каналу провідності необхідна для коректного визначення поточного режиму пристрою.

Метою роботи було порівняння результатів виміру температури у 2D каналі гетероструктури AlGaN/GaN оптичними та електричними, а також пояснення фізичних причин, які приводять до суттєвого відхилення у показах температури. Було використано електричний метод вольт-амперних характеристик (CVC) та оптичні методи мікрофотолюмінесцентної (μ -PL) та мікrorаманівської спектроскопії (μ -RS). Вимірювання проводилась при полях до 10 кВ/см у каналах провідності довжиною 30 та 180 мкм.

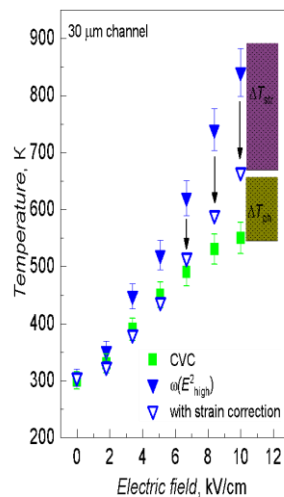


Рис. 1 Температура у 2D каналі, визначена методами CVC та μ -RS (використовуючи частотне положення смуги E^2_{high}) з урахування впливу механічних напружень та без нього.

Виявлено, що при високих полях (>5 кВ/см) та температурах (>400 К) покази температури, визначені методом μ -RS значно відрізняються від результатів CVC та μ -PL. Було проведено аналіз можливих явищ, що можуть мати значний вплив на покази температури, визначені методом μ -RS. Такими явищами визначено зростання механічного напруження між гетерошарами при збільшенні електричного навантаження [2,3] та генерація «гарячих» фононів та електронів, що суттєво впливають на середню температуру ґратки [4,5]. Врахування зміни показів температури, спричинених механічними напруженнями, добре узгоджує результати μ -RS з μ -PL та CVC в полях до 7кВ/см. В той же час при полях >7 кВ/см необхідно враховувати вплив «гарячих» фононів

1. K. Upadhyay, M. Chattopadhyay. Sensor applications based on AlGa_N/Ga_N heterostructures. // Materials Science & Engineering B.-2021.-**263**.-A. 114849.
2. T.E. Beechem. Metrology of Ga_N Electronics Using Micro-Raman Spectroscopy, Doctoral dissertation in mechanical engineering // Georgia Institute of Technology.-2008.
3. D. Kosemura, V. Sodan, and I. De Wolf. Correlation between temperature dependence of Raman shifts and in-plane strains in an AlGa_N/Ga_N stack. // Journal of Applied Physics.-2017.-**121**.-A. 035702.
4. Adrien Cutivet, Flavien Cozette, Meriem Bouchilaoun, Ahmed Chakroun, Osvaldo Arenas, et al.. Characterization of Dynamic Self-Heating in Ga_N HEMTs Using Gate Resistance Measurement. // IEEE Electron Device Letters.-2017.-**38** (2).-P..240 - 243.
5. M. Ramonas, A. Matulionis, J. Liberis, L. Eastman, X. Chen, Y.-J. Sun. Hot-phonon effect on power dissipation in a biased Al_xGa_{1-x}N/Al_N/Ga_N channel. // Phys. Rev. B.- 2005.-**71**.-A. 075324

Photoluminescent properties of ex-situ synthesized ZnO nanocrystals embedded in polymer matrices

O.F. Isaieva¹, V.M. Dzhagan¹, O. Selyshchev², M. Toma³, E.G. Gule¹, V.O. Yukhymchuk¹, M.Ya. Valakh¹, D.R.T. Zahn²

¹ V. Lashkaryov Institute of Semiconductors Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 03028 Ukraine.

E-mail: oksana.isaieva@isp.kiev.ua

² Semiconductor Physics, Chemnitz University of Technology, 09107 Chemnitz, Germany.

³ Babes-Bolyai University, Physics Faculty, M. Kogalniceanu 1, 400084, Cluj-Napoca, Romania.

It is well known that the embedding of nanocrystals into polymer matrices is one of the ways to protect nanocrystals from degradation and improve their properties, and therefore, to expand the prospects of application. In particular, such nanocomposites are promising materials for photonics, bioimaging, and photovoltaics.

We investigated the effect of various water-soluble polymers, such as polyvinyl alcohol (PVA), polyvinylpyrrolidone (PVP), polyethylene glycol (PEG), gelatin, and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS), on the photoluminescence of colloidal ZnO nanocrystals. There are various methods of embedding nanocrystals into a polymer matrix, but all of them can be divided into two groups: growing crystals directly in the matrix (in-situ) and incorporating pre-grown crystals into the matrix (ex-situ). The nanocrystals that is studied in this work were synthesized ex situ in the solvent dimethylsulfoxide (DMSO) [1] with subsequent incorporation into the polymer matrix. Samples with different ratios of nanocrystals/polymer were prepared.

It was established that as a result of the incorporation of nanocrystals into transparent non-conductive polymers PVP, PEG and PVA, an increase of the ratio of the intensity of excitonic photoluminescence to the intensity of defect-related emission is observed, i.e., the number of defects of ZnO nanocrystals decreases. Moreover, it was established that the influence of the polymer on the light-emitting properties of the nanocomposite strongly depends on the concentration of nanocrystals in the nanocomposite. It was established that gelatin differs from other polymers in its effect on the light-emitting properties of ZnO nanocrystals, in particular, effective quenching of both excitonic and defect-related photoluminescence is observed.

We also investigated the light-emitting properties of ZnO nanocrystals incorporated into the conductive polymer PEDOT:PSS. It was found that the photoluminescence of nanocrystals is significantly quenched, which is expected for this highly conductive polymer, which can potentially exchange free charge carriers with embedded NCs.

To obtain additional information about the electronic states involved in the processes of photoluminescence excitation and light emission, we investigated the temperature dependence of the photoluminescence of nanocomposites. We also investigated the photostability of nanocomposites and found the effect of photoenhancement of the excitonic photoluminescence of ZnO nanocrystals incorporated into a conductive polymer matrix.

Thus, we incorporated ZnO nanocrystals into various polymer matrices and established the influence of these matrices on the light-emitting properties of nanocrystals.

1. *Panasiuk, Y. V. V.; Raevskaya, O. E. E.; Stroyuk, O. L. L.; Kuchmiy, S. Y. Y.; Dzhagan, V. M. M.; Hietschold, M.; Zahn, D. R. T. Colloidal ZnO Nanocrystals in Dimethylsulfoxide: A New Synthesis, Optical, Photo- and Electroluminescent Properties // Nanotechnology.-2014.-25.-P. 075601.*

Evolution of free volumes in BaGa₂O₄ ceramics caused by Eu³⁺ ions

Yu. Kostiv¹, H. Klym^{1,2*}

¹Lviv Polytechnic National University, 12 Bandera Str., Lviv 79013, Ukraine

²Ivan Franko National University of Lviv, 50, Drahomanova Str., Lviv, 79005, Ukraine

*E-mail: klymha@yahoo.com; halyna.i.klym@lpnu.ua

The BaGa₂O₄ ceramics are a promising material for use as an insulator in optoelectronic devices and as a secondary coating for plasma panels. The addition of rare-earth ion impurities leads to expanded functional properties for these ceramics. This study aims to examine the evolution of inner free volumes, including extended defects and nanopores, in BaGa₂O₄ ceramics doped with various amounts of Eu³⁺ ions using the positron annihilation lifetime spectroscopy (PAL) method.

To investigate this evolution, we synthesized BaGa₂O₄ ceramics through solid-phase synthesis using initial BaCO₃ and Ga₂O₃ components with the addition of varying amounts of Eu₂O₃ content (1, 3, and 4 mol%). We then analyzed the resulting ceramics to understand how free-volume defects developed over time [1,2].

In this study, the ORTEC system utilizing ²²Na isotope as a positron source was employed for PAL measurements. Two identical ceramic samples were arranged in a sandwich configuration and investigated at 22°C and 35% relative humidity. The PAL spectra were measured and calculated using LT software with a four-component fitting procedure, as commonly done for spinel ceramics with branched porous structure [3].

For BaGa₂O₄ ceramics, two PAL channels were observed: the capture of positrons by bulk defects with short and medium positron lifetimes, and the decay of ortho-positronium atoms with a long lifetime. The short-term component was found to reflect microstructural features of the main phase, while the middle component was linked to defect-related voids near grain boundaries. The lifetimes of the third and fourth long-term components were estimated to represent the transformation of nanopores.

Additional phases in the ceramics were mostly localized near grain boundaries and created defective centers for positron capture, which were studied by PAL spectroscopy. Analysis of the second component of the PAL spectra for undoped and Eu³⁺-doped BaGa₂O₄ ceramics revealed that an increase in Eu³⁺ content from 1 to 3 mol% resulted in the agglomeration of free-volume defects near grain boundaries, as well as an expansion of nanopores in the ceramics, increasing their number. However, further increases in Eu³⁺ ion content led to fragmentation of both free-volume defects and nanopores.

This work was supported by Ministry of Education and Science of Ukraine (Project No 0122U000807).

1. Klym H., Karbovnyk I., Luchechko A., Kostiv Y., Pankratova V., Popov A.I. Evolution of free volumes in polycrystalline BaGa₂O₄ ceramics doped with Eu³⁺ ions. – Crystals. – 2021. – 11(12). – P. 1515.
2. Klym H., Karbovnyk I., Luchechko A., Kostiv Y., Popov A. I. (2022). Extended positron-trapping defects in the Eu³⁺-doped BaGa₂O₄ ceramics studied by positron annihilation lifetime method. – Physica status solidi (b). – 2022. – 259(8). – P. 2100485.
3. Klym H., Karbovnyk I., Piskunov S., Popov A. I. Positron annihilation lifetime spectroscopy insight on free volume conversion of nanostructured MgAl₂O₄ ceramics. – Nanomaterials. – 2021. – 11(12). – P. 3373.

Theory of quasi-ballistic FET: steady-state regime and low-frequency noise

M. Yeliseiev¹, V. A. Kochelap²

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymirska street,64, Kyiv 01033, Ukraine
E-mail: mykola.eliseev@gmail.com

² Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, Nauky Ave, 41, Kyiv 03028, Ukraine

We present the theoretical analysis of steady state regimes and low-frequency noises in quasi-ballistic FETs. The noise analysis is based on the Langevin approach, which accounts for the microscopic sources of fluctuations originated from intrachannel electron scattering. The general formulas for local fluctuations of the carrier concentration, velocity, and electrostatic potential as well, and their distributions along the channel are found as functions of applied voltage/current. Two circuit regimes with either stabilized current or stabilized voltage are considered. The noise intensities for the devices with different ballisticity considerably differ from the Nyquist formula. The fact that for high currents/voltages the noises differ significantly from this formula is established. We suggest that the presented analysis makes better comprehension of physics of electron transport and fluctuations in quasi-ballistic FETs, improves their theoretical description and can be useful for device simulation and design.

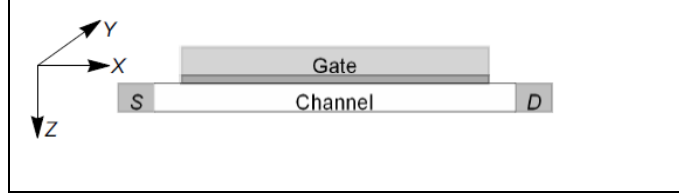


Fig. 1. The sketch of the 2D channel device that we consider

Using the Dyakonov-Schur shallow water approach [1, 2], we get the following equation for the concentration of the carriers, and its solution, in dimensionless variables, for a stationary case:

$$\frac{dn}{d\xi} = B \frac{\zeta n^2}{[\zeta^2 - n^3]}, B = \left(\frac{m \varepsilon \varepsilon_0}{e^2 h} \right)^{1/3} \frac{L}{\tau J^{1/3}}, \zeta = \frac{j_0}{J}, A = \sqrt[3]{\frac{m \varepsilon \varepsilon_0}{e^2 h} J^2/3}, \text{ where } n = \frac{n}{A}, \text{ and } \xi = \frac{x}{L} \quad (1)$$

Here n is the carrier concentration, L is the channel length, h is the substrate height, and m and e are the carrier effective mass and charge. A is a constant, and B is the resistance of the FET channel at low bias. The graphs of the steady-state characteristics are shown in Fig. 2:

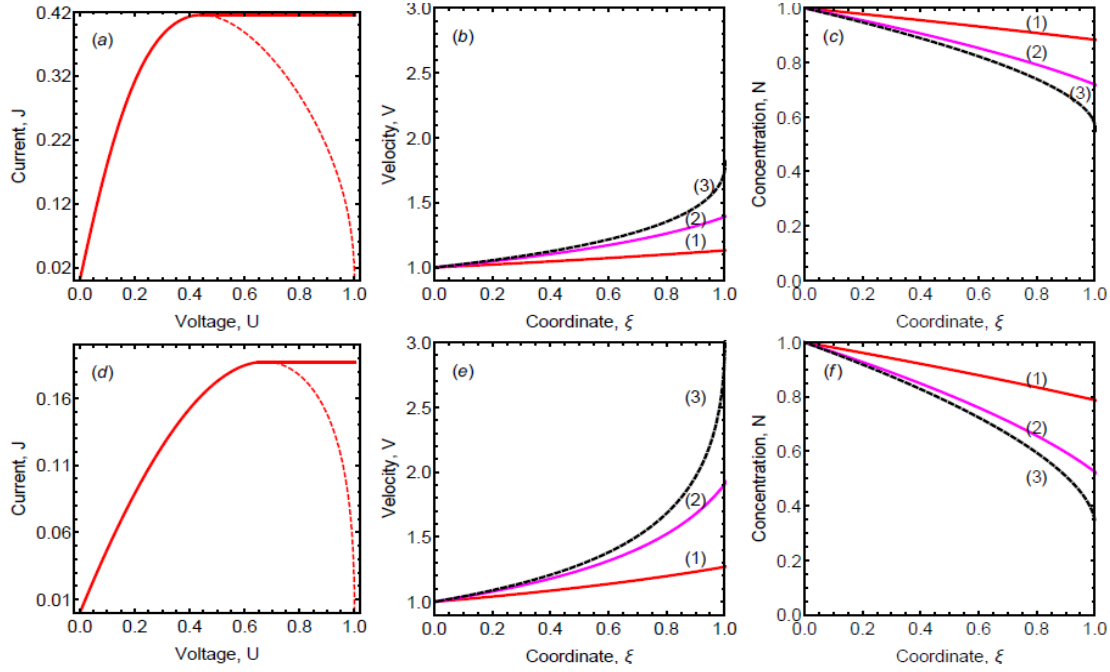


Fig. 2. Dimensionless characteristics of quasi-ballistic FETs for $B = 0.5$, $J_c = 0.415$, panels (a), (b), (c) and $B = 2$, $J_c = 0.187$, panels (d), (e), (f). (a), (d): Current-voltage characteristics; current saturation portions are shown conditionally. (b), (e): Dimensionless velocities, $v(\xi)$. (c), (f): Electron concentrations, $n(\xi)$. Curves 1, 2 and 3 correspond to currents $0.5 J_c$, $0.9 J_c$ and J_c . Curves 3 on panels (c), (f) clearly demonstrate the absence of real pinch-off effect in quasi-ballistic FETs

For the case of Langevin sources of fluctuations [3] in the channel, we solve the linearized dynamic equation for two different circuit regimes, with an assumption that the frequency of the fluctuations is less than the reverse electron transit time through device. These noises are intrinsic in nature, and are caused by the random type electron scattering in the conductive FET channel. The noise characteristics are shown in Fig. 3:

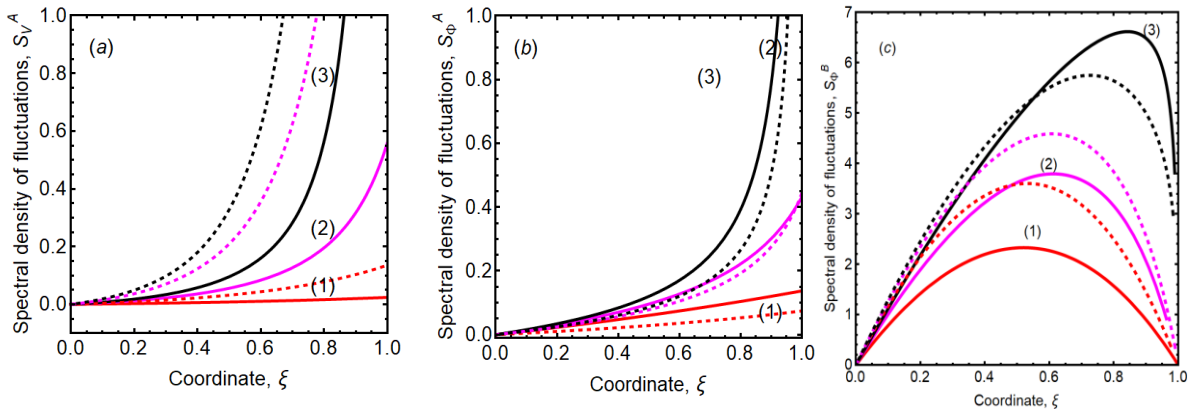


Fig. 3. Spatial distributions of the characteristics of a FET for $B = 0.5$; (a): velocity for stabilized current; (b) and (c): potential for stabilized current and bias, correspondingly.

The curves 1 – 3 are for the same currents as on Fig. 2. The dashed curves are for $B = 2$, and all values are scaled on the Nyquist formula.

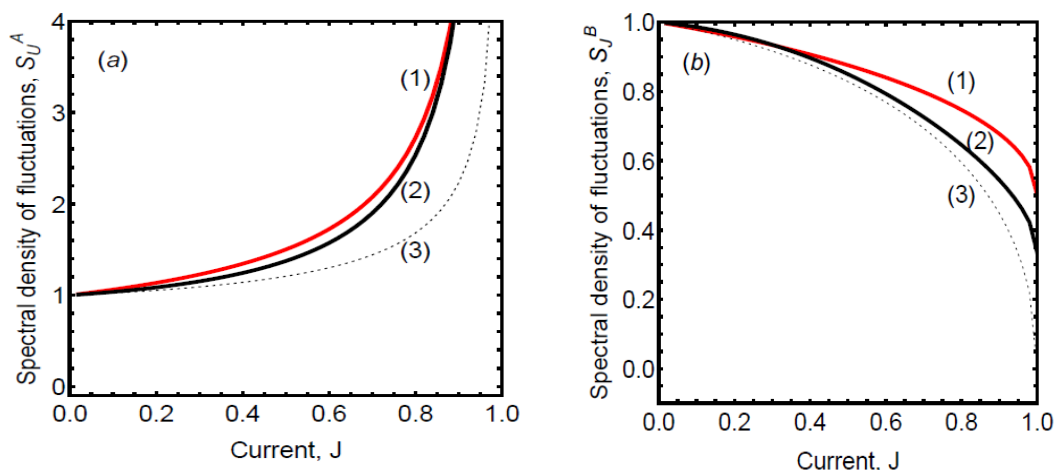


Fig. 4. The spectral densities of voltage and current fluctuations in FET (full lines). (a): voltage drop for stabilized current; (b): current under stabilized bias; curves 1, 2 are for $B = 0.5, 2$, respectively. The dotted curves correspond to the estimates via the Nyquist formula and differential resistance.

Thus, we obtained and studied both the steady-state characteristics and the noise parameters of the FET, and established that for currents lower than a critical point, the pinch-off effect doesn't occur in a ballistic FET. For currents nearing the critical value J_c , the electrical field increases infinitely. We obtained analytical expressions for the low-frequency noise characteristics of the FET in the Langevin approach, for a reasonably wide range of currents or voltages, which significantly differs from the Nyquist formula. This result is important for the theory of FETs. The more detailed results can be seen in the preprint [4].

- 1 Dyakonov M. and Shur M. S., Shallow Water Analogy for a Ballistic Field Effect Transistor. New mechanism of Plasma Wave Generation by DC Current // Phys. Rev. Lett. 71, 2465, 1993
- 2 Mitin V. V., Kochelap V. A, Strosio M. A, Quantum electronics. Microelectronics and Optoelectronics // Cambridge University Press, 1999.
- 3 Kogan Sh., Electronic Noise and Fluctuations in Solids // Cambridge University Press, 1996
- 4 Yeliseiev M., Kochelap V., Theory of quasi-ballistic FET: steady-state regime and low-frequency noise // arXiv preprint arXiv:2211.10697, 2022.

Властивості фотокаталітичних матеріалів на основі системи ZnO-Cd для очищення води від органічних забруднювачів

Р. І. Дідусь¹, Д. В. Миронюк¹, Л. А. Миронюк¹, О. І. Оліфан¹, І. М. Даниленко², А. І. Євтушенко¹

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського 3, Київ 03142, Україна
E-mail: romanik619@gmail.com

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкаріова НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028,
Україна

Завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям, біосумісності, значних запасів вихідних компонентів (цинку та кисню) у природі та доступності методів синтезу, широкозонний напівпровідниковий оксид цинку (ZnO) є одним із найбільш перспективних фотокаталітичних матеріалів, який у майбутньому може стати дешевою альтернативою існуючим фотокаталізаторам для деградації органічних забруднювачів. Технології, в основі яких лежать явища фотокаталітичного розкладу, мають великий потенціал для очищення стічних вод від токсичних органічних речовин та зниження кількості патогенів у повітрі приміщень громадських закладів.

Наші дослідження передбачають цілеспрямовану модифікацію оксиду цинку шляхом легування ізовалентною домішкою кадмію та створення твердих розчинів $Zn_{1-x}Cd_xO$ для підвищення фотокаталітичної ефективності оксиду цинку.

Для досягнення оптимальної фотокаталітичної активності ZnO, максимум поглинання світла необхідно змістити у видиму область спектра в діапазон від 400 до 700 нм [1]. З цією метою застосовуються різні стратегії легування, включаючи інженерію енергетичної щільності шляхом легування ізовалентними домішками металів та неметалів [2], [3]. Серед всіх легуючих домішок велика увага приділяється легуванню оксиду цинку кадмієм, так як при легуванні Cd в ZnO край його поглинання може бути зміщений в червону область спектра. Крім того, завдяки майже однаковому іонному радіусу Zn^{2+} (0,60 Å) та Cd^{2+} (0,74 Å), синтезовані матеріали можуть зберігати стабільну гексагональну фазу вюрциту ZnO [4].

Метод хімічного осадження з парів металорганічних сполук (MOCVD) дає змогу, шляхом зміни параметрів осадження, контролювати швидкість росту та морфологію наноструктурованих плівок ZnO, і, таким чином, впливати на їх фотокаталітичну активність. До переваг фотокаталітичних матеріалів, отриманих у формі структурованих плівок, нанесених на підкладки, у порівнянні з порошками, є простота розділення каталізатора і реакційного середовища після деградації барвників. В практичному використанні це значно полегшує вилучення фотокаталізатора із оточуючого середовища після фотодекпозиції органічних забруднювачів.

Рентгенограми, зображені на рис. 1, підтверджують формування кристалічної фази оксиду цинку типу вюрцит. Зменшення кутів дифракції 2θ відповідає збільшенню міжплосинного інтервалу в ґратці оксиду. Оскільки іон Cd^{2+} має дещо більший іонний радіус порівняно з іоном Zn^{2+} , заміщення іонів Cd на іони Zn у вузлах кристалічної ґратки ZnO приводить до збільшення періоду ґратки c . В результаті модифікації ґратки ZnO змінюється її електронна зонна структура та з'являються точкові дефекти.

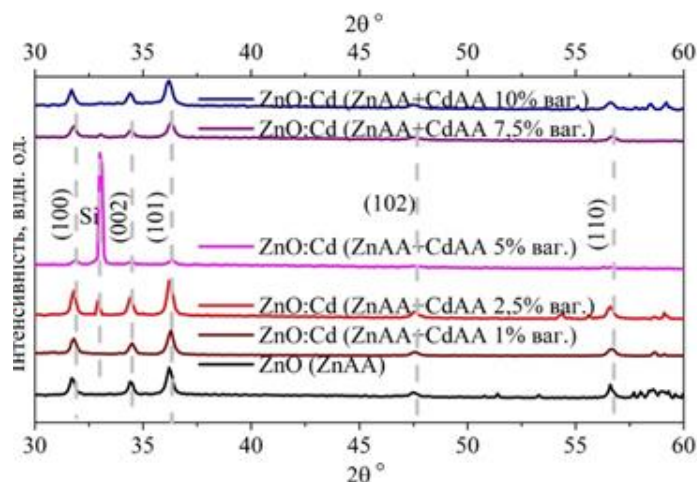


Рисунок 1 - Рентгенограми нелегованих та легованих кадмієм наноструктурованих плівок оксиду цинку, осаджених на підкладки кремнію

Досягнення раціонального балансу між вмістом кадмію, стабільністю матриці ZnO та оптичними властивостями є ключовим фактором для створення ефективних матеріалів із затребуваною фотокаталітичною активністю. Розчини метилоранжу (МО) дуже стійкі і не руйнуються під видимими або УФ-променями, за винятком випадків, коли фотодеградація сприяє відповідний фотокаталізатор [5]. Отримані експериментальні результати підтверджують, що тверді розчини ZnCdO демонструють вищу фотокаталітичну активність порівняно з ZnO, і, таким чином, створюють наукове підґрунтя для кращого розуміння фундаментальних механізмів фотодеградації барвників.

Встановлено, що для плівок ZnO-Cd (1÷10% ваг.), отриманих методом MOCVD, оптимальний вміст легуючої домішки кадмію при якому досягається максимум фотокаталітичної ефективності (близько 76 % після 3 год опромінення), становить 1-2,5 % ваг.. Тоді як для зразків з більшим вмістом легуючої домішки Cd в ZnO, показник фотокаталітичної активності не перевищував 66 % після 3 год опромінення. Результати дослідження фотокаталітичної активності підтвердили, що легування кадмієм ZnO приводить до покращення його фотокаталітичної активності. Для порівняння, ефективність фотодеградації барвника МО нелегованими плівками ZnO, отриманих також методом MOCVD, складала лише 28 %. Показано, що інкорпорація кадмію в ґратку оксиду цинку відбувається різною мірою, що впливає як на оптичні властивості так і фотокаталітичну ефективність матеріалу.

1. Rehman S., Ullah R., Butt A. M., Gohar N. D. Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active // J. Hazard Mater. – 2009. – **170**. – P. 560-569.
2. Bharat T.C., Shubhama C., Mondal S., Gupta H.S., Singh P.K., Dasaet A.K. Synthesis of doped zinc oxide nanoparticles: A Review // Materials Today: Proceedings. – 2019. – **11**. – P. 767-775.
3. Martínez-Vargas B. L., Durón-Torres S. M., Bahena D., Rodríguez-López J. L., Peralta-Hernández J. M., Picos A. One-pot synthesis of ZnO–Ag and ZnO–Co nanohybrid materials for photocatalytic applications // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2019. – **135**. – P. 109-120.
4. Khayyat S. A., Abaker M., Umar A., Alkattan M. O., Alharbi N. D., Baskoutas S. Synthesis and characterizations of Cd-doped ZnO multipods for environmental remediation application // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2012. – **12**, N 11. – P. 8453-8458.
5. Yang G., Xiao T., Sloan J., Li G., Yan Z. Low-temperature synthesis of visible-light active fluorine/sulfur co-doped mesoporous TiO₂ microspheres // Chemistry. – 2011. – **17**, N 4. – P. 1096-1100.

Зонна структура та оптичні властивості кристалів Ag_3AsS_3 М.Я. Рудиш^{1,2,3}, Г.Л. Мирончук¹, С.М.Понедельник¹¹ Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр.Волі 13, Луцьк, 43025, Україна, myronchuk.halyna@vni.edu.ua² Гуманітарно-природничий університет імені Яна Длугоша в Ченстохові, Армії Крайової 13/15, 42-201 Ченстохова, Польща³ Львівський національний університет імені Івана Франка, Драгоманова 19, Львів 79000, Україна

Завдяки фізичним властивостям та можливому технічному використанню кристали Ag_3AsS_3 привертають велику увагу [1–5]. Вони активно досліджуються як перспективні матеріали для електроніки, оскільки це п'єзоелектрики, піроелектрики, а також термо- та фоточутливі напівпровідники. Для кристалів Ag_3AsS_3 характерний дірковий механізм темної провідності і високий питомий опір [6–9]. У цій роботі обрахунки проведено використовуючи програму CambridgeSerialTotalEnergyPackage (CASTEP) [10], яка побудована на основі теорії функціонала густини (DFT) [11]. У програмі реалізований псевдо потенціальний метод з базисом у вигляді плоских хвиль. Усі електрони атомів розбивались на дві групи — валентні електрони (ті, що взаємодіють з іншими визначають основні властивості) і остовні (інертні). $\text{Ag } 4d^{10} 5s^1$, $\text{S } 3s^2 3p^4$, $\text{As } 4s^2 4p^3$ електронні конфігурації були використані як валентні електрони. Енергія відсікання плоских хвиль була вибрана рівною 350eV. Інтегрування проводилось по k -сітці в $3 \times 3 \times 3$ вибраною за схемою Монхроста-Пака. Рівняння Кона-Шема розв'язувалось самоузгоджено. Процедура самоузгодження проводилась доти, коли різниця енергії системи на послідовних кроках досягне збіжності до значення 24×10^{-7} eV.

Розрахунок електронної структури, яка визначає властивості матеріалу проведено використовуючи GGA метод. Зонна діаграма $E(k)$ побудована вздовж напрямків, що з'єднують спеціальні точки першої зони Бріллюена ($\Gamma \rightarrow A \rightarrow H \rightarrow K \rightarrow \Gamma \rightarrow M \rightarrow L \rightarrow H$). Вершина валентної зони розташована у центрі зони Брілюена (точка $\Gamma(0; 0; 0)$) а дно зони провідності знаходиться у точці $M(0; 1/2; 0)$. Дно зони провідності та вершина валентної зони утворені двома широкими смугами (0 — 6 eV та 1,2 — 8 eV). Нижчі рівні валентної зони утворені вузькими смугами поблизу – 10, –13 та –14,5 eV. Для детального вивчення походження енергетичних рівнів, нами розраховано повну та парціальну густини станів $N(E)$ для внесків окремих атомів (рис.3 (б)). З рисунка видно, що вершина валентної зони утворена $3p$ станами сірки. Вони разом з $4p$ станами As утворюють широку смугу від 0 до –6 eV.

З результатів обрахунку зонної структури можуть бути отримані відомості про оптичні властивості матеріалу. Відомо, що оптичні властивості матеріалу визначаються його діелектричною функцією ϵ , яка залежить від частоти $\epsilon(\omega)$ (енергії). Ця функція є комплексною, і складається з дійсної $\epsilon_1(\omega)$ і уявної $\epsilon_2(\omega)$ її частин. Зі спектра уявної діелектричної функції можна отримати її дійсну частину $\epsilon_1(\omega)$. Для цього використовують добре відоме співвідношення Камерса-Кроніга. Зі спектральної залежності дійсної та уявної частин діелектричної функції можуть бути отримані інші оптичні властивості такі як показник заломлення $n(\omega)$ коефіцієнт екстинкції $k(\omega)$, котрі пов'язані між собою наступним чином $N = n + ik$. У роботі проведено розрахунок зонної структури у точках високої симетрії першої зони Бріллюена і вздовж ліній що їх з'єднують за допомогою програми CASTEP в якій реалізований псевдо потенціальний метод з базисом у вигляді плоских хвиль. Розраховані значення параметрів ґратки з використанням GGA функціоналів добре узгоджуються з експериментальними даними. Згідно зонної діаграми, побудованої використовуючи GGA метод для кристала Ag_3AsS_3 , заборонена

зона є непряморого типу. Розраховане нами значення ширини забороненої зони становить $E_g = 1,22$ еВ. Експериментальне значення ширини забороненої зони оціненої методом Тауца становить $E_g^{ind} = 2,01$ еВ, $E_g^{dir} = 2,17$ еВ.

- 1 V.V. Zalamai, A.V. Tiron, I.G. Stamov, S.I. Beril, Wavelength modulation optical spectra of Ag₃AsS₃ crystals in the energy gap, *Optical Materials*, 129, 112560 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112560>
- 2 H. Lin, W.B. Wei, H. Chen, X.T. Wu, Q.L. Zhu. Rational design of infrared nonlinear optical chalcogenides by chemical substitution. *Coord. Chem. Rev.* 406, 213150 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213150>
- 3 Kui Wu, Shilie Pan. A review on structure-performance relationship toward the optimal design of infrared nonlinear optical materials with balanced performances. *Coord. Chem. Rev.* 377, 191–208 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.09.002>
- 4 Fei Liang, Lei Kang, Zheshuai Lin, and Yicheng Wu. Mid-Infrared Nonlinear Optical Materials Based on Metal Chalcogenides: Structure–Property Relationship *Cryst. Growth Des.* 17(4), 2254–2289 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00214>
- 5 A. Abudurusuli, J. Li, S. Pan. A review on the recently developed promising infrared nonlinear optical materials. *Dalt. Trans.* 50, 3155–3160 (2021); <https://doi.org/10.1039/D1DT00054C>
- 6 V.Kavaliukè, T.Šalkus, A.Kežionis, M.M.Pop, I.P.Studeniyak Ag₃AsS₃-As₂S₃ composite: Detailed impedance spectroscopy study. *Solid State Ionics.* 383, 115971 (2022) <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115971>
- 7 V. S. Bilanych, R. Yu. Buchuk, K. V. Skubenyh, I. I. Makauz, I. P. Studeniak. *Fizyka i khimiiia tverdoho tila.* 13 (3), 625-630. (2012) Rezhym dostupu: http://nbuv.gov.ua/UJRN/PhKhTT_2012_13_3_12. (In Ukrainian)
- 8 V. A. Bordovsky, N. Yu. Gunia, R. A. Castro. High-frequency dielectric study of proustite crystals Ag₃AsS₃. *Journal of Physics: Conference Series* 572(2014), 012019. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/572/1/012019>
- 9 O. V. Smitiukh, O. V. Marchuk, Y. M. Kogut, V. O. Yukhymchuk, N. V. Mazur, G. L. Myronchuk, S. M. Ponedelnyk, O. I. Cherniushok, T. O. Parashchuk, O. Y. Khyzhun, K. T. Wojciechowski, A. O. Fedorchuk. Effect of rare-earth doping on the structural and optical properties of the Ag₃AsS₃ crystals. *Optical and Quantum Electronics* 54:4, 224 (2022); DOI: 10.1007/s11082-022-03542-w
- 10 S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP. *Z. Kristallogr.* 220, 567–570 (2005); <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>
- 11 P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136, B864–B871 (1964); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.

Transformation of the electronic structure of the AgAlS_2 crystal during the high pressures phase transition

M.Ya. Rudysh^{1,2,3,4}, M. Piasecki³, A.O. Fedorchuk⁵, G.L. Myronchuk²

¹ Ivan Franko National University of Lviv, 8, Kyrylo and Mefodii Str., Lviv 79000, Ukraine

E-mail: rudysh.myron@gmail.com

² Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli Ave., Lutsk 43025, Ukraine

³ Jan Dlugosz University in Częstochowa, 13/15 Armii Krajowej Al., Częstochowa 42-200, Poland

⁴ Lviv Polytechnic National University, 12 Bandera Str., Lviv 79000, Ukraine

⁵ Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, 50 Pekarska Str., Lviv 79000, Ukraine

Ternary semiconductor materials have a variety of structures and physical properties. They have a band gap that is optimal for use in various electronic devices. This determines their attractiveness as an object of research for scientists. Crystals belonging to group I-III-VI₂ (I = Cu, Ag, III = Al, Ga, In, VI = S, Se, and Te) under normal conditions have a chalcopyrite structure. The absence of a center of symmetry makes possible nonlinear optical, piezoelectric effect, etc. In addition, these materials are attractive from the point of view of their use as an absorbing layer in photovoltaic cells. A high absorption coefficient and a band gap close to the optimum allow using these materials for thin-film solar cells with an efficiency of more than 24%.

Studying of the structural and properties change during phase transitions is important for understanding the processes and finding out the areas of application of the material. In the work, the transformation of the electronic spectrum of the AgAlS_2 crystal during the phase transition at high pressures was investigated. The AgAlS_2 crystal is a typical representative of the I-III-VI₂ group, which crystallizes with a lattice of the chalcopyrite type. The crystal has a direct band gap of 3.15 eV. It is known that the crystal has a phase transition at a hydrostatic pressure. Under normal conditions, the crystal belongs to the tetragonal structure of chalcopyrite with lattice parameters $a = 5.695 \text{ \AA}$, $c = 10.260 \text{ \AA}$, $V = 332.80 \text{ \AA}^3$. At high pressures, the crystal transitions to trigonal symmetry $P3m1$ (space group no. 156) with lattice parameters $a = 3.5 \text{ \AA}$, $b = 3.5 \text{ \AA}$, $c = 6.84 \text{ \AA}$, $V = 72.564 \text{ \AA}^3$.

The research was carried out using the density functional theory method from first principles. The generalized gradient approximation was used as the exchange-correlation functional. Before the calculations, geometrical optimization of the crystal structure was carried out within the Broyden-Flatcher-Goldfarb-Shanno algorithm. The initial data for the calculations were the experimental results of the study of the structure taken from the literature. The band-energy structures of the crystals were built at points of high symmetry of the Brillouin zone and along the lines connecting them.

The band-energy structures of the AgAlS_2 crystal in two crystalline phases were obtained in the work. It was found that the crystal under normal conditions has a direct band gap. The top of the valence band and the bottom of the conduction band are in the center of the Brillouin zone. The value of the calculated band gap is 2.01 eV. It was found that the application of high pressures leads to a change in the type of forbidden zone of direct-band towers to indirect-band. In a crystal with trigonal symmetry, the top of the valence band is located on the segment $\Gamma - M$ near the point Γ . The bottom of the conduction band is located in the center of the Brillouin zone, which indicates the indirect type of band. It is also worth noting that a local minimum is located on the segment $M - L$, which is 0.13 eV higher than the position of the level at point Γ . The calculated smallest band gap is $E_g = 1.67 \text{ eV}$. Based on the calculated total and partial densities of electronic states, the origin of the energy levels for both crystals was clarified, and their analysis and comparison was also carried out.

Оптичні властивості кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ легованих Nd, Dy, Er, Lu

Г. О. Мельничук¹, Г. Л. Мирончук¹

¹ Волинський національний університет ім. Лесі Українки, пр. Волі, 13, Луцьк, Волинська область, Україна, 43025

Проблема отримання матеріалів з низькою симетрією структури з низьким коефіцієнтом поглинання світла в широкому спектральному діапазоні електромагнітного випромінювання є актуальною в сучасній оптоелектроніці та нелінійній оптиці. Було проведено низку досліджень для вивчення впливу катіонного та аніонного заміщення в структурі $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ на оптичні, фотоелектричні та нелінійно-оптичні властивості [1-3]. Важливо вивчити вплив домішок рідкоземельних металів на оптичні властивості, оскільки, можливо, вони можуть локалізуватися в положеннях Ag і модифікувати оптичні спектри. У цій роботі досліджено вплив домішок сплаву R (R - Nd, Dy, Er і Lu) на оптичні властивості $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$. Характерним для цієї структури є статичний розподіл катіонів Ag, Nd/Dy/Er/Lu уздовж вузлів кристалічної решітки та наявність нестехіометричних вакансій атомів Ag у сполуці $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8 - \text{Ag} (V_{\text{Ag}})$. Адже, міжатомні відстані R-S знаходяться між 2,7 - 2,9 Å, вони можуть займати кристалографічне положення атомів Ag 16b і утворювати тверді розчини $\text{Ag}_{1-3x}\text{R}_x\text{GaGe}_3\text{Se}_8$ в результаті ізоелектронного гетероатомного заміщення.

Одним з найважливіших параметрів напівпровідників, від якого залежать їх оптичні властивості, є ширина забороненої зони. Для оцінки ширини забороненої зони було проведено дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області краю власної смуги поглинання.

Виходячи з експериментальних результатів E_U визначена як $E_U = \Delta(h\nu) / \Delta(\ln \alpha)$ становить 95, 91, 98, 87 meV для $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Nd}$; $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$; $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Er}$; $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Lu}$ відповідно. Потрібно відзначити, що при вимірюванні спектрів поглинання ми не отримали значення $\alpha > 1000 \text{ cm}^{-1}$. Так, як використати метод Тауца для розрахунку E_g не вдалось використати. Приблизне значення ширини забороненої зони розраховувалось використовуючи правило Урбаха за співвідношенням $E_g = E_0 + E_U \ln(1000/\alpha_0)$. Оцінка ширини забороненої зони при $a = 200 \text{ cm}^{-1}$ дала отримати наступні результати: 2,21 eV, 2,23 eV, 2,25 eV, 2,26 eV для $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Nd}$, $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Dy}$, $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Er}$, $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8:\text{Lu}$ відповідно.

Ми вважаємо, що зменшення ширини забороненої зони наших сполук пов'язано з знаком різниць іонних радіусів компонент сполуки та заміщуючого іона ($\text{Nd}^{+3}(0.099 \text{ nm}) \rightarrow \text{Ag}^+(0.113 \text{ nm})$; $\text{Dy}^{+3}(0.088 \text{ nm}) \rightarrow \text{Ag}^+(0.113 \text{ nm})$; $\text{Er}^{+3}(0.085 \text{ nm}) \rightarrow \text{Ag}^+(0.113 \text{ nm})$; $\text{Lu}^{+3}(0.080 \text{ nm}) \rightarrow \text{Ag}^+(0.113 \text{ nm})$). Також, на зміну ширини забороненої зони може впливати точкові дефекти вакансійного та міжвузлового типів.

1. Krymus A.S., Myronchuk G.L., Parasyuk O.V., Lakshminarayana G., Fedorchuk A.O., El-Naggar A., Albassam A. and Kityk I.V. Photoconductivity and nonlinear optical features of novel $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ crystals. Mater. Res. Bull. 2017. Vol. 85. P. 74-79.
2. Kityk I.V., Myronchuk G.L., Parasyuk O.V., Krymus A.S., Rakus P., El-Naggar A.M., Albassam A.A., Lakshminarayana G., Fedorchuk A.O. Specific features of photoconductivity and photoinduced piezoelectricity in $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ doped crystals. Optical Materials. 2017. Vol.63. P. 197-206.
3. V. Badikov, K. Mitin, F. Noack, V. Panyutin, V. Petrov, A. Seryogin, G. Shevyrdyaeva. Orthorhombic nonlinear crystals of $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ for the mid-infrared spectral range. Opt. Mater. 2009. 590–597.

Синтез наночастинок CdS

Ю. О. Хмарук¹, Г. Л. Мирончук¹, О. М. Янчук¹¹ Волинський національний університет ім. Лесі Українки, пр. Волі, 13, Луцьк, Волинська область, Україна, 43025E-mail: HmarukUra@gmail.com

Використання напівпровідникових нанокристалів CdS досить різноманітне. Дані матеріали демонструють хороші фотомеханічні характеристики завдяки добрій фототермічній стабільності [1] у поєднанні з високою фонною ангармонічністю [2-3]. Однак існує проблема отримання дисперсних зразків малого розміру.

Відомо, що у процесі синтезу нанорозмірних частинок широко використовуються водорозчинні полімери або інші поверхнево-активні речовини (полівініловий спирт, поліетиленоксид, полівінілпірролідон, желатин, пометакрилову кислоту тощо), які впливають на структуру, розміри й оптичні властивості наночастинок [4].

В нашій роботі синтез кадмій сульфідів проводиться шляхом електролізу водного розчину натрій хлориду (58,44 г/л або 1,0 М) і тіокарбаміду (15,22 г/л або 0,20 М) у присутності полівінілового спирту (ПВС, 10 г/л) (зразки серії А) або Atlas G3300 (1,0 г/л) (зразки серії D) з розчинним кадмієвим анодом за 363,2 К та різної густини струму. AtlasG3300 – торгова марка аніонної поверхнево-активної речовини, яка є сумішшю 2-додецилбензенсульфонової кислоти і 2-пропанаміну у співвідношенні 1:1. Вона має хімічну формулу (C₂₁H₃₈NO₃S) із молярною масою 384,596. Електроліз тривав 20 хвилин у всіх експериментах. Деякі основні параметри синтезу представлені в таблицях 1 та 2.

Таблиця 1

Умови електрохімічного синтезу досліджуваного кадмій сульфідів у присутності полівінілового спирту

Зразок	A01	A02	A03	A04
Сила струму, А	2,5	2,0	1,5	1,0
Густина струму, А/см ²	0,5	0,4	0,3	0,2
Напруга, В	7,9	7,4	5,2	4,0

Таблиця 2

Умови електрохімічного синтезу досліджуваного кадмій сульфідів у присутності AtlasG3300

Зразок	D03	D05	D07	D09	D11
Сила струму, А	0,56	0,93	1,4	1,8	2,2
Густина струму, А/см ²	0,112	0,186	0,2	0,36	0,44
Напруга, В	2,2	3,8	5,7	6,4	8,2

Хлорид натрію, тіокарбамід і ПВС/Atlas G3300 зважували та переносили в мірну колбу і розчиняли у гарячій дистильованій воді. Вміст колби доводили до мітки за температури експерименту (90 °С) в термостаті. Отриманий розчин переносили в електролізер, а циліндричні кадмієвий і сталевий електроди були занурені в розчин та підключені до джерела живлення. Електролізер із зануреними електродами та контактним і звичайним термометром поміщали в термостат. Після нагрівання до потрібної температури одночасно вмикали джерело живлення та секундомір. Після розчинення анода відразу почали утворюватися і осідати на дно стакана помаранчеві частинки. Коли час синтезу було вичерпано, електролізер розмонтовували, а стакан з утвореною суспензією виймали з термостата і залишали охолоджуватися до температури навколишнього середовища.

Після охолодження вміст стакана, в якому відбувся електроліз, виливали у більший стакан з дистильованою водою і залишали до повного осідання порошку. Отриману суспензію

залишали до наступного дня. Порошкоподібний осад продукту електролізу промивали біля 15 разів. Після цього осад переносили в чашку Петрі і залишали її на добу в сушильній шафі за 50 °С. Кадмієві електроди промивали дистильованою водою після їх сушіння на повітрі та зважували. [5].

Синтезовані помаранчеві порошки досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії та рентгенівської порошкової дифракції (дифрактометр DRON-4-13, Cu-K α випромінювання). Рентгенограми усіх зразків представлені на рис. 1 та 2. Дифракційна картина всіх зразків містить відбиття, що відповідають теоретичним діаграмам для просторової групи R $\bar{3}m$ (позначена синьою лінією) і F43m кадмій сульфідом (помаранчева лінія). Таким чином, одержаний порошкоподібний продукт є чистим кадмій сульфідом зі змішаною гексагональною та кубічною структурою типу вюрциту та сфалериту відповідно.

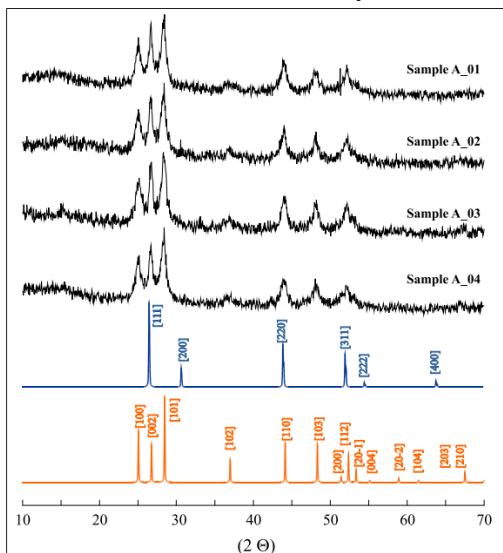


Рис. 1. Експериментальні та теоретичні порошкограми зразків кадмій хлориду, синтезованих за однакової температури (90°C), часу електролізу (20 хв), концентрації NaCl (1,0 моль/л), концентрації тіокарбаміду (0,2 моль/л), вмісту ПВС (10 г/л), але різної густини струму (А/см²): а) А01 – 0,5; А02 – 0,4; зразок А03 – 0,3; А04 – 0,2.

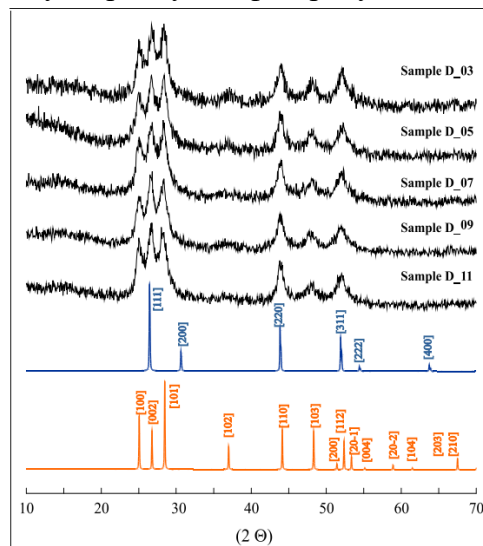


Рис. 2. Експериментальні та теоретичні порошкограми зразків сульфід кадмію, синтезованих за однакової температури (90°C), часу електролізу (20 хв), концентрації NaCl (1,0 М), концентрації тіокарбаміду (0,2 М), вмісту Atlas G3300 (1,0 г/л), але різної густини струму (А/см²): D03 – 0,112; D05 – 0,186; D07 – 0,280; D09 – 0,360; D11 – 0,440.

1. Ozga K., Yanchuk O.M., Tsurkova L.V., Marchuk O.V., Urubkov I.V., Romanyuk Y.E., Fedorchuk O., Lakshminarayana G. and Kityk I.V. Operation by optoelectronic features of cadmium sulphide nanocrystallites embedded into the photopolymer polyvinyl alcohol matrices. Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 446. p. 209-214.
2. Parasyuk O.V., Babizhetskyy V.S., Khyzhun O.Y., Levytsky V.O., Kityk I.V., Myronchuk G.L., Tsisar O.V., Piskach L.V., Jedryka J., Maciag A. and Piasecki M. Novel quaternary TlGaSn₂Se₆ single crystal as promising material for laser operated infrared nonlinear optical modulators. Crystals. 2017. Vol.7. P. 341-357.
3. Krymus A.S., Myronchuk G.L., Parasyuk O.V., Lakshminarayana G., Fedorchuk A.O., El-Naggar A., Albassam A. and Kityk I.V. Photoconductivity and nonlinear optical features of novel Ag_xGa_xGe_{1-x}Se₂ crystals. Mater. Res. Bull. 2017. Vol. 85. P. 74-79.
4. Ozga K., Yanchuk O.M., Tsurkova L.V., Marchuk O.V., Urubkov I.V., Romanyuk Y.E., Fedorchuk O., Lakshminarayana G., Kityk I.V. Operation by optoelectronic features of cadmium sulphide nanocrystallites embedded into the photopolymer polyvinyl alcohol matrices. Applied Surface Science. 2018. Vol. 446. P. 209-214.
5. Патент 93471U Україна, МПК (2014.01) С 01G 11/00, Спосіб отримання нанопорошків кадмій сульфідом електролізом водного розчину індиферентного електроліту, заявник та патентний власник Східноєвропейський нац. ун-т імені Лесі Українки. - № u201313037; Заявл. 11.11.2013; опубл. 10.10.2014. Бюл. № 9. - 3 с.

Електронні властивості α -модифікації аргіродиту Ag_8GeS_6

I.В. Семків¹, Н.Ю. Кашуба¹

¹ Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, Львів 79013, Україна

E-mail: ihor.v.semiv@lpnu.ua

Аргентум вмісні аргіродити кристалізуються в тетраедрично щільно упакованих структурах та є перспективними матеріалами для термоелектрики, електроніки, сонячних елементів. Слід зазначити, що сполука Ag_8GeS_6 кристалізується у двох різних модифікаціях, а саме α' та γ . α' модифікація Ag_8GeS_6 належить до орторомбічної структури (просторова група $Pmn2_1$) з параметрами кристалічної ґратки $a = 15.14 \text{ \AA}$, $b = 7.47 \text{ \AA}$, $c = 10.58 \text{ \AA}$. Дана робота присвячена дослідженню фундаментальних властивостей α' - Ag_8GeS_6 при температурах, що нижчі від темпеартури фазового переходу.

Електронна зонна енергетична структура, густина електронних станів кристала α' - Ag_8GeS_6 , розраховані за допомогою теорії функціоналу густини (DFT) з використанням узагальненої градієнтної апроксимації (GGA) та параметризація Пердью–Берка–Ернзергофа (PBE). Для іонних потенціалів використовували ультратрам’які псевдопотенціали Вандербільта. З аналізу теоретичних розрахунків зонного енергетичного спектру бачимо, що найменша заборонена зона локалізована в центрі зони Бріллюена (точка Γ). Отриманий результат вказує, що кристал є прямозонним напівпровідником.

Дослідження парціальних внесків окремих рівнів різних атомів у загальну густина станів та парціальних внесків окремих енергетичних зон в електронну густина дає можливість зрозуміти природу утворення валентної зони та зони провідності для α' -фази кристала Ag_8GeS_6 .

Досліджені енергетичні зони, що спостерігаються в діапазоні від -14 до -12 eV, утворюються з s -електронних станів сульфуру (S). Наступні енергетичні смуги, які розташовані в діапазоні від -9 до -7 eV, формуються, в основному, від вкладу s -електронних станів германію (Ge). Найвища і найширша частина валентної зони фактично формується усіма елементами, проте найюільший внесок у загальну густина станів роблять d -електронні стани аргентуму (Ag) та, в дещо меншій мірі, p -електронними станами аргентуму (Ag) та сульфуру (S). В свою чергу, основний вклад у формування зони провідності роблять s - і p -електронні стани аргентуму (Ag).

Як бачимо з отриманих результатів, основний внесок у формування зонних енергетичних рівнів роблять атоми аргентуму (Ag) та сульфуру (S), що і можна було очікувати у зв'язку з найвищим відносним вмістом цих атомів в досліджуваній сполуці α' - Ag_8GeS_6 . Аналогічним чином, менший вміст германію (Ge) у формульній одиниці аргіродиту α' - Ag_8GeS_6 зумовлює, відповідно і найменший парціальний внесок його енергетичних станів в електронну густина аргіродиту.

Виходячи з отриманих результатів, прямозонний перехід, що локалізований у точці Γ зони Бріллюена імовірно може бути утворений зв'язками Ag–S. Для зонної структури аргіродиту α' - Ag_8GeS_6 характерна відносно висока гібридизація електронних станів в областях енергій, близьких до забороненої зони, що спостерігається в подібних часткових максимумах густини електронних станів в області верхньої частини валентної зони та нижньої частини зони провідності. Тому, електрони зв'язку найбільш численних атомів аргентуму (Ag) та сульфуру (S) утворюють переважно електронні стани, які можуть бути причиною електронної провідності напівпровідника α' - Ag_8GeS_6 .

Прототипи OLED-пристроїв на основі похідних DCM

В.С.Васільєв¹, Б.І. Турко¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, Львів 79005, Україна
E-mail: Vladyslav.Vasilyev@lnu.edu.ua

До беззаперечних переваг органічних матеріалів, за звичай, зараховують дешевизну, пластичність, високу ефективність й варіативність методів синтезу. Одними з найбільш широко досліджуваних органічних сполук є три-(8-гідроксихінолін)алюмінію (Alq_3), диціанометилєнпіран (DCM) та його похідні. Цікавість до цих структур обумовлена надзвичайно широким спектром їхнього практичного застосування – вони використовуються як компоненти активних середовищ лазерів, органічних світловипромінюючих діодів (OLED), сенсорів (вибухових речовин, зокрема), логічних вентилів, сенсibilізованих барвниками сонячних елементів тощо.

Диціанометилєнпіран – широковідомий червоний барвник і одна з перших сполук відкритих працівниками фірми Kodak в процесі виготовлення OLED і органічних лазерів. Так як сама сполука DCM має дуже низьку інтенсивність свічення внаслідок значної міжмолекулярної взаємодії, яка гасить люмінесценцію, то використовують систему «гість–господар», наприклад таку як Alq_3 :DCM [1]. Відстань між LUMO і HOMO рівнями в Alq_3 є більшою аніж в DCM. Тому в сполуці Alq_3 :DCM збудження безвипромінювально передається від молекули Alq_3 молекулі DCM і тоді вже відбувається випромінювальний перехід. Для високого світловиходу вибирають додавання до Alq_3 5–10 ваг. % DCM. Більші за 10 % концентрації призводять до концентраційного гасіння. Також існує концентраційна залежність місцеположення максимуму смуги випромінювання в Alq_3 :DCM. Так як молекула Alq_3 є полярною молекулою як і DCM, то у композиті виникає диполь-дипольна взаємодія та присутнє явище сольватохромізму. Для запобігання утворенню агрегатів та зменшення міжмолекулярної взаємодії на основі органічної сполуки DCM, практично відразу після її відкриття, розпочалися роботи зі синтезу нових сполук з більш дендритною (деревоподібною) структурою молекул [1].

Органічні плівки DCM-5, Alq_3 і Alq_3 :DCM-5 (10 ваг. %), DCM-18, Alq_3 :DCM-18 товщиною менше 50 нм осаджували термічним вакуумним випаровуванням при тиску 10^{-4} Па на скляні підкладки, оптично прозорі для довжин хвиль світла більших за 300 нм або на скляні підкладки вкриті плівкою ІТО для виготовлення OLED. На рис. 1 представлено хімічну структуру досліджуваних органічних молекул.

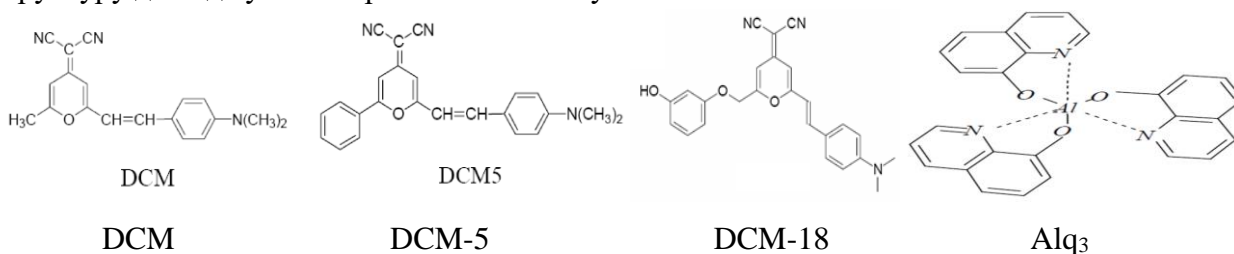


Рис.1 Хімічна структура досліджуваних органічних молекул

У вперше виготовлених прототипах OLED-пристроїв на основі сполук DCM-5 та DCM-18 верхній електрод – катод до плівки Alq_3 було сформовано термічним вакуумним випаровуванням алюмінію у вакуумному універсальному пості ВУП-5М [2]. Круглі алюмінієві контакти діаметром приблизно 2 мм осаджували з використанням маскових технологій. Як фоторезист-ізолятор був використаний рідкий фотопозитивний резист на основі о-нафтохінон-діазиду та новолаку (різновид фенолформальдегідної смоли) «Positive 20» КОНТАКТ CHEMIE.

На рис.2 представлено спектри електролюмінесценції виготовленої гетероструктури з конфігурацією ITO/Alq₃:DCM-5 (10 ваг. %)/Alq₃/Al. Свічення було добре видно неозброєним оком у темряві. Інтенсивність електролюмінесценції зростала зі збільшенням прикладеної напруги. Широка смуга в діапазоні приблизно від 600 нм до 750 нм мала чітке плече, приблизно при 530 нм, з боку високих енергій. Згідно з літературними даними, за звичайних умов, Alq₃ випромінює зелене світло з максимумом приблизно при 530 нм [3].

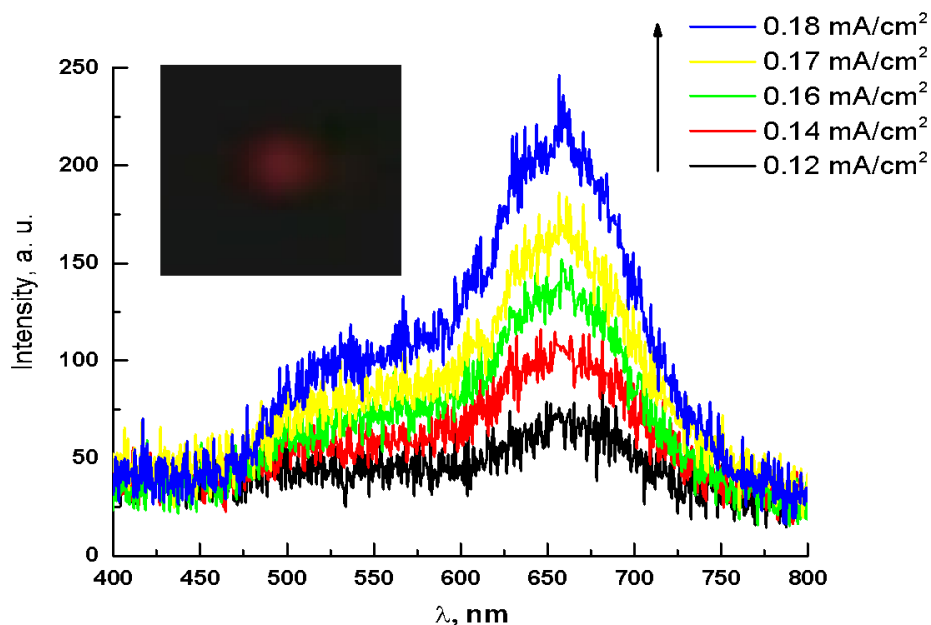


Рис.2 Спектри електролюмінесценції OLED з конфігурацією ITO/Alq₃:DCM-5 (10 ваг. %)/Alq₃/Al, виміряні за кімнатної температури за різних струмів інжекції. Вставка – фотографія свічення

Електролюмінесцентне випромінювання гетероструктури ITO/Alq₃:DCM-5 (10 ваг. %)/Alq₃/Al (для густини струму 0,18 мА/см²) мало колірні координати СІЕ (x; y) (0,43; 0,40). Тобто випромінювалося тепле біле світло з еквівалентною температурою 3050 К.

Спектри електролюмінесценції гетероструктури з конфігурацією ITO/Alq₃:DCM-18 (10 ваг. %)/Alq₃/Al містили одну широку смугу в діапазоні приблизно від 550 нм до 800 нм з максимумом в околі 660–665 нм.

Електролюмінесцентне випромінювання гетероструктури ITO/Alq₃:DCM-18 (10 ваг. %)/Alq₃/Al (для густини струму 0,27 мА/см²) мало колірні координати СІЕ (x; y) (0,56; 0,32). Тобто випромінювалося гаряче червоно-оранжеве світло з еквівалентною температурою 2260 К.

Результати досліджень використовуватимуться для оптимізації та конструювання високоефективних органічних світлодіодів.

1. C. Tang, S. VanSlyke Electroluminescence of doped organic thin films // Journal of Applied Physics.–1989.–**65**.–P. 3610–3616.
2. Mori T., Obata K., Mizutani T. Electroluminescence of Organic Light Emitting Diodes with Alternately Deposited Dye-Doped Aluminium Quinoline and Diamine Derivative // J. Phys. D: Appl. Phys.–1999.–**32**.–P. 1198–1203.
3. Kaur A., Cazeca M. J., Sengupta S. K. [et al.] Voltage Tunable Multicolor Light Emitting Diodes Based on a Dye-Doped Polythiophene Derivative // Synthetic Metals.–2002.–**126**.–P. 283–288.

The effect of excess silicon in non-stoichiometric SiO_x and nanocomposite $\text{SiO}_2(\text{Si})$ films on the features of electron transport

Muryi Ya. Yu.¹, Bratus O.L.², and Evtukh A.A.^{1,2}

1. Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of High Technologies, 2 Glushkova avenue, Kiev, Ukraine .

E-mail: muryi@ukr.net

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

The electric properties of silicon-based structures have attracted significant interest in the creating of electronics, optoelectronic devices and sensors [1]. The aim of this work was to investigate the influence of the stoichiometry index $0 < x < 2$ (silicon excess) of silicon oxide (SiO_x) films obtained by ion-plasma sputtering on their electrical properties. This study investigates the electric properties of the initial SiO_x films (unannealed) with stoichiometry index $x=0.24$; 0.7; 1.1; 1.3 and nanocomposite (annealed) $\text{SiO}_2(\text{Si})$ films containing Si nanoclusters in the dielectric SiO_2 matrix, obtained by high-temperature annealing of the initial SiO_x films at the temperature of $T=1100^\circ\text{C}$ in a nitrogen atmosphere for 30 min.

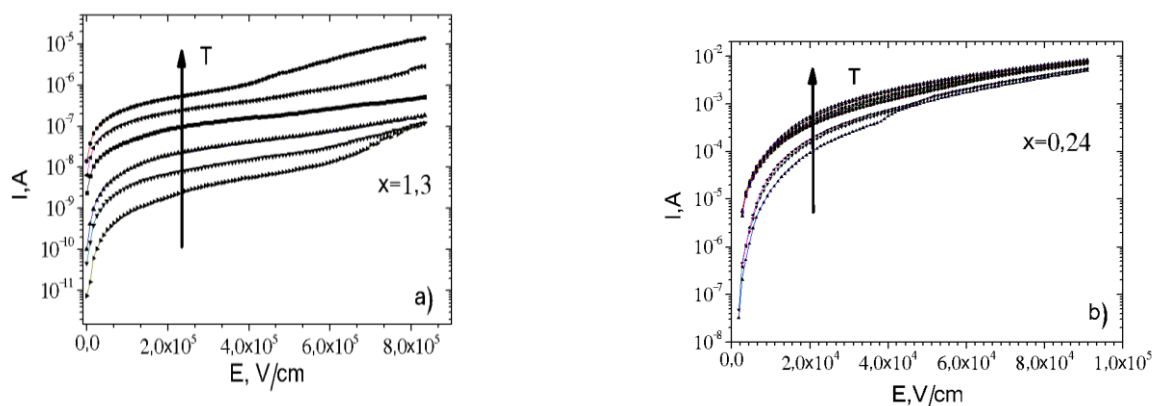


Figure 1. Current-voltage characteristics of nanocomposite $\text{SiO}_2(\text{Si})$ films in the temperature range from 83 K to 350 K: a) $x = 1.3$; b) $x = 0.24$.

Increasing the silicon content in SiO_x films (reducing the stoichiometry index x) leads to the decrease in the temperature dependence of the current due to the change in the magnitude of the energy range of localized states E_t , which participate in conductivity and the concentration of traps N_t involved in current transfer.

To clarify the mechanism of electrical conductivity of these films, the current-voltage dependencies measured at different temperatures in the range $T=83 - 350\text{K}$ were analyzed in various coordinates. The electrical conductivity of these films at low voltages occurs through the mechanism of electron variable range hopping through the traps near the Fermi level (Mott mechanism).

Detailed analysis of electrical conductivity in the temperature range of 78 - 350 K allowed us to determine the electron transport mechanisms depending on the strength of the electric field. It was found that the electron transport mechanism changes depending on the magnitude of the electric field.

1. Evtukh, A., Bratus', O., Gorbanyuk, T., & Ievtukh, V. Electrical characterization of $\text{SiO}_2(\text{Si})$ films as a medium for charge storage // *Physica status solidi c*. -2008. - 5(12), 3663-3666.

Peculiarities of electron transport in oxide nanocomposite films $\text{SiO}_2(\text{Si})\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{Fe})$ with Si and Fe nanocrystals

S.V. Antonin¹, Y. Muryi², O.L. Bratus'¹, A.Yu. Kizjak¹ and A.A. Evtukh¹,

¹ V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, 41 Nauky ave., 03028 Kyiv, Ukraine

E-mail: antoninsv@gmail.com

² Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of High Technologies 60 Volodymyrska Str., Kyiv 01033, Ukraine

Nanocomposite $\text{SiO}_2(\text{Si})\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{Fe})$ films containing Si and Fe nanoinclusions were obtained in two stages. In the first stage, SiO_xFe_y films were obtained on p-type Si substrates ($\rho = 10 \Omega \times \text{cm}$) by Ion Plasma Sputtering (IPS) method at the temperature of 150°C . The process was carried out in the $\text{Ar}:\text{O}_2 = 3.5:1$ gas atmosphere. The combined target was square in shape and contained both Si and Fe parts. The ratio of the sputtering areas of Si and Fe was 3:1. In the second stage, SiO_xFe_y films were annealed in the argon atmosphere at the temperature of 1100°C during 60 min to form nanocomposites. The thicknesses and refractive indices of obtained nanocomposite films were determined by spectral ellipsometry ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$). The thicknesses of initial films after deposition were $\approx 260 \text{ nm}$ but after annealing became $\approx 252 \text{ nm}$, and the refractive index was $n = 2.2$.

High-resolution SEM images demonstrated granular structure of the films and IR spectroscopy confirmed the presence of SiO_2 and Fe_xO_y matrices Fig. 1. The detailed analysis of DC electrical conductivity in the temperature range of $95 - 340 \text{ K}$ Fig. 2 enabled to determine the electron transport mechanisms in dependence on the electric field strength. It was found out that at low electric fields the Mott mechanism of electron transport through the traps near the Fermi level and the Efros-Shklovsky mechanism relying on Coulomb interaction are realized. In the range of intermediate electric fields, the electron transport is caused by electric field enhanced thermal activation of electrons from the traps into the conduction band (Poole-Frenkel mechanism) and the space charge limited current were observed. At highest electric fields the electron transport is described by the Poole-Frenkel mechanism. A number of the characteristics of the electron traps taking part in conductivity (density, energy position) as well as the characteristics of electron transport were determined.

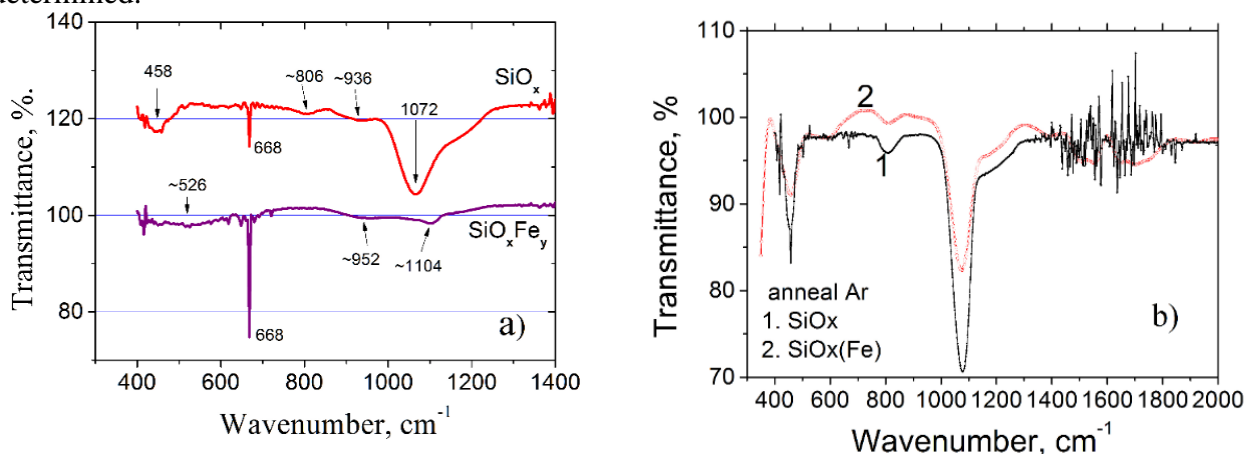


Fig. 1. IR spectra of SiO_x and SiO_xFe_y films after deposition (a) and subsequent temperature annealing (b).

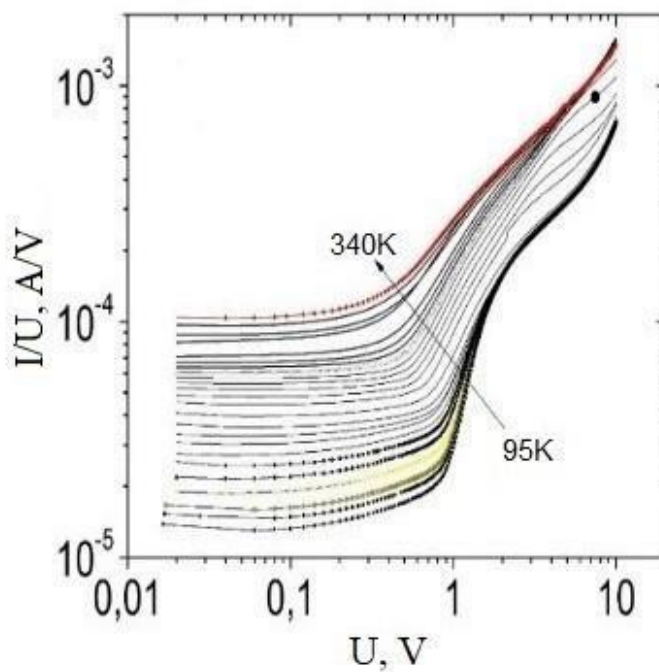


Fig. 2. Current-voltage characteristics of $\text{SiO}_2(\text{Si})\&\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{Fe})$ films measured at temperatures in the range of 95 – 340 K and presented as the functions

1. Kizjak A.Yu., Evtukh A.A., Bratus O.L., Antonin S.V., Ievtukh V.A., Pylypova O.V., Fedotov A.K., Electron transport through composite $\text{SiO}_2(\text{Si})\&\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{Fe})$ thin films containing Si and Fe nanoclusters // Journal of Alloys and Compounds.-2022. -903, 163892. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163892>.

Magnetic, electric and thermoelectric properties of Co/TiO₂ ferromagnetic nanocomposites

O.E. Baibara¹, M.V. Radchenko¹, Y.A. Stelmakh², L.A. Krushinskaya²,
A.I. Ievtushenko¹

¹I.M. Frantsevych Institute for Problems of Material Science, National Academy of Sciences of Ukraine, 3
Krzhizhanovskogo str., Kyiv 03142, Ukraine
E-mail:baibaraoleksii@gmail.com

²E.O. Paton Electric Welding Institute, National Academy of Sciences of Ukraine,
68 Antonowich str., Kyiv 03680, Ukraine

Ferromagnetic nanocomposites (FMNC), consisting of ferromagnetic nanoparticles distributed in a dielectric matrix, occupy a special place in the class of granular materials with a wide range of potential applications. Technological growing conditions of FMNCs allow to control the size and concentration of ferromagnetic single-domain nanoparticles, giving them the interested properties. Granular structure determines the specific properties of FMNCs, in particular, the metal–insulator transition induced by a change in metal content x , so below percolation threshold, the metallic granules in ferromagnetic nanocomposites are separated by dielectric layers, and hopping transport to be predominant.

Ferromagnetic nanocomposites with Co nanoparticles distributed in dielectric amorphous matrix TiO₂ were grown by the EB-PVD method in the form of film with thickness from 1 to 5 μm on Al₂O₃ substrates (polycor). The Co concentration x varied from 20 to 35 at. %.

The study of the chemical composition of FMNC by the method of energy dispersive X-ray spectroscopy confirms that all expected components and their percentages are included in FMNC. Scanning electron microscopy studies have shown that for FMNC Co/TiO₂ with Co concentration 32 at. % nanoparticles have dimensions near 18-25 nm which is slightly more than for previously studied matrices (Al₂O₃, SiO₂) at the same concentration of Co. This can be explained by the features of the material of TiO₂. With increasing of Co content size of the NPs increases.

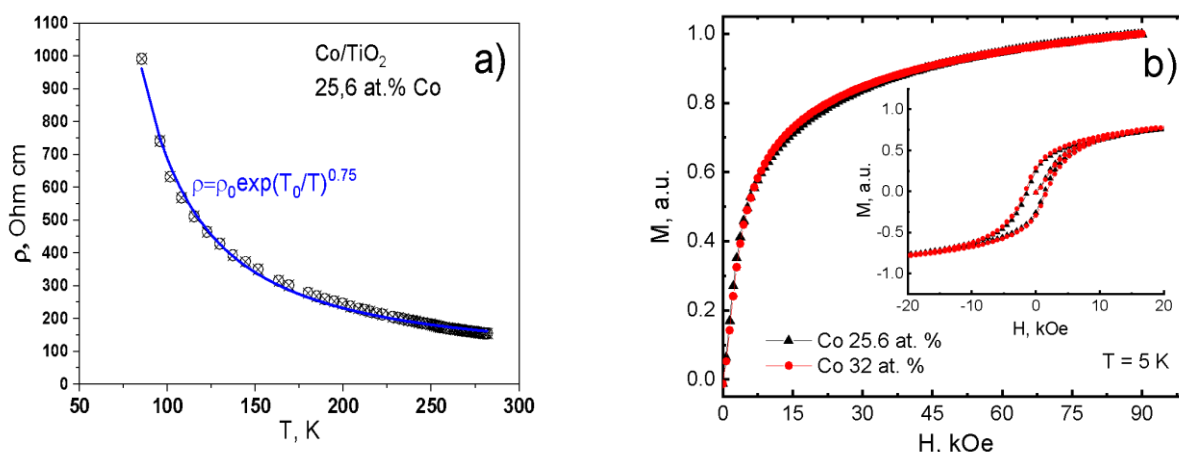


Fig.1. The ρ vs T (a) and M vs H (b) measurements of FMNC Co/TiO₂

The temperature dependences of the resistance for FMNC Co/TiO₂ were investigated in the temperature range of 77 ÷ 290 K (Fig. 1a). In highly disordered materials, electrical conduction occurs by the hopping of electrons between localized sites. Samples of FMNC Co/TiO₂ were fitted by formula $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^n$ where T_0 depends on the nature of the material and n can assume values of 1/2 for Efros-Shklovskii variable range hopping, and 1/4 for Mott variable range hopping. In temperature range 90 ÷ 230 K best fit corresponds to the value of $n \sim 0.75$ and the results are discussed in terms of several different models of hopping conduction.

Thermoelectric properties were investigated in the temperature range of 77 ÷ 290 K and in magnetic fields up to 5 kOe. We observe negative value of thermoelectric power in the whole temperature range, which confirms that the charge carriers are the transferred electrons. Samples with Co concentration below the percolation threshold are characterized by an increasing of thermoelectric power when the magnetic field is turned on. This mechanism of increasing thermoelectric power in a strong magnetic field under the conditions of a variable range hopping of electrons through non-magnetic centers of localization we explained earlier for FMNC Co/Al₂O₃ [1,2] and it based on the effect of reducing the scattering of electrons by magnetic centers due to the parallel direction of the magnetic moments of electrons and these centers when the magnetic field is turned on.

Magnetic properties were investigated in the temperature range of 5 ÷ 290 K and in magnetic fields up to 9 T (Fig.1b). Magnetic behavior of the samples with a concentration of Co below the percolation threshold for FMNC Co/TiO₂ is typical for a superparamagnetic system with blocking magnetic moments of NPs with decreasing temperature. Non-zero coercivity observed at room temperature and temperature dependences of the ZFC-FC curves (obtained after cooling from nonequilibrium thermal state), indicates that FMNC consists of much larger particles. The temperature dependent magnetic susceptibility of the sample with 32 at.% Co could be well fitted using the Curie–Weiss Law: $\chi = \chi_d + C/(T-\theta)$, where χ_d represents the diamagnetic component from Al₂O₃ substrate, C is the Curie constant, and θ is the Weiss temperature. Obtained from fit negative values of $\theta = -9,8$ K indicates about antiferromagnetic order in FMNC Co/TiO₂ which can be related with complex structure of the Co nanoparticles shell. An antiferromagnet CoO is formed at the interface of Co nanoparticles in oxygen-containing matrices.

The Law of Approach to Saturation (LAS) method allows effectively determine the internal magnetic properties of a material, namely anisotropic fields, anisotropy constants and saturation, which are useful for the manufacture or modification of magnetic materials. For FMNC Co/TiO₂, the dependences of M(H) in the high-field region ($H > 2T$) were investigated by the LAS method and the values of K_{eff} of Co nanoparticles were determined. The obtained values of K_{eff} make it possible to estimate the size of Co NPs in ferromagnetic nanocomposites.

1. G.V. Lashkarev, M.V. Radchenko, M.E. Bugaiova, O.E. Baibara, V. Knoff, T. Story, Y.A. Stelmakh, L.A. Krushinskaya, M. Foltyn, A.I. Dmitriev Giant Thermoelectric Power in Co/Al₂O₃ Ferromagnetic Nanocomposites Below Percolation Threshold // Phys. Stat. Sol. (b). – 2017. - **254**. - P.1700153.
2. Lashkarev, M. V. Radchenko, O. E. Baibara, M. E. Bugaiova, L.I. Petrosian, Y. Dumond, T. Story, W. Knoff, N. Nedelko, A. Ślawska-Waniewska, M. Foltyn, Y. A. Stelmakh, and L. A. Krushynskaya Nontrivial phenomena in magnetic nanocomposites Co/Al₂O₃ and Co/SiO₂ // Low Temp. Phys. – 2019. – **45**. – P. 228-231.

Електричні характеристики варисторів на основі оксиду олова з домішкою PbO, які виготовлені при різних температурах випалу

О.В. Гапонов

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна
E-mail: alexei_gaponov@ukr.net*

Для захисту електроніки від перенапруги часто використовуються варистори з сильно нелінійною вольт-амперною характеристикою (ВАХ). Останніми роками для створення варисторів розробляється кераміка на основі оксиду олова SnO₂ з різними домішками. Одним з широко розповсюджених матеріалів є кераміка системи SnO₂ - Co₃O₄ - Nb₂O₅ - Cr₂O₃ з великим значенням коефіцієнта нелінійності β [1]. Для довготривалої роботи варисторів у електричних колах зразки повинні мати мале значення струму витоку, а, отже, і невелике значення питомої електропровідності σ в області слабких струмів. Для зменшення значення σ пропонується додавати до складу оксидної кераміки SnO₂ - Co₃O₄ - Nb₂O₅ - Cr₂O₃ достатньо легкоплавкий оксид свинцю PbO. Температура плавлення PbO дорівнює 836°C, тому процес синтезу таких зразків є рідкофазним.

В представленій роботі досліджені електричні характеристики напівпровідникової кераміки складу (99,4- x) SnO₂ - x PbO - 0,5 Co₃O₄ - 0,05 Nb₂O₅ - 0,05 Cr₂O₃ (мол. %), де $x = 0, 0,1, 0,5, 0,7, 2, 4$ і 8 мол. %, яка виготовлена при чотирьох різних значеннях температури випалу. Технологія виготовлення зразків є традиційною для кераміки. Аксіальний тиск пресування заготовок становив 45 МПа. Зразки спікались у печі з витримкою при максимальних температурах 1050, 1150, 1250 і 1350°C протягом 1 години. Для створення електродів використовувалась паста на основі срібла, яка впікалась у зразки при температурі 800°C.

Виготовлені варистори представляють собою полікристалічний матеріал, основою якого є кристаліти SnO₂, між якими знаходяться Pb-збагачені прошарки міжкристалічної фази. При спіканні зразків велика температура випалу призводить до об'єднання мілких зерен SnO₂, їх зростання, утворення агломератів кристалітів і покращення умов формування міжзеренної фази. Ці фактори обумовлюють збільшення усадки всіх досліджених варисторів при підвищенні температури випалу зразків від 1050°C до 1350°C.

При додаванні до складу кераміки SnO₂ - Co₃O₄ - Nb₂O₅ - Cr₂O₃ відносно легкоплавкого оксиду PbO утворена під час випалу рідка свинцевовмісна фаза покращує розподіл всіх доданих оксидів по заготовкам, що, в свою чергу, сприяє збільшенню усадки та нелінійності ВАХ отриманих варисторів. Підвищення концентрації PbO в кераміці до 8 мол. % призводить до збільшення усадки варисторів до 11,3% для зразків, виготовлених при температурі випалу 1350°C. Отже, уведення у склад кераміки оксиду PbO обумовлює збільшення усадки зразків, причому більша концентрація домішки оксиду свинцю спричиняє більше значення усадки виготовлених варисторів.

Більша температура випалу призводить до більшого часу знаходження зразків при підвищеній температурі під час спікання. Тому в таких зразках зерна SnO₂ зростають сильніше, а їх кількість на одиницю довжини зменшується. Це викликає зниження класифікаційної напруженості електричного поля E_1 варисторів з 11 кВ/см до 1,3 кВ/см при збільшенні температури їх випалу з 1050°C до 1350°C.

Наявність домішки PbO у складі кераміки також обумовлює зменшення значення E_1 . Спікання таких варисторів є рідкофазним, при цьому умови росту кристалітів SnO₂ покращуються. Тому зерна у виготовлених зразках будуть більшими і значення E_1 меншими. Отже, робоча напруга буде меншою у варисторів, які виготовлені при більшій температурі випалу і в яких присутній оксид свинцю у складу кераміки.

ВАХ всіх досліджених зразків нелінійні. Вони мають омичні та низьконелінійні ділянки при невеликих значеннях поданої напруги та високонелінійні ділянки при робочих напругах варисторів. Проте значення коефіцієнта нелінійності β не перевищує 2 для зразків, виготовлених при температурі випалу 1050°C . Це пояснюється недостатньою температурою для формування великих потенціальних бар'єрів на межах кристалітів SnO_2 , які є відповідальними за нелінійність ВАХ [1]. Зростання температур випалу до 1150°C і 1250°C призводить до суттєвого збільшення значення β до 24 – 25. При температурі випалу 1350°C значення β зменшуються до 3 – 11. Це пов'язано зі створенням більш низьковольтних зразків і є характерним для різної за своєю основою напівпровідникової кераміки [1]. На межах зерен спеченої при дуже високій температурі випалу кераміки утворюються невеликі за висотою потенціальні бар'єри, що й призводить до зменшення нелінійності ВАХ зразків. Тому для виготовлення високоякісних оксидно-олов'яних варисторів оптимальною температурою випалу є $1150 - 1250^{\circ}\text{C}$.

Електрична провідність зразків визначається структурою кераміки і потенціальними бар'єрами на межах зерен SnO_2 . Додавання до складу кераміки домішки PbO у невеликій кількості (до 0,7 мол. %) призводить до зменшення питомої електропровідності σ в області слабких струмів (рис. 1), що обумовлюється утворенням досить високих потенціальних бар'єрів на межах кристалітів SnO_2 (0,8 – 1,1 еВ). Збільшення концентрації PbO у складі кераміки до 2 – 8 мол. % спричинює незначне збільшення значень σ (рис. 1), яке пов'язане з шунтуванням оксидно-олов'яних кристалітів свинцевовмісними міжзеренними прошарками, що утворюються під час випалу зразків.

Підвищення температури випалу варисторів призводить до зменшення значень σ у зразках при малих концентраціях домішки PbO й збільшення значень σ при великих концентраціях оксиду свинцю у складі кераміки. Найменше значення $\sigma = 7,4 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при достатньо великому значенню $\beta \approx 21$ має зразок з вмістом PbO 0,7 мол. %, виготовлений при температурі випалу 1150°C .

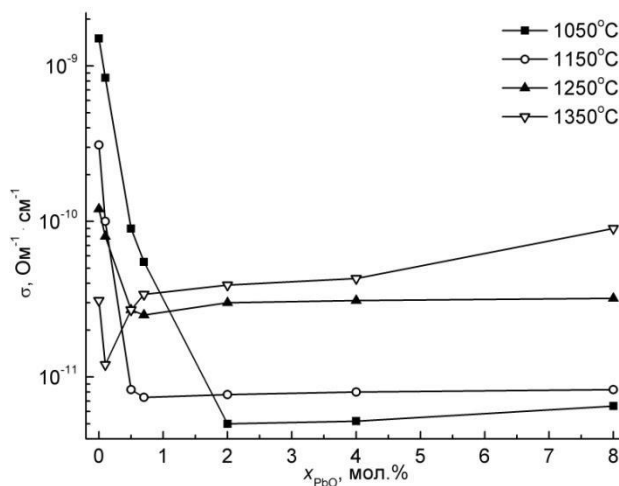


Рис. 1. Залежність питомої електропровідності від концентрації домішки PbO у кераміці $(99,4-x) \text{SnO}_2 - x \text{PbO} - 0,5 \text{Co}_3\text{O}_4 - 0,05 \text{Nb}_2\text{O}_5 - 0,05 \text{Cr}_2\text{O}_3$, $x = 0; 0,1; 0,5; 0,7; 2; 4; 8$ мол. %, яка виготовлена при температурах випалу $1050, 1150, 1250$ і 1350°C

Таким чином, для варисторної кераміки $\text{SnO}_2 - \text{PbO} - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ оптимальною концентрацією домішки PbO є 0,5 – 0,7 мол. %, а оптимальною температурою випалу можна вважати $1150 - 1250^{\circ}\text{C}$. Отримані нові результати свідчать про можливість застосування домішки PbO для зменшення струму витоку і робочої напруги варисторів.

1. Bueno P. B., Varela J. A., Longo. J. SnO_2 , ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature // Eur Ceram Soc.-2008.-28, N 3.-P. 505-529.

Осадження, структура та морфологія поверхні тонких плівок твердих розчинів заміщення $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$

А.І. Кашуба, Г.А. Ільчук

¹Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів 79013, Україна
E-mail: andrii.i.kashuba@lpnu.ua

CdSe і CdS належать до кристалічної групи напівпровідників $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Вони вважаються перспективними матеріалами для різноманітних оптоелектронних пристроїв [1]. Зокрема, тверді розчини $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ можуть бути використані в якості оптичного вікна для сонячних елементів. Відомо, що CdS описується гексагональною кристалічною структурою [1], тоді як CdSe може кристалізуватися в кубічній (цинкова обманка) або гексагональній (вюрцит) структурі за нормальних умов, залежно від умов зростання [2].

Плівки $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ осаджували на кварцові та кремнієві підкладки розміром $16 \times 8 \times 1,1 \text{ мм}^3$ методом височастотного (ВЧ) магнетронного напилення (13,6 МГц) за допомогою вакуумної станції ВУП-5М (Selmi, Україна). Відстань мішень–підкладка становила 60 мм. Початок і кінець процесу контролювали за допомогою рухомого затвора.

Тиск газу всередині камери становив $4 \times 10^{-4} \text{ Па}$. Осадження плівок проводили за тиску аргону (Ar) в діапазоні 1,0–1,3 Па. Потужність ВЧ магнетрона підтримували на рівні 100 Вт, а температуру підкладки $\sim 600 \text{ К}$. Для нагріву підкладок використовували, високотемпературний вольфрамовий нагрівач потужністю 300 Вт. Температуру контролювали за допомогою пропорційно-інтегрально-похідного (PID) регулятора для керування швидкостями нагрівання та охолодження, а також для забезпечення температурних умов осадження.

Фазовий аналіз і уточнення кристалічної структури досліджували за даними рентгенівської дифракції (XRD, DRON-2.0M) при кімнатній температурі. Товщину плівок також вимірювали на профілометрі Veeco (модель Dektak 8). Середнє значення товщини плівок $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ становить $\sim 0,5 \text{ мкм}$. Для аналізу хімічного складу матеріалів використовували рентгенівську флуоресцентну спектроскопію (XRF) та енергодисперсійне рентгенівське дослідження (EDX).

З метою визначення композиційного співвідношення (x) було проведено дослідження спектрів XRF (див. рис. 1 і табл. 1). Спектр показує, що в зразках Cd-Se-S відсутні будь-які домішки. Виявлено незначне відхилення компонентного співвідношення від теоретично очікуваного.

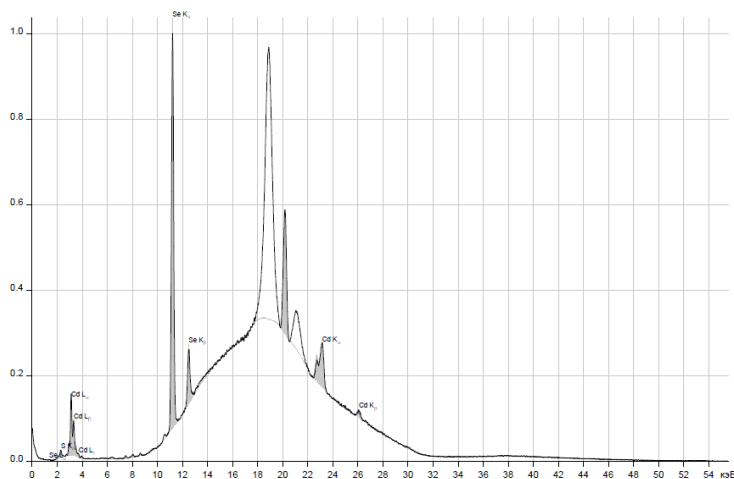


Рисунок 1. XRF тонкої плівки $\text{CdSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$.

Таблиця 1.

Компонентне співвідношення для твердих розчинів $CdSe_{1-x}S_x$ встановлене на основі XRF.

Теоретичне компонентне співвідношення	Компонентне співвідношення встановлене на основі XRF	x
$CdSe_{0.75}S_{0.25}$	$CdSe_{0.7}S_{0.3}$	0.3
$CdSe_{0.5}S_{0.5}$	$CdSe_{0.6}S_{0.4}$	0.4
$CdSe_{0.25}S_{0.75}$	$CdSe_{0.4}S_{0.6}$	0.6

Кристалічна структура тонких плівок твердих розчинів $CdSe_{1-x}S_x$ ($x=0,6$) була визначена на основі результатів XRD (див. рис. 2) та встановлено параметрами елементарної комірки, які подано у таблиці 2.

Таблиця 2.

Структурні параметри тонкої плівки $CdSe_{0.4}S_{0.6}$.

Структурний тип	ZnO	
Просторова група	$P6_3mc$	
Параметри кристалічної ґратки	$a, \text{Å}$	4.231(5)
	$c, \text{Å}$	6.811(10)
	$V, \text{Å}^3$	105.7(2)

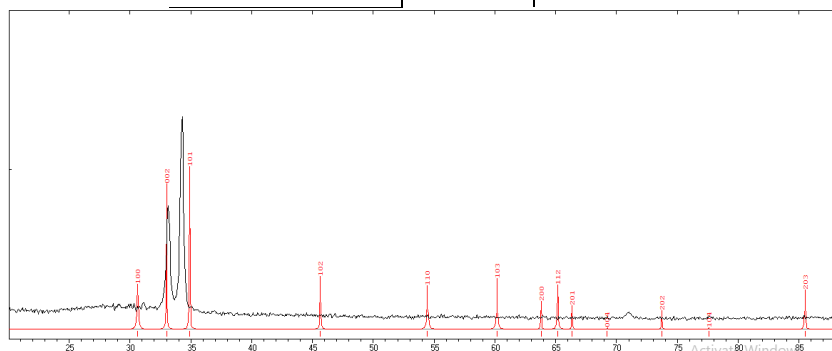


Рисунок 2. XRD тонкої плівки $CdSe_{0.4}S_{0.6}$ /скло.

З метою встановлення компонентного розподілу та якості синтезованих сполук було проведено дослідження морфології поверхні твердих розчинів $CdSe_{1-x}S_x$ /кремній (рис. 3). За результатами аналізу поверхні було встановлено, що компонентний розподіл на поверхні є рівномірним.

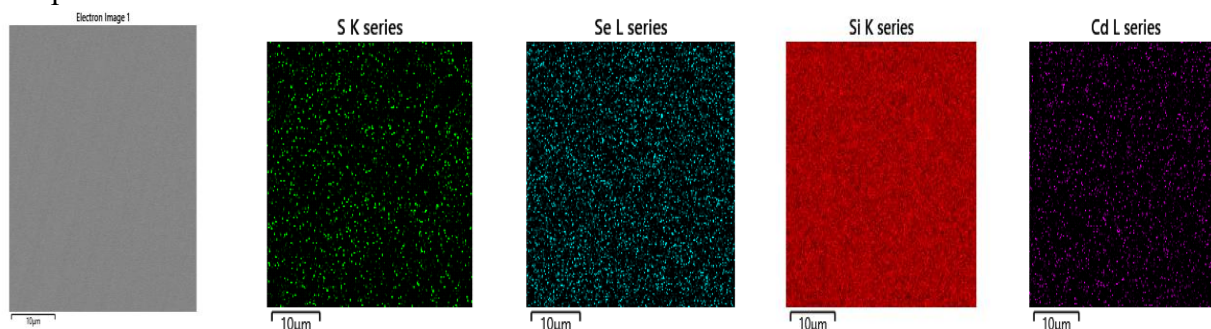


Рисунок 3. Морфологія поверхні тонкої плівки $CdSe_{0.6}S_{0.4}$ /кремній з елементним розподілом.

1. Ilchuk H.A., Petrus R.Y., Semkiv I.V., Kashuba A.I. Directional synthesis of CdX ($X = S, Se, \text{ and } Te$) thin films for solar cell application // Springer Proceedings in Physics.-2020.-**247**.-P. 117-128.
2. Kale R.B., Lokhande C.D. Band gap shift, structural characterization and phase transformation of CdSe thin films from nanocrystalline cubic to nanorod hexagonal on air annealing // Semicond. Sci. Technol.-2005.-**20**.-P. 1.

Властивості та застосування плівок NiO, вирощених магнетронним розпиленням

О.А. Ярмоленко¹, В.А Карпина², А.І. Євтушенко²

¹ Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 37, Київ 03056, Україна
e-mail: yarmolenk00lexandr@gmail.com

² Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижанівського 3, Київ 03142, Україна

Оксид нікелю (NiO) є антиферомагнітним напівпровідником р-типу провідності з кубічною структурою кристалічної ґратки та шириною забороненої зони 3,15–4,0 еВ (при кімнатній температурі) [1]. Плівки оксиду нікелю є перспективними для оптоелектроніки та магнітосенсорики завдяки своїм фізичним та хімічним властивостям, високій стабільності, низькій вартості виробництва та не токсичності. Останнім часом спостерігається значний інтерес до оптичних і електрохромних властивостей NiO, пов'язаних з його можливим застосуванням в дисплеях і «розумних вікнах» [2]. Важливо, що для сучасних пристроїв оптоелектроніки та прозорої електроніки необхідні прозорі електропровідні матеріали р-типу провідності, зокрема для розробки оптично прозорих р-n-переходів. Плівки NiO використовують як транспортний шар р-типу провідності в сучасних пристроях фотовольтаїки на перовскітних та органічних сонячних комірках [3, 4]. Отже, дослідження плівок NiO є актуальним для розробки та покращення властивостей прозорих напівпровідників діркового типу провідності.

Для конденсації плівок NiO використовують різні методи, включаючи магнетронне розпилення, хімічне осадження з парової фази [5], електроосадження [6], імпульсне лазерне осадження, епітаксію, синтез при низькотемпературному горінні, золь-гель осадження, піроліз та термічне випаровування [7]. Серед згаданих методів, магнетронне розпилення має багато таких переваг як низька вартість, простий технологічний цикл, висока швидкість осадження та можливість вирощування однорідних плівок на підкладках великої площі.

Більшість сучасних досліджень показують, що властивості плівок оксиду нікелю, отриманих за допомогою магнетронного розпилення, залежать від таких параметрів осадження як тиску кисню в камері розпилення, температура підкладки та потужність магнетрона. Ці параметри впливають на спектри пропускання, розмір кристалів, шорсткість поверхні плівки, тощо [8, 9]. Наприклад, рис.1 та рис.2 відображають залежність електричних властивостей плівок NiO від потоку кисню в камері осадження та потужності магнетрона. Видно, що тиск кисню є критичним параметром, який визначає не тільки величину електроопору, а й тип провідності осаджених плівок NiO.

Таким чином, плівки NiO р-типу провідності з питомим електроопором в межах 10^2 - 10^4 Ом·см, концентрацією носіїв 10^{14} - 10^{15} см⁻³ та рухливістю 0,1-20 см²/В·с можуть бути успішно осаджені методом магнетронного розпилення для застосувань в приладах магнітосенсорики, фотовольтаїки, тощо.

В оглядовій доповіді будуть представлені результати досліджень впливу параметрів вирощування на властивості плівок оксиду нікелю, вирощених методом магнетронного розпилення. Доповідь буде корисною для науковців та інженерів, що займаються розробкою та впровадженням нових оксидних матеріалів і технологій в різних галузях промисловості.

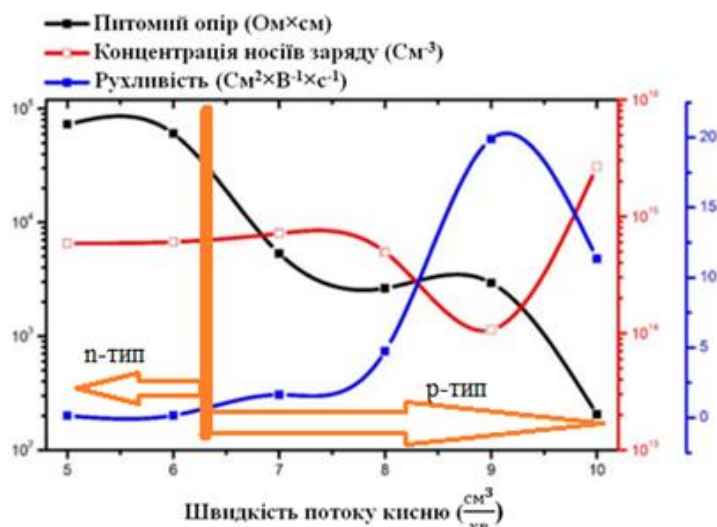


Рис. 1 Електричні властивості плівок NiO в залежності від швидкості потоку кисню [3]

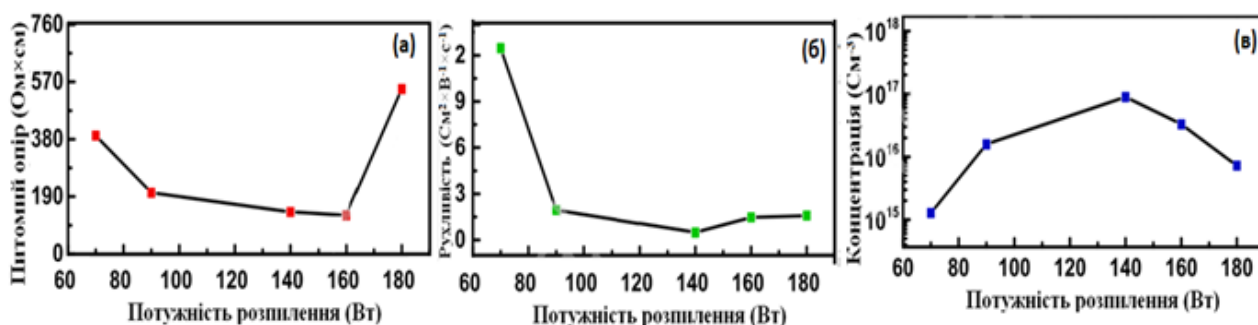


Рис.2 Електричні властивості плівок NiO в залежності від потужності магнетрону: (а) - питомий опір, (б) – рухливість, (в) – концентрація носіїв заряду [10]

1. Hwang, J.D., Ho, T.H, Mat. Effects of oxygen content on the structural, optical, and electrical properties of NiO films fabricated by radio-frequency magnetron sputtering // Sci. Semicon. Proc.-2017.-71.-P. 396-400.
2. G.T. Phan, D. Van Pham, R.A. Patil, C.H. Tsai, C.C. Lai, W.C. Yeh, Y. Liou, Y.R. Ma. Fast-switching electrochromic smart windows based on NiO-nanorods counter electrode, Sol. Energy // Mater. Sol. Cells.-2021.- 231.-P. 111306.
3. Wang, K.-C., Shen, P.-S., Li, M.-H., Chen, S., Lin, M.-W., Chen, P., Guo, T.-F. Low-temperature sputtered nickel oxide compact thin film as effective electron blocking layer for mesoscopic NiO/CH₃NH₃PbI₃ perovskite heterojunction solar cells // ACS Appl. Mater. Inter.-2014.-6 N 15.-P 11851–8.
4. Michael D. Irwin, Jonathan D. Servaites et.al. Structural and electrical functionality of NiO interfacial films in bulk heterojunction organic solar cells // Chem. Mater.-2011.-23.-P 2218–2226.
5. T. Maruyama, S. Arai. The electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by chemical vapor deposition // Sol. Energy Mater. Sol. Cells.-1993.-30, N 3.-P. 257-262.
6. A.C. Sonavane, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil. Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition // J. Alloys Compd.-2010.-489 N 2.-P 667-673.
7. I. Porcheras, E. Bertran. Electrochromic behaviour of nickel oxide thin films deposited by thermal evaporation // Thin Solid Films.-2001.-398-399.-P 41-44.
8. Ashok Kumar Reddy, Y., Sivasankar Reddy, A., Sreedhara Reddy, P. Effect of oxygen partial pressure on the properties of NiO-Ag composite films grown by DC reactive magnetron sputtering // J. Alloy Compd.-2014.-583.-P 396-403.
9. T. Potlog, L. Ghimpu, V. Suman, A. Pantazi, M. Enachescu. Influence of RF sputtering power and thickness on structural and optical properties of NiO thin films // Mater. Res. Express.-2019.-6 N 9.-P 096440.
10. Meng, X., Du, Y., Gao, X. Face-centered cubic p-type NiO films room-temperature prepared via direct-current reactive magnetron sputtering–Influence of sputtering power on microstructure, optical and electrical behaviors // Physica B.-2020.-579.-P 411897.

Вплив товщини шару Sn на структуру поверхні у шаруватих структурах Si-Sn-Si

І. В. Ольховик¹, В. Б. Неймаш², П. Є. Шепелявий³, А. С. Ніколенко³,
В. В. Стрельчук³, В. І. Чегель³, С. О. Воронов¹

¹ Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського",
Україна, 03056, м.Київ, Берестейський проспект (Перемоги), 37

E-mail: illia.olkhovyk@gmail.com

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лаїшкарівського НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028,
Україна

³ Інститут Фізики НАН України, пр. Науки, 46, Київ 03028, Україна

Методами растрової електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії і рентгенофлуоресцентного мікроаналізу досліджено вплив олова на форму і розміри мікро- та наноструктури поверхні шаруватих плівок Si-Sn-Si.

Об'єктами досліджень служили плівкові 3-шарові структури «аморфний кремній - металеве олово – аморфний кремній» на підкладках із монокристалічного кремнію марки КЭФ-4,5. Вони виготовлені шляхом послідовного осадження парів кремнію (99,999%), олова (99,92%) та знову кремнію термічно випарених у вакуумі з танталових випарників, розжарених електричним струмом. Осадження відбувалося на поліровані до 6 класу досконалості підкладки з монокристалічного кремнію електронного рівня чистоти товщиною 300 мкм при температурі підкладок ~ 150 °С в послідовності: шар аморфного кремнію на монокристалічну підкладку, на нього шар олова, потім другий шар аморфного кремнію поверх шару олова.

Особливістю шаруватих структур із плівок кремнію та олова є значна шорсткість поверхні, зумовлена схильністю тонких плівок олова на кремнії до утворення мікро-крапель. Це зумовлено поганою адгезією олова до поверхні кремнію, а також низькою температурою плавлення олова (232 °С). Під час формування шару аморфного кремнію осадженням із газової фази на плівку олова можливе її розплавлення потоком випромінювання та атомів Si від випарника. В рідкому стані тонкі плівки олова під дією сил поверхневого натягу швидко розпадається на мікроскопічні крапельки. Основне осадження парів кремнію відбувається вже на поверхню мікро-крапель. Відповідно, форми і масштаби структуризації поверхні шару аморфного кремнію визначаються співвідношенням товщин шарів олова і кремнію.

За результатами досліджень можна зробити наступні висновки.

1. Присутність олова в шаруватих плівках типу Si/Sn/Si, виготовлених термовакуумним осадженням із газової фази, є причиною періодичного структурування рельєфу поверхні плівок, головним елементом якого є квазі-сферичні утворення з латеральним розміром від 20 нм до 2-3 мкм і шорсткістю від 2 до 100 нм.

2. Форма поверхневих утворень змінюється від гроно-подібних дендритів фрактального типу до випуклих багатокутників, схожих на мильну піну. Їх вид визначається співвідношенням товщин шарів олова і кремнію та температурним режимом їх осадження.

3. В ході осадження парів кремнію на хвилясту поверхню рідкого олова може утворитись острівцева плівка аморфного кремнію. Витікання через її отвори рідкого олова і продовження осадження парів кремнію може бути причиною фрактального характеру спостережуваної структуризації поверхні.

4. Отримані в даній роботі результати можуть бути використані як для зменшення так і для збільшення шорсткості поверхні плівок Si/Sn/Si. Що є важливим в контексті розвитку існуючих технологій формування плівкового нанокремнію для приладобудування та для створення покриттів здатних ефективно розсіювати світло. Крім того, ці результати відкривають певні перспективи для розробки нових способів виготовлення поруватого кремнію із його газової фази.

Теплопровідність функціональних матеріалів, що утворені надструктурами типу “superlattices”

Ю.В. Горбатенко, О.О. Романцова, О.І. Кривчіков, О.О. Королук

*Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України,
пр-т Науки, 47, Харків 61103, Україна
E-mail: horbatenko@ilt.kharkov.ua*

Дослідження теплових властивостей твердих тіл, зокрема, теплопровідності, є важливим напрямом сучасного матеріалознавства, оскільки це стимулює створення функціональних матеріалів із заданими властивостями. В даній роботі проведено аналіз температурних залежностей теплопровідності деяких тонких плівок з різними товщинами, що утворені надструктурами «superlattice» - $\text{LMO}_n/\text{SMO}_n$ [1], AlN-GaN [2-3], $(\text{AlN})_{4\text{nm}}-(\text{GaN})_y$ [4], з різними товщинами шару GaN і т.п. Показано, що для всі температурні залежності теплопровідності демонструють експоненціальне зростання теплопровідності зі збільшенням температури у вигляді $\kappa = \kappa_0 \exp(-E/T)$, де κ_0 передекспоненціальний множник, що показує інтенсивність процесу теплопереносу, а E – енергія домінуючих збуджень. Також виявлено, що для структури «superlattice» та нанодротів Si/SiGe значення енергії E незначним чином відрізняються (± 10 K), в той час як значення κ_0 відрізняється вдвічі [5]. Також показано, що таке представлення даних $\kappa(T)$ може бути використане для опису «когерентного» внеску в теплопровідність, або хвильового механізму теплопереносу, що узгоджується з узагальненою теорією теплопровідності [6].

1. Meyer, D., Metternich, D., Henning, P., Bange, J. P., Gruhl, R., Bruchmann-Bamberg, V., ... & Ulrichs, H. Coherent phonon transport and minimum of thermal conductivity in $(\text{LaMnO}_3)_n/(\text{SrMnO}_3)_n$ superlattices // *arXiv preprint arXiv:2108.05860*. 2021
2. Alvarez-Quintana, J., Alvarez, X., ... & Alonso, M. I. Cross-plane thermal conductivity reduction of vertically uncorrelated Ge/Si quantum dot superlattices // *Appl. Phys. Lett.*-2008.-**93**, N 1.-P. 013112.
3. Koh, Y.K., Cao, Y., Cahill, D.G., & Jena, D. Heat-transport mechanisms in superlattices // *Advanced Functional Materials* - 2009.-**19**, N 4.-P. 610-615.
4. Li, Deyu, et al. Thermal conductivity of Si/SiGe superlattice nanowires // *Appl. Phys. Lett.*-2003.-**83**, N 15.-P. 3168-3188.
5. Chiritescu, C., et al. Ultralow thermal conductivity in disordered, layered WSe_2 crystals // *Science* -2007.-**315**, N 5810.-P. 351-353.
6. Simoncelli, M., Marzari, N., & Mauri, F. Unified theory of thermal transport in crystals and glasses // *Nature Physics* -2019.-**15**, N 8.-P. 809-813.

Секція 2

Фотовольтаїка та енергозбереження

Photovoltaics and Energy Efficiency

Раманівські дослідження гетеро- та заміщених нанокристалів на основі $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

А. В. Карнаухов¹, О.А. Капуш¹, В.М. Джаган¹, Н.В. Мазур¹, Є.О. Гаврилюк^{1,2}, Р.А. Редько^{1,3}, І.С. Бабічук^{1,4}, М.І. Даниленко⁵, В.О. Юхимчук¹

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарівського НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна

Email : an.karnauhov@gmail.com

² Semiconductor Physics, Chemnitz University of Technology, D-09107 Chemnitz, Germany

³ Державний університет телекомунікацій, вул. Солом'янська, 7, 03680 Київ, Україна

⁴ Faculty of Intelligent Manufacturing, Wuyi University, Jiangmen 529020, P.R. China;

⁵ Інститут проблем матеріалознавства імені Францевича НАН України, Київ, Україна

Фотовольтаїка є одним із найперспективніших шляхів доступного альтернативного енергопостачання, і інтенсивність науково-дослідних робіт у цій галузі неупинно зростає. Матеріали для ефективного поглинаючого шару сонячної панелі повинні мати відповідну ширину забороненої зони та високий коефіцієнт поглинання світла в спектральному діапазоні сонячного випромінювання, високу рухливість фотогенерованих носіїв заряду, недорогі та екологічно чисті компоненти та технології виготовлення, а також сумісність з методами тонкоплівкового осадження. Сімейство халькогенідів четвертинних металів, таких як $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), інтенсивно вивчалось протягом останнього десятиліття як багатообіцяючий замітник для різних архітектур сонячних елементів [1-2]. CZTS має відповідну ширину забороненої зони ($E_g \approx 1,46$ eV і, досить високий коефіцієнт поглинання ($\alpha > 10^4$ см⁻¹), складається з недорогих і нетоксичних елементів і демонструє сприятливе вирівнювання енергетичної смуги з популярними напівпровідників і оксидів, перспективних не тільки для фотоелектричних, але й для інших застосувань.

Використовуючи раманівську спектроскопію як основний інструмент структурної характеристики, ми дослідили серію НК на основі $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ у вигляді розчинів і плівок, отриманих методом дроп-кастингу на скляну або кремнієву підкладку. Зокрема, нами встановлено, що розроблений у роботі метод доступного колоїдного синтезу дозволяє отримувати не лише чисті НК CZTS, але й катіонзаміщені НК, а також гетеро-НК на основі CZTS. Для останнього в реакційний розчин вводять заздалегідь синтезовані НК іншого матеріалу, щоб утворення фази CZTS відбувалося переважно на цих НК-«затравках». Встановлено, що НК CdTe та Ag є хорошими початковими НК та призводять до співмірної або навіть кращої якості фази CZTS, порівняно з випадком «чистих» НК CZTS. Раманівські дані підтверджені вимірюваннями оптичного поглинання та трансмісійною електронною мікроскопією на вибраних зразках.

1. S. Giraldo, Z. Jehl, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, *Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology : A Critical Review*, *Adv. Mater.* 31 (2019)
2. O. Stroyuk, A. Raevskaya, N. Gaponik, *Solar light harvesting with multinary metal chalcogenide nanocrystals*, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018)

Фотоелектричні тонкоплівкові модулі на основі сполук CdTe, виготовлені методом відкритого випаровування у вакуумі

Б. Найдич, Р. Яворський, Л. Никируй, Я. Яворський

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ 76018, Україна
e-mail: bohdana.naidych@pnu.edu.ua

Використання сонячного випромінювання у якості невичерпного та ефективного джерела енергії з кожним роком здобуває все більшої популярності. Розвиток фотоелектрики пов'язаний із постійним пошуком більш як енергетично, так і економічно ефективних матеріалів та конструкцій на заміну дорогіших та складних в отриманні кремнієвих пластин. Тому тонкоплівкові напівпровідникові модулі є надійними та порівняно простими в отриманні функціональними фотоелектричними матеріалами.

Ефективність фотоелектричного модуля залежить від довжини хвилі та інтенсивності падаючого сонячного проміння, використаних матеріалів та конструкції самого модуля [1]. Високою популярністю користується сполука CdTe оскільки вона володіє високою температурною та радіаційною стійкістю, може кристалізуватись в сфалеритній та вюрцитній кристалічних фазах, а тип провідності легко задається зміною умов отримання [2]. Оптикоелектронні властивості CdTe не залежать від умов синтезу, а коефіцієнт поглинання є доволі високим (10^5 см^{-1}) [1]. Теоретична ефективність таких елементів може сягати 33 % [3].

Перевага методу термічного випаровування полягає у досягненні низьких рівнів сторонніх домішок та утворених оксидних шарів на поверхні осаджуваного матеріалу завдяки технології, що забезпечується високою швидкістю випаровування та використання порівняно малої кількості матеріалу. Тонкі плівки CdTe (чистотою 99,999%) наносили на скляні та (100) кремнієві підкладки методом фізичного осадження з парової фази методом термічного випаровування. Використовуване обладнання дозволяє отримати від 5 до 15 зразків за один цикл за різними технологічними факторами: товщиною $\tau = (0,01 - 10)$ мкм при будь-якій постійній температурі осадження T_S в діапазоні (300–570) К; рівномірною товщиною τ з різними T_S ; різною температурою випаровування $T_E = (600-1370)$ К при постійній товщині τ або температурі осадження T_S . Проведено вимірювання морфологічних і структурних властивостей, оптичного спектру пропускання та математична обробка отриманих результатів.

Поверхні плівок формуються у вигляді «луски» з нормальними розмірами близько 25 – 45 нм, що чітко спостерігається на скляних підкладках. Утворення на поверхні формують впорядковані ряди, розміри та розміщення яких також залежать від умов осадження Ріст плівок на кремнієвій підкладці відбувається за механізмом Странскі-Крастанова.

Дане дослідження проводилось в рамках виконання проекту молодих вчених Міністерства освіти і науки України «Технології та комп'ютерне моделювання оптимізованих фотоелектричних систем II покоління на основі сполук II-VI» (0121U108153).

1. Mazur T.M., Prokopiv V.V., Mazur M.P., Pysklynets U.M. Solar cells based on CdTe thin films // Phys Chem Solid State – 2021. – **22**, N 4. – P. 817-827.
2. Yavorskyi R. Features of optical properties of high stable CdTe photovoltaic absorber layer // Phys Chem Solid State – 2020. – **21**, N 2. – P. 243-253.
3. Kosyachenko L.A. Thin Film Photovoltaics as a Mainstream of Solar Power Engineering. In Solar Cells-Thin-Film Technologies, Ed: Kosyachenko L.A. // InTech, Janeza Trdine – 2011. – **9** (51000). – P. 1-38.

Гібридна електрохімічна система сформована на основі лазерно-опроміненого NiMoO₄

О.М. Попович, М.М. Хемій, І.М. Будзуляк, О.М. Стебеляк

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ
76018, Україна

E-mail: khemiolha@gmail.com

Для накопичення та зберігання енергії велике значення має розробка гібридних суперконденсаторів (ГСК), які здатні досягати вищої густини енергії в порівнянні з симетричними суперконденсаторами та вищої потужності порівняно з літій-іонними акумуляторами. Впродовж електрохімічного процесу в гібридному суперконденсаторі, електрод акумуляторного типу накопичує енергію внаслідок окисно-відновних процесів на поверхні та інтеркаляції / деінтеркаляції іонів електроліту у структурі матеріалу, тоді як електрод з подвійним електричним шаром (ПЕШ) – за допомогою поверхневої електросорбції іонів. Як аноди в ГСК зазвичай використовують матеріали на основі активованого вуглецю [1]. Молибдат нікелю (NiMoO₄) широко досліджується як катод ГСК, завдяки окисно-відновній активності іонів Ni та високій електропровідності іонів Mo. Для покращення питомих характеристик гібридних суперконденсаторів, використовують різні методи модифікації катодних матеріалів. Зокрема, ефективним методом модифікації наноструктурних матеріалів без застосування високих температур, тисків та тривалого часу реакції є лазерне опромінення. В роботі NiMoO₄ отримали в результаті гідротермального синтезу [2] з наступним лазерним опроміненням. Модифікація здійснювалась випромінюванням Nd-YAG лазера у ближній інфрачервоній області спектра (1064 нм), який працював в режимі модульованої добротності з тривалістю імпульсу 10 нс, частотою слідування імпульсів 28 Гц. Експериментально встановлена оптимальна потужність лазера 70 мДж/см², дія якої не руйнує структуру матеріалу і разом з тим стабілізує енергетичний стан. Тривалість опромінення становила 5 хв.

На рис. 1 представлено X-променеві дифрактограми та Раманівські спектри вихідного та лазерного опроміненого NiMoO₄. Дифракційні піки матеріалів (рис. 1 а) узгоджуються зі стандартом JCPDS No.013-0128, що відповідає гідратованій формі NiMoO₄ з триклінною кристалічною структурою та просторовою групою P₁ [3]. Середні розміри кристалітів, обчислені за рівнянням Шерера, становили 17 нм для вихідного та 18 нм для лазерно-опроміненого молибдату нікелю.

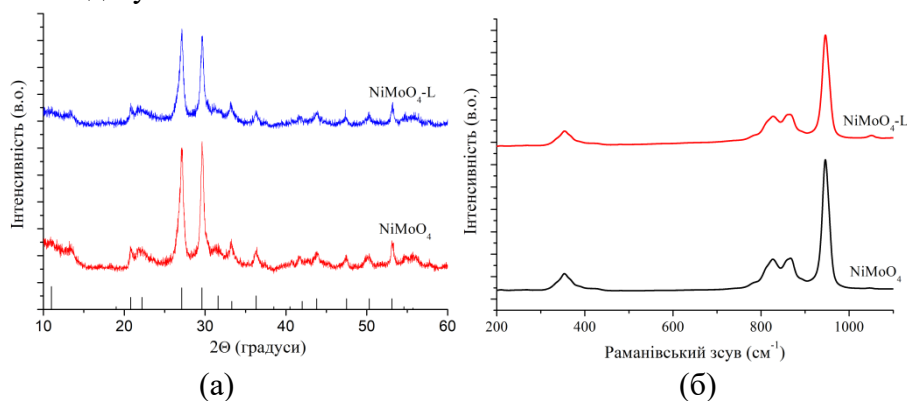


Рис. 1. X-променеві дифрактограми (а) та Раманівські спектри (б) вихідного молибдату нікелю (NiMoO₄) та лазерно-опроміненого матеріалу (NiMoO₄-L)

Раманівські спектри молибдату нікелю (рис. 1 б) демонструють інтенсивний максимум при 947 см⁻¹, який виникає від симетричних розтягів Mo-O зв'язків та смуг меншої інтенсивності при 870, 827 см⁻¹, що відповідають асиметричним модам розтягу O-Mo-O зв'язків та 354 см⁻¹ – модам згину [4]. Відсутність нових смуг на Раманівських спектрах

лазерно-опроміненого матеріалу підтверджує стабільність структури молібдату нікелю до впливу лазерного випромінювання. Водночас відбувається зменшення інтегральної інтенсивності та незначне розширення смуг модифікованого матеріалу порівняно з вихідним, що вказує на появу нових структурних дефектів внаслідок лазерного опромінення.

Для дослідження електрохімічних характеристик пристроїв накопичення та зберігання електричної енергії формувались гібридні суперконденсатори із катодом на основі лазерно-опроміненого NiMoO_4 та анодом – вуглецевим матеріалом, поміщеними в 6 М КОН електроліт. Наявність редокс-піків на циклічних вольтанограмах (ЦВА) гібридної електрохімічної системи (рис. 2 а) свідчить про накопичення заряду внаслідок проходження фарадеївських реакцій, що характерне для молібдату нікелю, водночас плоскі ділянки на ЦВА відповідають заряду / розряду ПЕШ вуглецевого матеріалу. При збільшенні швидкості сканування форма ЦВА стає круглішою, що вказує на збільшення опору та сповільнення часу відгуку електрохімічних реакцій.

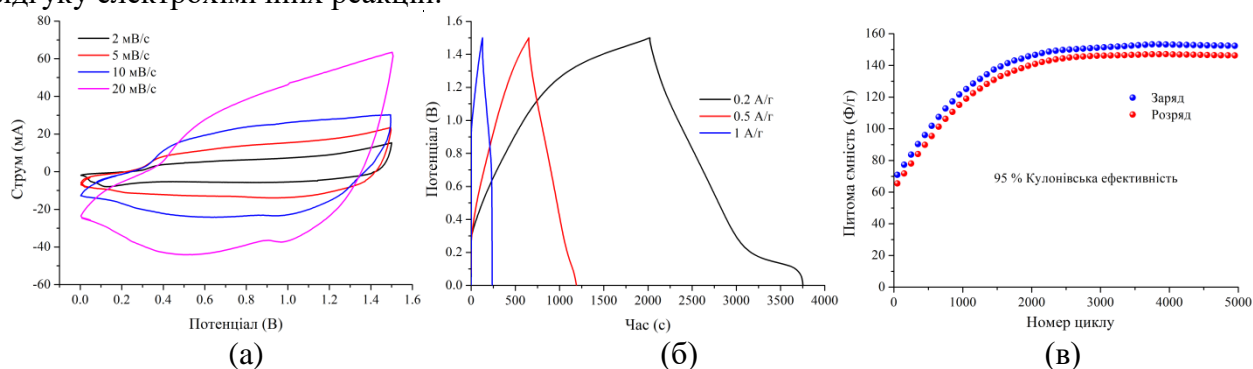


Рис. 2 Циклічні вольтанограми (а), гальваностатичні зарядні / розрядні криві (б) та питома ємність при струмі 1А/г (в) гібридної електрохімічної системи на основі лазерно-опроміненого NiMoO_4 та вуглецевого матеріалу

Питома ємність визначали з гальваностатичних зарядних / розрядних кривих (рис. 2 б) при струмах розряду 0.2, 0.5 та 1 А/г за формулою: $C = I\Delta t / m\Delta U$, де I – струм розряду, t – час розряду, ΔU – діапазон напруги, m – сума мас вуглецевого матеріалу та NiMoO_4 . Значення питомих ємностей гібридної електрохімічної становило 233, 185 та 78 Ф/г при струмах розряду 0.2, 0.5 та 1 А/г відповідно. Під час багаторазового циклювання гібридної електрохімічної системи на основі лазерно-опроміненого NiMoO_4 відбувається збільшення питомої ємності, при цьому кулонівська ефективність становить 95% (рис. 2 в).

1. Ostafychuk B., Budzulyak I, Rachiy B., Vashchynsky V., Mandzyuk V., Lisovsky R., Shyyko L. Thermochemically activated carbon as an electrode material for supercapacitors // *Nanoscale Research Letters*.- 2015.-**10**, N 1.-P. 1-8.
2. Popovych O., Budzulyak I., Popovych O., Rachiy B., Ilytskyi R., Yablon L. and Morushko O. Synthesis and Electrochemical Properties of Nanocrystalline Nickel Molybdate // *Physics and Chemistry of Solid State*.-2021.-**22**, N 1.-P. 123-131.
3. Ghosh D., Giri S., Das C. K. Synthesis, Characterization and Electrochemical Performance of Graphene Decorated with 1D $\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Nanorods, Nanoscale*.-2013.-**5**, N 21.-P. 10428-10437
4. Saleem S. Infrared and Raman spectroscopic studies of the polymorphic forms of nickel, cobalt and ferric molybdates // *Infrared physics*.-1987.-**27**, N 5.-P. 309-315.

Секція 4

Напівпровідникова ІЧ- і НВЧ-техніка

***Semiconductor infrared and microwave
technology***

Кремнієвий *p-i-n* фотодіод із зниженою кількістю поверхневих структурних дефектів

М.С. Кукурудзяк^{1,2}

¹АТ «Центральне конструкторське бюро Ритм», вул. Головна, 244, Чернівці, 58032, Україна.

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58002, Україна.

E-mail: mykola.kukurudzyak@gmail.com

Відомо [1], що параметри твердотільних напівпровідникових приладів зазвичай залежать від наявності в них кристалографічних дефектів. Зокрема, темнові струми (I_m) кремнієвих *p-i-n* фотодіодів (ФД) залежать від густини дислокацій (N_{dis}) на поверхні та об'ємі їх кристалів [2]. Зауважимо, що окрім внеску в рівень I_m , дислокації можуть бути місцем локалізації пробою *p-n*-переходу. Оскільки вимоги до параметрів ФД постійно зростають, то їх покращення є актуальним науково-технічним завданням. Одним із методів зниження I_m є зниження густини структурних дефектів в підкладках. Відповідно зниження кінцевої N_{dis} в *p-i-n* ФД є метою даної роботи.

Дослідження проводились на кремнієвих багатоелементних *p-i-n* ФД для детектування випромінювання ближньої ІЧ області (Рис. 1-а), виготовлених за дифузійно-планарною технологією. Для виготовлення зразків використовувався монокристалічний кремній *p*-типу, орієнтації [111] з часом життя неосновних носіїв заряду $\tau=1250$ мкс та питомим опором $\rho=15-16$ кОм·см. Серійний технологічний процес складався із комплексу термічних операцій та фотолітографій: напівпровідникові підкладки окиснювались; проводилась фотолітографія для створення вікон під дифузю фосфору; дифузія фосфору (загонка) в лицьову сторону для створення фоточутливих елементів (ФЧЕ) та охоронного кільця n^+ -типу; розгонка фосфору для перерозподілу легуючої домішки та збільшення глибини n^+ -*p*-переходу; дифузія бору в зворотну сторону підкладки для створення омичного контакту p^+ -типу; фотолітографія для створення контактних вікон; напилення Ст-Ау на лицеву та зворотну сторони та утворення контактних площадок; збірні роботи. Для аналізу густини дислокацій на поверхні кристалів останні оброблялись в селективному травнику Сіртля.

Зауважио, що під час термічного окислення на поверхні підкладок утворюються точкові дефекти, які є кластерами атомів Si, утвореними внаслідок дифузії кисню [1]. Скупчення даних точкових дефектів є місцями генерації дислокацій під час дифузії фосфору. Відповідно, знизити кількість дислокацій можна мінімізацією густини кластерів Si. Це можливо втілити зменшенням товщини оксидної плівки, але її товщина повинна зберігати маскувальні властивості під час дифузії. Тож нами вирішено після фотолітографії для створення вікон під дифузю фосфору проводити хіміко-динамічне полірування (ХДП) поверхні кремнію (Рис. 1-б) (без зняття фоторезисту), що дозволить значно знизити кількість центрів зародження дислокацій.

Для ХДП використовували травник $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}=9:2:4$. Травлення проводилось протягом 1 хв, що забезпечувало зняття товщини підкладки близько 7-8 мкм. Зауважимо, що для операції ХДП варто обирати хімічно стійкий фоторезист, в описаному випадку використовувався фоторезист AZ-4533 (Microchemicals).

На поверхні зразків, виготовлених за серійним та запропонованим технологічним маршрутом в єдиному циклі, після селективного травлення, було виявлено значну відмінність в густині дислокацій. На поверхні серійних ФД спостерігались сітки дислокацій (Рис. 2-а, б) із густиною $N_{dis}=5\cdot 10^4-8\cdot 10^4$ см⁻², а на поверхні ФД із хіміко-динамічним поліруванням фоточутливих елементів спостерігались поодинокі дислокації та «короткі» дислокаційні лінії (Рис. 2-в) із густиною $N_{dis}=1\cdot 10^3-3\cdot 10^3$ см⁻².

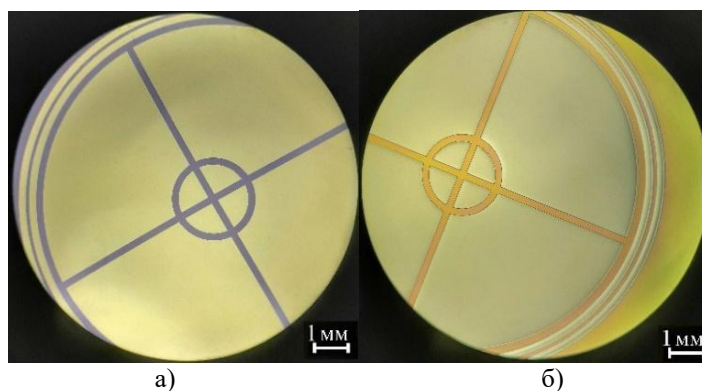


Рис. 1. Зображення кристалів ФД: а)серійний ФД; б) запропонований ФД.

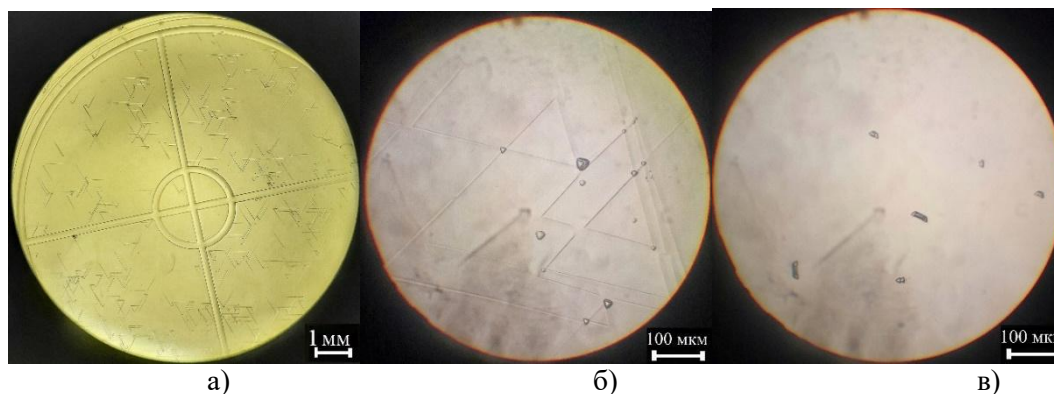


Рис. 2. Зображення дислокацій на поверхні кристалів ФД: а, б) серійний ФД; в) запропонований ФД

При вимірюванні темнових струмів ФЧЕ ФД побачено деяке зниження I_m в запропонованих ФД порівняно із серійними (Рис. 3).

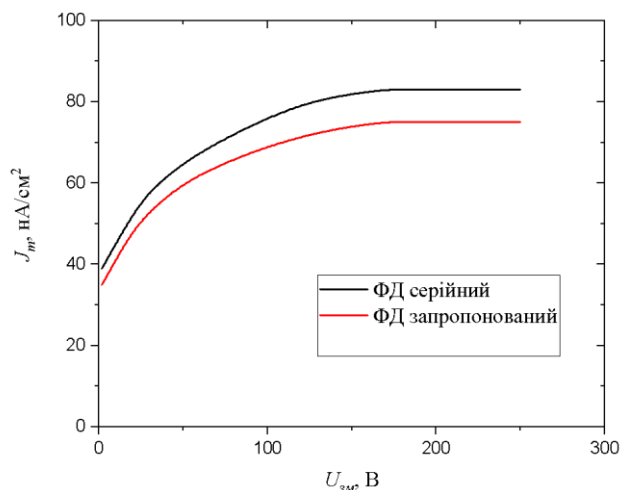


Рис. 3. ВАХ серійного та запропонованого ФД

Причиною зниження темнового струму є зниження N_{dis} більш, ніж на порядок, а також при ХДП ФЧЕ з їх поверхні разом із шаром кремнію ліквідуються неконтрольовані домішки металів, внесені при окисненні, які при подальших термічних операціях дифундують в об'єм кристалу та сприяють збільшенню I_m .

1. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / К. Рейви; пер. с англ. под ред. С. Н. Горина. – М.: Мир, 1984. – 472 с.
2. Kukurudziak M.S. Formation of Dislocations During Phosphorus Doping in the Technology of Silicon p-i-n Photodiodes and their Influence on Dark Currents // Journal of nano- and electronic physics. – 2022. – 14, N 4, 04015(6cc).

Секція 5

Перспективні та інноваційні розробки

Promising and innovative developments

Діелектричні наноструктури для управління поляризацією локалізованого світла в планарних пристроях та посиленого захвату світла в оптоволокну

О.Є. Єрмаков¹

¹ Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, площа Свободи 4, Харків, 61022, Україна
E-mail: oe.yermakov@gmail.com

Кремній у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах виявляє ознаки діелектрика та характеризується високою діелектричною проникністю (від 12 до 18 у діапазоні довжин хвиль від 500 до 1500 нм) та зневажливо малими втратами на поглинання [1]. Періодичні наноструктури з кремнію, нітриду кремнію та інших діелектричних матеріалів формують перспективну платформу для керування світлом на наномасштабах [2]. У цій роботі буде розглянуто два перспективних застосування.

1. Управління поляризацією сильно локалізованого світла за допомогою кремнієвої метаповерхні. Спектр плоских електромагнітних хвиль у будь-якому ізотропному однорідному середовищі є двічі виродженим за поляризацією на будь-якій частоті і в будь-якому напрямку, оскільки дисперсії ортогональних ТЕ- і ТМ-поляризованих власних мод абсолютно однакові. Принцип роботи будь-якого об'ємного класичного поляризатора заснований на усуненні поляризаційного виродження за допомогою анізотропної пластини.

Мініатюризація і планарні технології призводять до високої локалізації електромагнітного сигналу в площині поширення. Однак при цьому поляризаційне виродження знімається. Найпростішим прикладом є діелектричний хвилевод, який демонструє поширення сильно локалізованих хвиль з різними дисперсіями ТЕ і ТМ мод. Таким чином, не існує поляризаційного ступеня свободи для планарних фотонних пристроїв з поширенням електромагнітної хвилі в площині, оскільки локалізовані ТЕ і ТМ моди у загальному випадку не вироджені. Це істотно обмежує функціональність плоских оптичних і планарних фотонних пристроїв. Зокрема, поляризатор хвилеводних мод не може бути створений без широкосмугового поляризаційного ТЕ-ТМ виродження.

У цій роботі ми показуємо можливе вирішення цієї фундаментальної проблеми за допомогою наноструктурування діелектричної пластинки. Мета дослідження полягає у поєднанні поляризаційного ТЕ-ТМ виродження та високого ступеня локалізації світла для хвилеводних мод. А саме, теоретично досліджено зонну діаграму періодичного субхвильового масиву кремнієвих циліндрів та продемонстровано широкосмугове поляризаційне виродження ТЕ та ТМ власних локалізованих мод цієї структури [3]. Запропонована концепція відкриває новий ступінь свободи локалізованого світла та потенційно може стати платформою для нового покоління поляризаційних пристроїв планарної фотоніки.

2. Рекордно ефективний захват світла в наноструктуроване оптоволокну. Оптичні волокна є ключовими пристроями сучасної фотоніки та успішно застосовуються в різноманітних галузях, включаючи телекомунікації та медицину. Найбільш вдалою і широко використовуюваною геометрією є волокно зі ступінчастим профілем показника заломлення, виготовлене з кремнезему з легованим сердечником, яке підтримує лише одну оптичну моду. Хоча фактичні можливості транспортування світла чудові, основна проблема виникає на початку волокна, де має збиратися світло. Недоліком комерційного одномодового оптоволокну є низький контраст показника заломлення між сердечником і оболонкою, що призводить до низької числової апертури. Як наслідок, світло може ефективно збиратися в оптоволокну в діапазоні кутів падіння лише до 20 градусів [4].

У цій роботі теоретично й експериментально показано, що нанесені на торці оптоволокон діелектричні наноструктури дозволяють суттєво підвищити захват світла, тобто перетворення падаючої плоскої хвилі на хвилеводну моду, до безпрецедентно високих рівнів.

Полімерні аксіально-симетричні наноструктури були виготовлені на торці волокна за допомогою технології прямого лазерного друку (direct laser writing). Використовуючи переваги унікальних властивостей технології нанодруку, нам вдалося перевершити функціональність оптоволокна на порядки у порівнянні з неструктурованим (Рис. 1). Різні типи аксіально-симетричних структур (наприклад, одношагові та двошагові решітки або аперіодичні масиви) були нанесені на торці одномодових оптоволокон SMF-28, що призвело до створення структур виняткової якості та ефективності захвату світла, що перевершують усі раніше відомі аналогічні пристрої [4]. Продемонстровано посилення захвату світла під кількома вибраними кутами та у межі великих кутових інтервалів.

Ця розробка може бути застосована в різноманітних передових галузях, які вимагають високоефективного збору світла в обраних кутових інтервалах, включаючи ендоскопію або квантові технології.

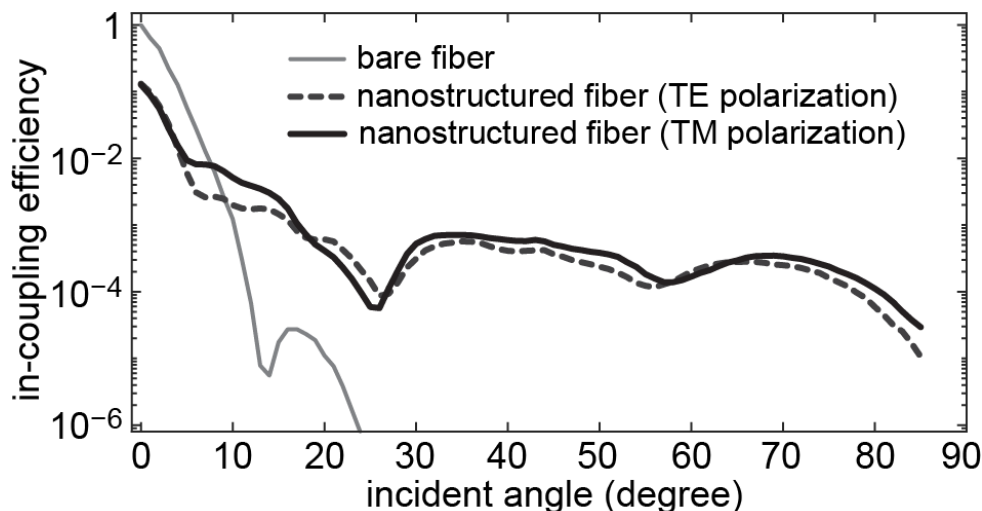


Рисунок 1. Експериментально виміряна ефективність захвату світла для аперіодичної аксіально-симетричної решітки (товсті чорні лінії) як функція кута падіння. Це вимірювання демонструє посилення захвату світла в оптоволокно на декілька порядків при будь-якому куті падіння більшому за 10° у порівнянні з волокном із порожнім неструктурованим торцем (тонка сіра лінія).

1. Green, M. A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients // Sol. Energy Mat. Sol. Cells.-2008.-**92**, N 11.-P. 1305-1310.
2. Staude, I., Pertsch, T., Kivshar, Y. S. All-dielectric resonant meta-optics lightens up // ACS Photonics.-2019.-**6**, N 4.-P. 802-814.
3. Yermakov, O., Polevoy, S. Merging polarization degeneracy and high localization with all-dielectric metasurfaces in microwave and near-infrared ranges // 2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP).-2022.-P. 1-4.
4. Yermakov, O., Zeisberger, M., Schneidewind, H., Kim, J., Bogdanov, A., Kivshar, Y., Schmidt, M. A. Advanced fiber in-coupling through nanoprinted axially symmetric structures // Appl. Phys. Rev.-2023.-**10**, N 1.-P. 011401.

Використання транспортуючих шарів на основі Zn_2SnO_4 для покращення ефективності перовскітових сонячних батарей у геліоенергетиці

Лісовенко О. І., Д'яченко О. В., Опанасюк А. С.
Сумський державний університет, м. Суми, вул. Римського – корсакова, 2, 4007, Україна,
e-mail: alexsuty87@ukr.net

У сучасному світі, з огляду на постійно зростаючі потреби в енергії, виникає необхідність бути енергетично незалежним та автономним, зокрема в кризових ситуаціях. Використання сонячної енергії для виробництва електроенергії є одним із ефективних способів, оскільки воно забезпечує стабільне та чисте джерело енергії.

Одним із найбільш перспективних напрямків розвитку геліоенергетики є розробка фотоелектричних елементів на основі перовскітів (perovskite solar cells - PSC). Для досягнення максимальної ефективності сонячних елементів, які базуються на перовскітах, потрібно розробляти нові матеріали для транспортування електронів (electron transporting layers - ETL), що представляє критичний етап у процесі створення ефективних сонячних елементів на основі перовскіту. Забезпечення ефективного транспорту електронів забезпечує максимальне використання сонячної енергії та досягнення високої ефективності перетворення електроенергії.

Одним з таких матеріалів є Zn_2SnO_4 , який можна отримати у формі щільної та однорідної тонкої плівки, яка є ефективним шаром для транспортування електронів в планарних перовскітних сонячних елементах. Плівка ZTO має відмінні антиблікові властивості і оптичну прозорість у всьому діапазоні довжин хвиль. Вона покращує якість перовскіта йодиду свинцю метиламонію ($MAPbI_3$), забезпечуючи підвищену кристалічність і більш плоску поверхню.

Ці тонкі плівки ETL мають також хороші оптичні та електричні властивості, які дозволяють максимально поглинати світло та збирати заряд у PSC. Таким чином, ZTO є багатообіцяючою альтернативою ETL для виготовлення високоякісних PSC. [2]

Сонячні батареї на основі перовскіту з верхнім струмопровідним трикомпонентним шаром Zn_2SnO_4 (ZTO), можуть досягати досить високої ефективності перетворення сонячної енергії в електроенергію до 16,38%. Це досягається завдяки кращому пропусканню світла, високій рухливості електронів, а також відповідному вирівнюванню енергетичних зон Zn_2SnO_4 , що допомагає ефективно збирати світло та заряд, та пригнічує рекомбінацію заряду у планарних пристроях [1].

Плівка ZTO блокує дірки, що полегшує видобуток і збір заряду на інтерфейсі ZTO/ $MAPbI_3$ і пригнічує рекомбінацію заряду через планарний елемент PSC. Завдяки цим властивостям, PSC зі струмопровідним шаром на основі оптимізованої тонкої плівки ZTO демонструє найкращу ефективність перетворення енергії 16,38% при сонячному освітленні AM 1,5G (100 мВт/см²) (Рис. 1 б).

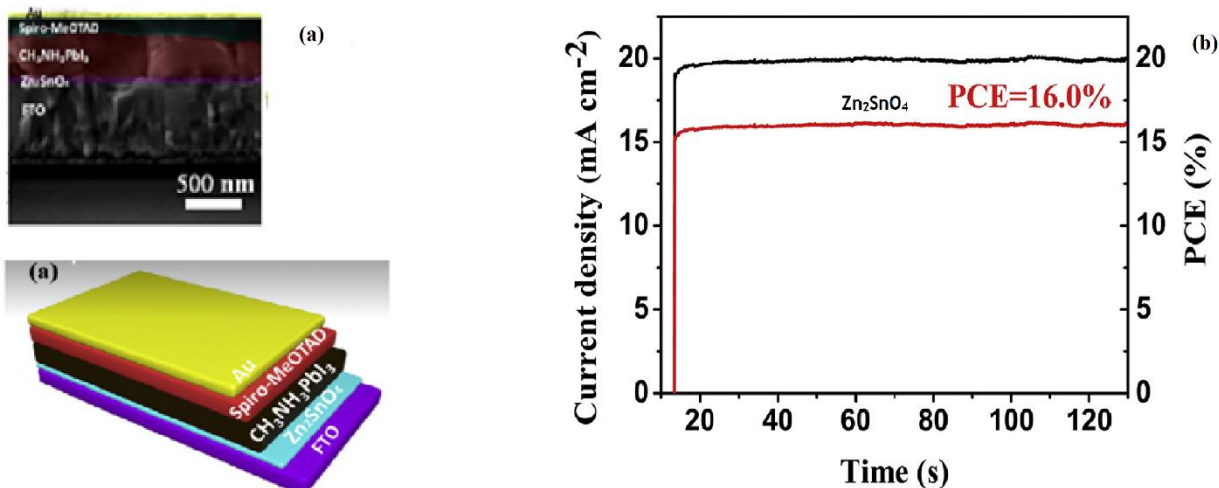


Рис. 1. Схема планарної архітектури фотоелектричного перетворювача на основі перовскіту

Потрійні оксиди металів можуть стати перспективною альтернативою для створення тонких плівок ETL для плоских перовскітових фотоелектричних перетворювачів з високою ефективністю. Порівняно зі скляною підкладкою, вкритою оксидом олова легованого фтором (FTO - fluorine-doped tin oxide), плівка ZTO демонструє покращене оптичне пропускання завдяки ефекту антивідблиску, що збільшує поглинання світла.

Застосування плівки ZTO як струмопровідного шару дозволяє сформувати високоякісні плівки перовскіту з покращеною кристалічністю, плоскою поверхнею та хорошим покриттям поверхні. Плівка ZTO також має високу рухливість електронів і міжфазне вирівнювання зон для збору заряду. Ці властивості дозволяють полегшити видобуток і збір заряду на інтерфейсі ZTO/перовскіту та пригнічувати рекомбінацію заряду.

Ці властивості підтверджують те, що ZTO може стати багатообіцяючою альтернативою для виготовлення високоякісних фотоелектричних перетворювачів на основі перовскітів.

1. Wu-QiangWu, Dehong Chen, Feng Li, Yi-Bing Cheng, Rachel A. Caruso, Solution-processed Zn₂SnO₄ electron transporting layer for efficient planar perovskite solar cells // *Materials Today Energy* xxx – 2017.- 1-7.
2. Q. Hu, J. Wu, C. Jiang, T. Liu, X. Que, R. Zhu, Q. Gong, "Graphene-Based Antibacterial Paper," *ACS Nano* 8 (2014) 10161-10167.

Генезис пористої структури термічно активованого вуглецевого матеріалу

І.І. Іванів, Н.Я. Іванічок, Д.С. Борчук, Р.В. Ільницький

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ, 76025, Україна
E-mail: iryna.ivani@gmail.com

Отримання пористого вуглецевого матеріалу (ВМ) з великою питомою площею поверхні можливе за умови взаємодії вихідної вуглецевмісної сировини з різними окислювальними агентами, (наприклад, вуглекислий газ чи водяна пара) при високих температурах 700-1100 °С, а також, в процесі подальшої термічної чи хімічної активації отриманого матеріалу. Проте, контроль термохімічних процесів, що призводять до утворення пор, є досить поширеною проблемою. Особливо актуальною стає ця проблема при отриманні ВМ для електродів електрохімічних конденсаторів, де важливим є не лише величина питомої поверхні, але й розподіл пор за їхніми розмірами.

В процесі нашої роботи було досліджено вплив термічної активації на розвиток пористої структури ВМ. Вихідний матеріал отримували методом термічної карбонізації при температурі 800 °С з відходів харчової промисловості – шкарлупи волоських горіхів [1]. Для покращення структурно-адсорбційних характеристик отриманого ВМ проводилася термічна активація при температурі 400 °С протягом 2 год.

Для визначення структурно-адсорбційних характеристик ВМ, проводили аналіз ізотерм адсорбції/десорбції азоту, отриманих при температурі -196 °С з використанням автоматичного сорбтометра Quantachrome Autosorb (Nova 2200e).

На рис. 1 показані типові ізотерми сорбції азоту для зразків ВМ. Вони належать до ізотерм II типу згідно класифікації IUPAC [2]. На ізотермах спостерігаються петлі гістерезису високого тиску, що зазвичай пов'язується з капілярною конденсацією в мезопорах. Також, для вихідного зразка спостерігається гістерезис низького тиску, який може бути пов'язаний з необоротною хімічною взаємодією адсорбата-адсорбента, набуханням просторового високомолекулярного каркаса адсорбенту чи утриманням молекул адсорбата в порах, розмір яких близький до розміру молекул адсорбата. Характер ізотерм свідчить про те, що температура активації впливає на пористу структуру ВМ.

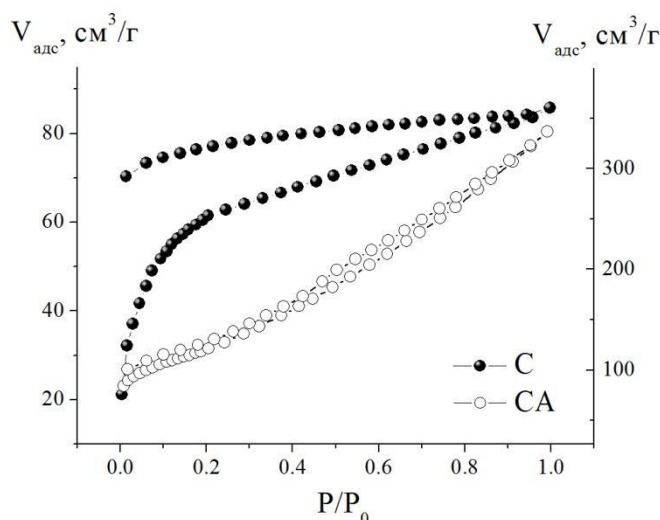


Рис. 1. Ізотерми сорбції азоту для вихідного (С) і термічно активованого протягом 2 год (СА) пористих ВМ.

Аналіз отриманих ізотерми дав можливість визначити характеристики пористої структури вуглецевих матеріалів (табл. 1). Як видно з таблиці, термічна активація призводить

до змін параметрів пористої структури ВМ. Зокрема, зростає значення питомої поверхні $S_{\text{БЕТ}}$, яка для зразка СА становить $431 \text{ м}^2/\text{г}$. При цьому, у даному зразку відсутні мікрори, а значення середнього діаметру пор зростає від $2,2 \text{ нм}$ до $4,8 \text{ нм}$.

Таблиця 1. Параметри пористої структури ВМ

Зразок	Питома площа поверхні ($\text{м}^2/\text{г}$)		Об'єм пор ($\text{см}^3/\text{г}$)		$V_{\text{мезо}}/V_{\Sigma}$ (%)	$d_{\text{пор}}$ (нм)
	$S_{\text{БЕТ}}$	$S_{\text{мікро}}$	V_{Σ}	$V_{\text{мезо}}$		
С	238	133	0,133	0,014	10,5	2,2
СА	431	–	0,521	0,390	74,9	4,8

Таким чином, термічна активація вихідної сировини сприяє збільшенню питомої площі поверхні ВМ та формує мезопористу структуру з порами, середній розмір яких $4,8 \text{ нм}$.

1. *Ivanichok N. Ya., Ivanichok O. M., Rachiy B. I., Kolkovskyi P. I., Budzulyak I. M., Kotsyubynsky V. O., Boychuk V. M., Khrushch L. Z.* Effect of the carbonization temperature of plant biomass on the structure, surface condition and electrical conductive properties of carbon nanoporous material // Journal of physical studies -2021.-**25**, N 3.-P. 3801(10 p.).
2. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Francisco R., Rouquerol J., Sing K. S. W.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry-2015.-**87**, N 9-10.-P. 1051-1070.

Дослідження структури активованого вуглецевого матеріалу методом Раман-спектроскопії

С.-В.С. Склепова¹, Б.І. Рачій¹, А.М. Солтис¹, С.І. Будзуляк², С.М. Климкович¹

¹ Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна
E-mail: sonja93sklepova@gmail.com

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лаїшкар'їва НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна

З метою отримання нанопористих вуглецевих матеріалів (ВМ) була застосована методика термохімічної активації відходів кавової гущі [1]. Отримана серія зразків (S400 ÷ S900), була позначена відповідно до кінцевої температури термохімічної активації. Наприклад, S600 – це ВМ, отриманий за температури термохімічної активації 600 °С. Було встановлено, що отримані матеріали мають питому площу поверхні в діапазоні від 400 до 1050 м²/г та об'єм пор від 0,23 – 0,51 см³/г в залежності від температури активації. Вуглецеві матеріали, отримані згідно цієї методики є, здебільшого, мікропористими ($d_{\text{пор}} < 2\text{нм}$).

Для виявлення впливу температури активації вихідної сировини на структуру отриманого нанопористого ВМ та ступінь його графітизації був застосований метод раманівської спектроскопії. Дані характеристики є важливими при дослідженні ВМ, оскільки вони впливають на електропровідні властивості матеріалу [2].

Раманівські спектри для активованих ВМ при різних температурах представлені на рис. 1, які є характерними для неупорядкованого графіту. На спектрах можна побачити дві різкі моди – пік D (характерний для неупорядкованого вуглецю) близько 1350 см⁻¹ та пік G (пов'язаний з графітовими доменами) близько 1580-1600 см⁻¹. Також, можна виділити дві групи ВМ, практично з однаковою інтенсивністю (S500-S600 та S700-S800). З рис. 1 видно, що збільшення температури активації призводить до зменшення інтенсивності спектрів та розмитості G- і D-моди.

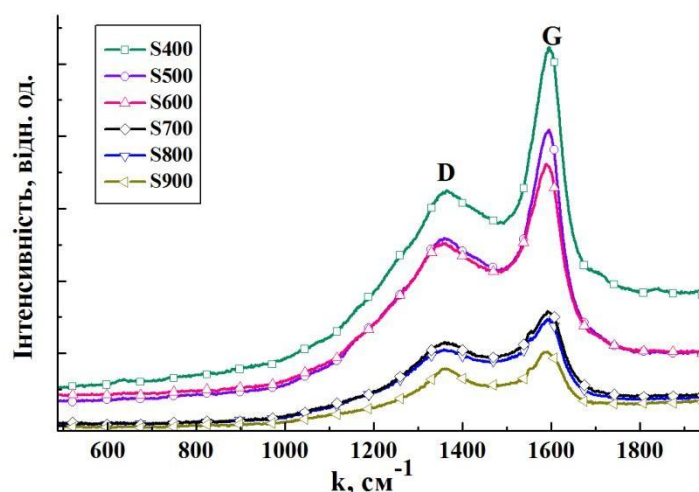


Рис. 1. Раманівські спектри для термохімічно активованих зразків ВМ

Використовуючи дані апроксимації Раман-спектрів, було визначено і проаналізовано середні розміри кристалітів графіту ВМ в залежності від температури термохімічної активації згідно рівняння, представленого в роботі [3]. Показано, що збільшення температури активації спочатку призводить до зменшення розміру вуглецевих частинок, від 7,8 нм (для зразка S400) до 6,5 (для S600), а потім розмір вуглецевих фрагментів зростає до 8,5 нм (зразок S900). Цілком ймовірно, що зменшення розміру вуглецевих фрагментів пов'язано з їх вигоранням при

температурі 500-600 °С. При більш високих температурах активації (700-900 °С) відбувається подальший термічний розкладом вихідної сировини та збільшення вмісту sp^3 вуглецю, що, ймовірно, призводить збільшення розміру вуглецевих фрагментів.

1. Sklepova S.-V., Gasyuk I., Ivanichok N., Kolkovskyi P., Kotsyubynsky V., Rachiy B. The porous structure of activated carbon-based on waste coffee grounds // *Phys. Chem. Solid St.*-2022.-**23**, N 3.-P. 484-490.
2. Ivanichok N. Ya., Ivanichok O. M., Rachiy B. I., Kolkovskyi P. I., Budzulyak I. M., Kotsyubynsky V. O., Boychuk V. M., Khrushch L. Z. Effect of the carbonization temperature of plant biomass on the structure, surface condition and electrical conductive properties of carbon nanoporous material // *Journal of physical studies* -2021.-**25**, N 3.-P. 3801(10 p.).
3. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cançado L. G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // *Physical Chemistry Chemical Physics*.-2007.-**9**.-P. 1276-1290.

Фрактальна структура термічно активованого вуглецевого матеріалу

О.М. Іванічок¹, П.І. Колковський², І.М. Будзуляк¹

¹ Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

E-mail: iomm@ukr.net

² Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

Вуглецеві матеріали (ВМ) мають складну структуру і властивості, які залежать від їх морфології та розподілу пор за розмірами. Дослідження фрактальної розмірності ВМ можуть допомогти визначити їх структурні особливості, такі як розмір і форму пор та шорсткість поверхні; оцінити механічну міцність та зносостійкості; краще зрозуміти фізичні і хімічні властивості ВМ для подальшого їх використання в різних застосуваннях, таких як електроніка, катализ, енергетика, медицина та інше.

Нами досліджено фрактальну структуру пористого ВМ, отриманого методом карбонізації рослинної біомаси при температурі 1073 К (зразок С) та подальшої термічної активації при температурі 673 ± 3 К протягом 2 год (зразок СА).

Фрактальну розмірність (D) вуглецевих зразків розраховували за методом Френкеля-Хелсі-Хілла на основі даних методу низькотемпературної порометрії. Ізотерми сорбції азоту отримували на аналізаторі Autosorb Nova 2200e (Quantachrome Instruments) в інтервалі відносних тисків $P/P_0 = 0,0 \div 1,0$ при температурі 77 К [1].

Фрактальну розмірність поверхні зразків С і СА досліджували, аналізуючи графічну залежність $\ln V$ від $\ln[\ln(P_0/P)]$ (рис. 1), використовуючи адсорбційну гілку ізотерми азоту. Криві апроксимації були розділені на два сегменти, через наявність двох різних фрактальних особливостей у мікро- і мезопорах ВМ. Усі апроксимаційні криві демонструють хорошу відповідність з коефіцієнтом кореляції $R^2 > 0,99$.

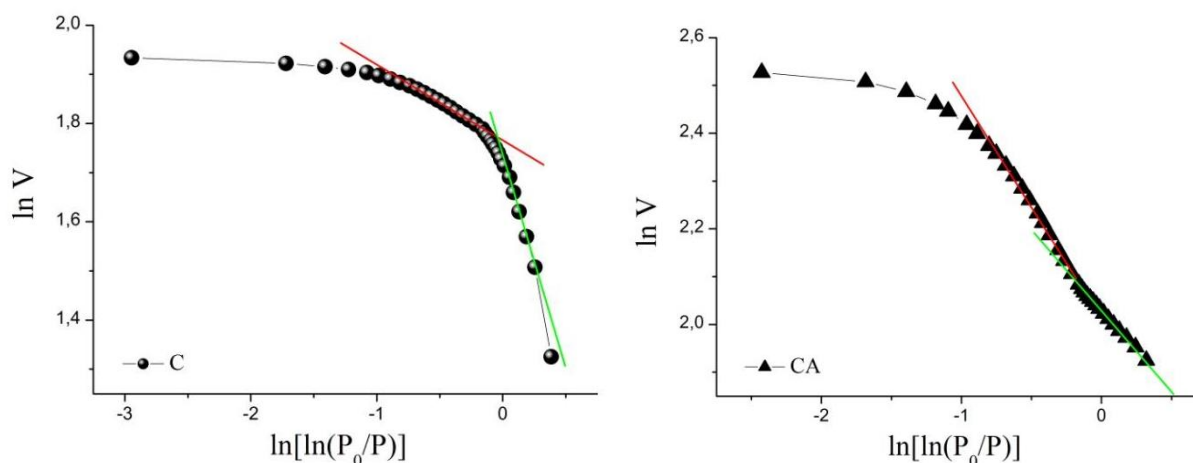


Рис. 1. Залежність $\ln V$ від $\ln[\ln(P_0/P)]$ для зразків ВМ

Дослідження вказують на те, що фрактальні розмірності D_1 і D_2 і для вихідного (С), і для термічно активованого (СА) ВМ мають значення в діапазоні між 2 і 3 (табл. 1), що збігається з визначенням фрактальної розмірності [2]. D_1 , яка описує шорсткість поверхні мікропор, для зразка СА має значно вищі значення (2,69) ніж для вихідного зразка С (2,17), тоді як D_2 (описує шорсткість поверхні мезопор) для зразка С є більшою. Також, для зразка С значення $D_1 < D_2$, тобто поверхня мікропор даного ВМ є більш гладкою, ніж поверхня мезопор.

Таблиця 1. Фрактальні розмірності поверхні ВМ

Зразок	Область відносних тисків $P/P_0 \leq 0,4$				Область відносних тисків $P/P_0 > 0,4$			
	Slope	Intercept	R^2	D_1	Slope	Intercept	R^2	D_2
С	-0,830±0,003	1,73±0,004	0,996	2,17	-0,115±0,003	1,79±0,002	0,991	2,88
СА	-0,308±0,002	2,03±0,002	1	2,69	-0,379±0,01	2,07±0,01	0,994	2,62

1. *Neimark A.V.* A New Approach to the Determination of the Surface Fractal Dimension of Porous Solids // *Physica A.*-1992.-**191**.-P. 158-167.
2. *Lung C. W., Zhang S. Z.* Fractal dimension of the fractured surface of materials // *Physica D.*-1989.-**38**. - P. 242-24



Пошта для зв'язку ispconf@gmail.com

Голова оргкомітету:
Дубіковський Олександр

Оргкомітет:
Ісаєва Оксана
Дремлюженко Ксенія
Мазур Назар
Мазяр Денис
Сабов Томаш
Федоренко Артем
Калюжний Владислав