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

Збірник тез
Abstract books
Київ, Україна
Kyiv, Ukraine

Національна академія наук України

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

УДК. 539.2
Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2021» з міжнародною участю, Київ, 5-7 квітня 2021 року, Україна. – 103 с.

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

© Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова.

ISBN 978-966-02-9603-9 (електронне видання)

Секція 1

Напівпровідникове матеріалознавство

Semiconductor Materials

Оптоелектронні параметри тонких плівок ZnO:Al

А.І. Кашуба, І.В. Семків, Г.А. Ільчук, Р.Ю. Петрусь

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

Тонкі плівки ZnO привертають значну увагу дослідників як перспективний матеріал для елементів сонячної енергетики, газових датчиків [1, 2] та інших застосувань. У класичному випадку оксид цинку - це широкозонний напівпровідник з високою енергією зв'язку екситону 60 меВ [3].

Відомо, що оптичні властивості тонких напівпровідникових плівок залежать від методу осадження [4]. В даний час для отримання тонких плівок ZnO використовуються різні методи: методом магнетронного напилення (RF), розпилювальний піроліз, покриття (spin coating), імпульсне лазерне осадження та інші.

ZnO зазвичай легують різними хімічними елементами для зміни оптичного пропускання відповідних тонких плівок шляхом зміни їх електричних, оптичних та інших властивостей. Ступінь легування Al відіграє важливу роль у збільшенні оптичного зазору тонких плівок ZnO та підвищенні їх оптичної прозорості. У більшості випадків легування тонких плівок призводить до збільшення значення зазору [5, 6], спричиненого впливом ефекту Бурштейна-Мосса [5, 6] та збільшенням дефектів [6] (Zn, O вакансії). У деяких дослідженнях [7] було повідомлено, що легування різними хімічними елементами призводить до зменшення ширини зазору, або величина зазору залишається майже незалежною від легування.

Як наслідок, фізичні властивості тонких плівок оксиду цинку можуть залежати від методу осадження, або легуючого хімічного елемента. Оскільки, одним із переважних застосувань тонких плівок оксиду цинку є сонячна енергетика та газова сенсорика, важливо знати поведінку оптичних функцій та оптичних констант (включаючи оптичну рухливість, час релаксації та оптичний опір).

Тому в дані роботі, представлено результати дослідження дисперсії оптичних функцій та оптичних констант для тонких плівки оксиду цинку легованого алюмінієм (ZnO:Al, 2.5 wt.% Al). Осадження тонких плівок виконують методом магнетронного напилення.

Тонкі плівки ZnO:Al, кристалізується в гексагональній структурі (тип структури - ZnO, просторова група $P6_3mc$ (No 186), з розмірами елементарної комірки a= 3,226(2) Å і c= 5,155(6) Å (V= 46,49(6) Å^3). Спектри оптичного пропускання (300–2500 нм) показали, що тонка плівка ZnO:Al описується високою оптичною якість (підтвердженням слугує наявність інтерференційних максимумів та мінімумів на рисунку 1), а оптична ширина забороненої зони (E_g= 3,26 еВ) дуже близька до нелегованих зразків (E_g= 3,22 еВ).

Встановлено спектральну поведінку наступних оптичних функцій: показника заломлення, коефіцієнта екстинкції, показника поглинання, діелектричних функції та оптичної провідності. Значення енергії Урбаха та сили осцилятора розраховано на основі спектральної поведінки коефіцієнта поглинання та показника заломлення, відповідно. Спостерігається збільшення енергії Урбаха для легованої Al тонкої плівки ZnO порівняно з нелегованою та

майже подвійне збільшення сили оптичного осцилятора. Виявлене зростання енергії Урбаха може бути спричинено збільшенням енергетичної ширини локалізованих електронних енергетичних станів тонких плівок внаслідок збільшення атомного розладу. Вперше для досліджуваних тонких плівок ZnO встановлено вплив легування алюмінієм на значення величини оптичної рухливості (μ_{opt}), оптичного опору (ρ_{opt}) та часу релаксації (τ) (Таблиця 1). Легування тонких плівок ZnO алюмінієм призводить до збільшення оптичної рухливості, часу релаксації та частоти плазми, що було виявлено порівнянням з довідковими даними для нелегованого ZnO. Завдяки хорошим оптичним властивостям, ця тонка плівка є добрим кандидатом як матеріал для оптоелектронних пристроїв.

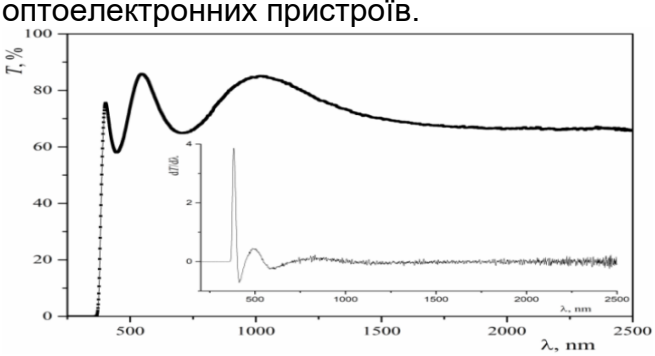


Рис. 1. Спектри пропускання тонкої плівки ZnO:Al (2.5 wt.% Al). Вставка: перша похідна від спектру пропускання для визначення оптичної ширини забороненої зони.

Таблиця 1. Оптоелектронні константи тонких плівок ZnO:Al, отримані в результаті аналізу оптичних діелектричних функцій

Зразок	**Метод осадження**	$\left(\frac{N_c}{m^*}\right)$, ***kg⁻¹ m⁻³***	**μ_{opt}, $m^2/V\cdot s$**	**ρ_{opt}, $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$**	***τ, s***
ZnO:Al (2.5 wt.%)	RF	$1.23\cdot10^{57}$	$6.7\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-5}$	$1.68\cdot10^{-14}$
ZnO*	Coating	$1.208\cdot10^{57}$	$3.643\cdot10^{-3}$	$3.544\cdot10^{-6}$	$0.913\cdot10^{-14}$
ZnO:Fe-Ni (2 %)*	Coating	$2.167\cdot10^{57}$	$5.095\cdot10^{-3}$	$1.412\cdot10^{-6}$	$1.276\cdot10^{-14}$

*- Див. [7]

1. *Treharne R.E., Seymour-Pierce A., Durose K.* Optical Design and fabrication of fully sputtered CdTe/CdS solar cells // Journal of Physics: Conference Series.-2011.-**286**.-P. 012038.

2. *Latyshev V.M., Berestok T.O., Opanasyuk A.S., Kornyushchenko A.S., Perekrestov V.I.* Nanostructured ZnO films for potential use in LPG gas sensors / Solid State Sciences.-2017.-**67**.-P. 109.

3. *Bouchenak Khelladi N., Chabane Sari N.E.* Optical properties of ZnO thin film / Advances in Materials Science.-2013.-**13**.-P. 21.

4. *Bilgina V., Sarica E., Demirselcuk B., Ertürk K.* Characterization of CdS films and CdS/Si heterojunctions prepared by ultrasonic spray pyrolysis and their response to light / Physica B: Condensed Matter.-2020.-**559**.-P. 412499.

5. *Gabas M., Landa-Cánovas A., Costa-Krämer J.L., Agulló-Rueda F., González-Elipe A.R., Díaz-Carrasco P., Hernández-Moro J., Lorite I., Herrero P., Castillero P., Barranco A., Ramos-Barrado J.R.* Differences in n-type doping efficiency between Al- and Ga-ZnO films / J. Appl. Phys.-2013.-**113**.-P. 163709.

6. *Bovgyra O., Kovalenko M., Bovhyra R., Dzikovskyi V.,* Effect of In, Ga and Al heavy doping on electronic structure of ZnO: first principle calculation / Journal of Physical Studies.-2019.-**23**.-P. 4301(6p.).

7. *Alsaad A.M., Ahmad A.A., Al-Bataineh Q.M., Bani-Salameh A.A., Abdullah H.S., Qattan I.A., Albataineh Z.M., Telfah A.D.,* Optical, structural, and crystal defects characterizations of dip synthesized (Fe-Ni) Co-doped ZnO thin films / Materials.-2020.-**13**.-P. 1737.

Моделювання кристалічної структури тонких плівок систем Pb-Cd-Te

Л. Никируй, Я. Яворський, І. Яремій, Б. Найдич

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

Тонкі плівки матеріалів на основі PbTe мають перспективу застосування для мініатюрних пристроїв чи різних гнучких систем, що забезпечує практичне значення таких структур у якості термоелектричних мікромодулів чи охолоджувачів [1]. Керувати електричними та оптичними властивостями функціональних матеріалів на основі халькогенідних сполук можна не тільки зміною форми і розмірів плівок, а і шляхом уведення домішок або утворення твердих розчинів. У випадку сполук $Pb_{1-x}Cd_xTe$ ($0 < x < 0{,}11$), збільшення вмісту кадмію призводить до монотонного зростання ширини забороненої зони [2]. А надмірне легування призводить до формування нанорозмірних включень, що служать ефективними центрами розсіювання фононів [3].

Морфологія плівки пов'язана зі стабільністю її поверхні. Кристалічні структури прагнуть мінімізувати свою загальну поверхневу енергію, відповідно до теореми Вульфа. Оптимізацію геометрії такої структури добре можна виконати із застосуванням теорії функціоналу густини (DFT) [4].

Метою роботи є дослідження зміни кристалічної структури тонких плівок PbTe в залежності від вмісту домішки Cd для подальшого розрахунку термодинамічних параметрів. Аналіз цих даних дозволяє робити висновки про характер перебудови поверхні тонкої плівки в процесі росту.

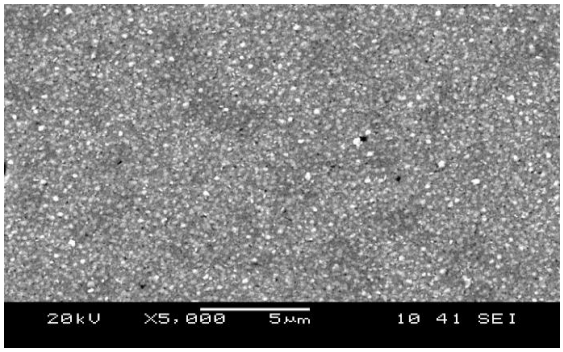


Рис. 1. СЕМ–зображення поверхні тонкої плівки $Pb_{0,9}Cd_{0,1}Te$:Pb зі збільшенням 5000 разів. Час напилення 80 с.

Тонкі плівки $Pb_{0,9}Cd_{0,1}Te$ виготовляли з наперед синтезованих матеріалів шляхом випаровування у відкритому вакуумі на підкладки зі скла та кремнію. Температура підкладок становила $T_S = 473$ К, а випарника – $T_E = 833$ К. Товщину плівок задавали часом випаровування в діапазоні (20–80) с та вимірювали на мікроінтерферометрі МІІ-4. Методами рентгенівської дифракції виявлено, що структура зразка залишилася однофазною і положення атомів відповідали структурі кам'яної солі. Встановлено, що в плівці товщиною 338 нм є 95% орієнтованих кристалів, а в плівці товщиною 270 нм – 93%. Моделювання кристалічної структури та термодинамічних властивостей проводилось на програмному забезпеченні PC Gamess (Firefly) [5].

Для коректної побудови вихідного кластеру здійснено моделювання структури на основі аналізу дефектної підсистеми, яка детально вивчена для випадку бінарних сполук. Розрахункові дані свідчать, що твердим розчинам $Pb_{1-x}Cd_xTe$ енергетично вигідніше знаходитись в структурі NaCl. Для вивчення їх властивостей розроблено чотири моделі кластерів, в яких збережено склад та рівномірність в розміщенні атомів кадмію для врахування всіх можливих комбінацій (рис. 2)

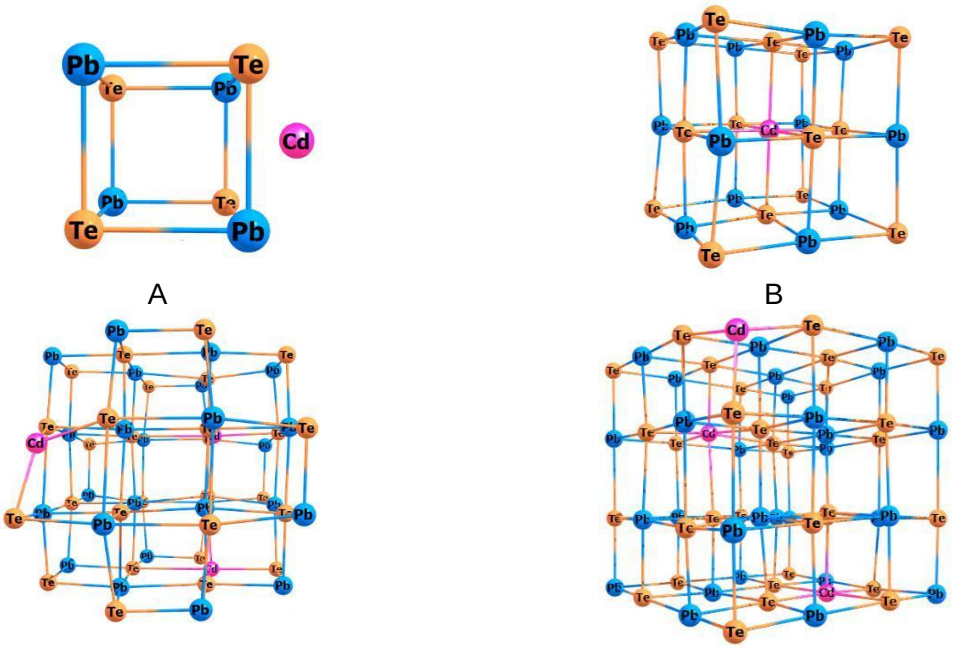


Рис. 2. Моделі кластерів PbCdTe: A) Pb_4Te_4, B) $Pb_{13}Cd_1Te_{13}$, C) $Pb_{25}Cd_3Te_{28}$ та D) $Pb_{29}Cd_3Te_{32}$

За рахунок невеликих розмірів досліджуваних плівкових структур, поверхня відіграє ключову роль при описі властивостей системи. Так, зокрема, внесок густини електронних станів (DOS) на поверхні кластерів, що складаються із 64 атомів становить близько 84 % від внеску всього кластера.

Трикоординовані атоми кадмію зберігають тенденцію до утворення гексагонально розміщених зв'язків (кути між зв'язками становлять близько 106º) і зменшення міжатомної відстані. Чотири- та п'ятикоординовані атоми кадмію також демонструють сильне притягування до сусідніх атомів, проте, симетричне їх розміщення у структурі і значна ступінь іонності зв'язків у кадмій телуридах спричиняють меншу зміну міжатомної відстані та збереження структури базової сполуки. Атоми кадмію, що заміщують атоми плюмбуму, не змінюють структуру сполуки, утворюють вісім зв'язків і спричиняють зарядову нерівномірність в області цих включень.

1. *Snyder G.J., Toberer E.S.* Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group. – 2011. – P. 101–110.

2. *Bukała M., Sankowski P., Buczko R., Kacman P.* // Physical Review B. – 2012. – **86**. – P. 085205.

3. *Wu D., Zhao L.-D., Zheng F., Jin L., Kanatzidis M.G., He J.* // Adv. Mater. – 2016. – **28**. – P. 2737–2743.

4. *Wang J. and Wang S.Q.* Surface energy and work function of fcc and bcc crystals: Density functional study // Surface Science. – 2014. – **630**. – P. 216-224.

5. *Gordon M.S., Schmidt M.W.* "Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years". (Elsevier, Amsterdam, 2005). – P. 1167-1189.

Розробка діодних структур з п’єзовластивостями

К.Є. Балашов[1], Т. В. Семікіна[1,2]
[1] НТУУ КПІ ім. Ігоря Сікорського, проспект Перемоги, 37, Київ, 03056
E-mail: kyryllb@gmail.com
[2] Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна
E-mail: tanyasemikina@gmail.com

Галузь вивчення п’єзофототронного ефекту в напівпровідникових тонких плівках є новою. Використання матеріалів, котрі одночасно мають декілька властивостей, а саме є напівпровідниками, п’єзоелектриками та мають фотоелектричні властивості дозволяє створити принципово новий клас напівпровідникових приладів, особливо в галузі сенсорики та фотовольтаїки. Отримання плівок групи A_2B_6, до яких відносяться CdS, CdTe, CdSe, ZnS, ZnSe, ZnO з наявним п’єзоефектом є актуальною задачею. В даній роботі об’єктом дослідження є діодні структури на основі напівпровідникових плівок. А сааме досліджувались структури з плівками CdS, CdTe, CdSe, ZnS, ZnSe вирощених методом термічного випаровування на гнучкій молібденовій підкладинці. Технологія отримання плівок представлена в роботі [1]. Зверху на плівки був нанесений тонкий шар виродженого напівпровідника Cu_xS, що дозволило сформувати діодну бар’єрну структуру. Для дослідження фотодіодних властивостей було зроблено виміри вольт- амперних характеристик (ВАХ) в темновому та світловому режимах. Вимірювання проводились за допомогою джерела живлення, вольтметра і амперметра. Межі вимірювань по напрузі становили від -2 В до 2 В, для попередження можливого пробою структур. Під час дослідження п’єзофототронного ефекту зразки знаходились під тиском, починаючи з 5 кПа. Один з отриманих результатів ВАХ для зразка Mo-CdS-Cu_xS представлено на рис. 1 (виміри в темновому режимі) та рис. 2 (виміри при освітленні).

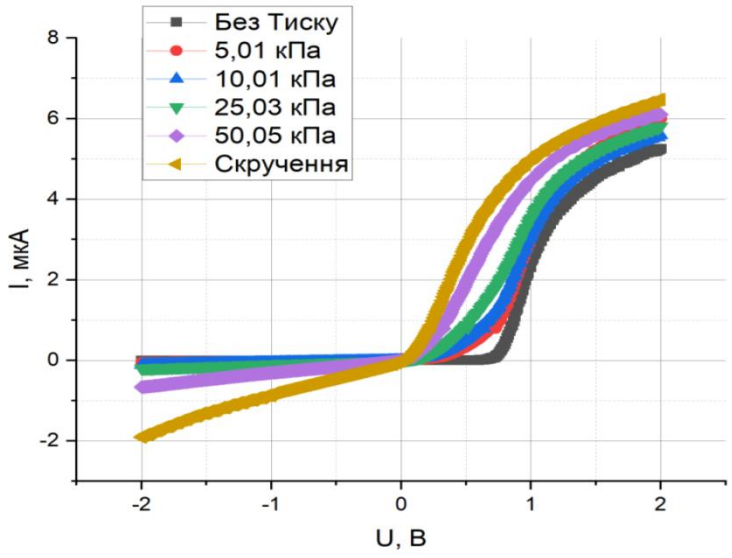


Рис.1 ВАХ структури Mo-CdS-Cu_xS без освітлення.

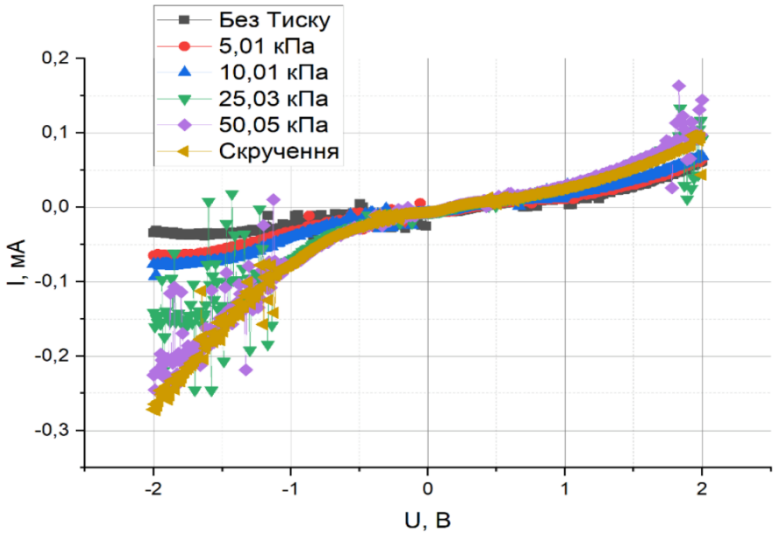


Рис. 2. ВАХ структури Mo-CdS-Cu_xS при освітленні.

В якості джерела освітлення було використано білий світлодіод з потужністю освітлення 30мВт/см^2. З отриманих ВАХ було визначено, що між напівпровідниковими плівками сформовано випрямляючий бар'єр і структура має діодну характеристику. Було спостережено збільшення зворотнього та прямого струму при збільшенні величини тиску, що дозволяє зробити висновок про наявність п'єзофототронного ефекту. Для порівняльного аналізу отриманих результатів для різних структур було розраховано значення чутливості зворотнього та прямого струму до тиску за наступною формулою:

$S = \frac{I_т - I_0}{I_0}$, де $I_т$ – струм з тиском, I_0 – струм без тиску.

Найбільша чутливість в діапазоні 0 – 77,31 абсолютних одиниць спостерігається для зворотного струму без освітлення для структур з плівкою CdS. Так, для цих структур при освітленні чутливість до тиску по зворотній гілці ВАХ складає 0 – 7,73. Зміна чутливості до величини прикладеного тиску спостерігається також на прямій гілці ВАХ. Так без освітлення S знаходиться в інтервалі 0 – 0,35, а при освітленні S збільшується до величин 0 – 1,38. Чутливість струму до тиску для структур з плівками CdTe, CdSe, ZnS, ZnSe була меншою.

Таким чином, в роботі було отримано, що гетероструктури на основі плівок A_2B_6 демонструють наявність п'єзофототронного ефекту, що може знайти своє застосування в розробці нових функціональних пристроїв.

1. Н.В. Ярошенко, Т.В. Семикина, Ю.Н. Бобренко, W.Paszkowicz, Л.Н. Шмырева, В.Н. Комащенко. Получение тонкопленочных гетероструктур методом горячих стенок и исследование механизмов токопереноса// Электроника и связь. – 2011. - Т 2. - No 61. - С. 28-33.

Дослідження п’єзофототронного ефекту

В. Клименко[1], Т. В. Семікіна[1,2]

[1] НТУУ КПІ ім. Ігоря Сікорського, проспект Перемоги, 37, Київ, 03056
E-mail: vlad.klimiemko@gmail.com
[2] Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна
E-mail: tanyasemikina@gmail.com

Представлена робота присвячена дослідженню п’єзофототронного ефекту в гетеро структурах на основі матеріалів групи A2B6.

П'єзотронікою називають нову галузь електроніки, в якій застосовується п'єзопотенціал, наприклад, в якості напруги «затвору» для керування перенесенням заряду на межі розподілу. П'єзофототронний ефект полягає в використанні п'єзопотенціалу для управління генерацією, перенесенням, розподілом і / або рекомбінацією носіїв для поліпшення характеристик оптоелектронних пристроїв, таких як фотонний детектор, сонячний елемент і світлодіод. П'єзотроніка може мати важливе застосування в сенсорах, кремнієвій електроніці, MEMS пристроях, нано-робототехніці і активній гнучкій електроніці.

Об’єктом дослідження були гетероструктури отримані методом термічного осадження. Приклад досліджуваної структури наведено на рис.1. Вивчення п’єзофототронного ефекту структур було проведено шляхом вимірів вольт-амперних характеристик (ВАХ) при освітленні та в темноті, без тиску/при прикладанні тиску до структури, а також при скручуванні.

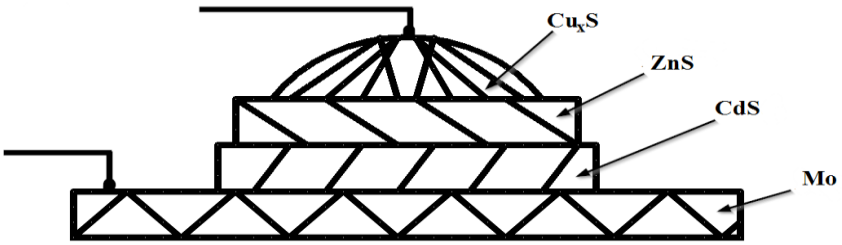


Рис. 1. Схематичне зображення отриманих та досліджених структур.

ВАХ мали вигляд випрямних характеристик, що є показником того, що сформовано бар’єр між осадженими плівками n-типу та p-типу провідності, а оскільки ті матеріали різні, то ми маємо гетероструктуру. Таким чином було досліджено гетероструктури чотирьох груп:

- зразки на гнучкій молібденовій фользі, а саме плівки CdS товщиною 3 мкм, на які осаджено шар виродженого напівпровіднику p-типу Cu_xS товщиною 60 нм;
- зразки на молібденовій фользі, CdS товщиною 3 мкм, на які було нанесено плівки ZnS товщиною 200 нм та верхній контакт Cu_xS;
- класична структура сонячного елементу CdS-CdTe, осаджена на молібденову фольгу і зверху нанесено Cu_xS;

- класична структура сонячного елементу CdS-CdTe, осаджена на ситалеву підкладинку, на яку було нанесено молібденову плівку в якості нижнього струмоз'ємного контакту, верхній контакт – Cu_xS.

Виміри першої групи зразків –Mo-CdS-Cu_xS – показали, що зворотній фотострум збільшується при прикладанні тиску. Найменше збільшення струму було для випадку скрученого зразку, крім того збільшення струму спостерігається і на прямій гілці ВАХ. Цей результат збігається із нашим передбаченням, що напівпровідникові гексагональні фоточутливі плівки CdS мають п'єзофототронний ефект.

Позитивний результат по збільшенні фотоструму при прикладанні тиску було також отримано для другої групи зразків –Mo-CdS-ZnS-Cu_xS. Третя група зразків – Mo-CdS-CdTe-Cu_xS –мала невеликий п'єзофототронний ефект на зворотній гілці ВАХ. Невелика величина п'єзофототронного ефекту пояснюється тим, що товщина плівки CdS в цій структурі була мала, а саме 200 нм. Як відомо кристалічна структура плівок CdTe, товщина якої в нашому випадку складала 1мкм, може бути як кубічною так і гексагональною. Кубічна структура є центросиметричною і тому не має п'єзоефекту. Скоріш за все п'єзофототронний ефект, що спостерігається, обумовлений тільки шаром CdS. Тому ми не можемо говорити про перспективи підвищенні ефективності сонячних елементів на основі структури CdS-CdTe.

При дослідженні зразків 4-тої групи –ситал-Mo-CdS-CdTe-Cu_xS –було отримано, що зразки працюють як сонячні елементи завдяки наявності фотовентильного ефекту, але збільшення фотоструму при тиску не спостерігається.

Для кількісного порівняння зразків чотирьох груп було розраховано основні параметри діодних структур та зроблено наступні висновки:

1. Коефіцієнт неідеальності діоду збільшується при збільшенні тиску на зразок, що викликано деформаціями кристалічної гратки, які ми вносимо при прикладанні тиску.
2. Опір по постійному струму зменшується при прикладанні тиску. То є доказом того, що наша структура має п'єзофототронний ефект і зменшення струму обумовлено появою додаткового заряду за рахунок п'єзоефекту.
3. Диференційний опір при прикладанні тиску зменшується також. Зворотній опір та диференціальний опір по зворотній гілці також зменшується при прикладанні тиску для зразків 1-ї та 2-ї груп.
4. Коефіцієнт випрямлення при прикладанні тиску зменшується для зразків 1-ї та 2-ї груп, тому що при прикладанні тиску в нас є збільшення як прямого так і зворотного струму на ВАХ.
5. Зміна висоти бар'єру, яка демонструє чутливість до тиску, збільшується при прикладанні тиску.
6. Значення відгуку по зміні опору, що є по суті відносною зміною опору при прикладанні тиску, розрізнюється для темнових та світлових характеристик.

Аналіз діодних параметрів показав наступне: диференційний опір по прямій гілці змінюється від значення 50 Ом для зразків із CdTe на фользі, до значень 10^6 Ом для зразків CdS-ZnS на фользі. Для класичних діодів на p-n переході диференційний опір має бути одиниці Ом. Але матеріали із п'єзовластивостями зазвичай є діелектриками і для того щоб напівпровідник мав п'єзовластивості потрібно, щоб його опір був великий, що ми і отримали із

наших розрахунків і вимірів, які показали, що зразки CdS-ZnS мають найбільший п’єзофототронний ефект.

В результаті проведених досліджень показана наявність п'єзофототронного ефектів в розглянутих гетероструктурах, тому їх доречно використовувати в конструкціях п’єзодатчиків, в п’єзофототронних пристроях та п’єзоелектриці.

Аналіз температурної залежності теплопровідності клатратних термоелектриків

Ю.В Горбатенко, О.І. Кривчіков

Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Вєркіна 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 фізико-хімічними властивостями. В даній роботі проведено аналіз теплопровідності клатратних термоелектриків $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ (BGG) та $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ (BGS), в яких в процесі росту кристалів варіювалося співвідношення Ga:Ge або Ga:Sn для реалізації термоелектрика з носіями n-типу або p-типу. Показано, що для зразків p-типу в кристалах (BGS) та (BGG) температурна залежність теплопровідності демонструє склоподібну поведінку, в той час як для зразків n-типу спостерігається максимум, що вказує на кристалічну поведінку к(Т).

Показано, що температурні залежності теплопровідності кристалів з провідністю n-типу можуть бути представлені у вигляді суми двох доданків $\kappa = A/T+B$ – фононного та дифузонного, що має місце у випадку орієнтаційно-впорядкованих діелектричних молекулярних кристалів. Перший внесок A/T зазвичай пов'язують з трьохфононними процесами розсіяння – він обернено пропорційно залежить від температури, і він домінує в упорядкованих кристалах при температурах вище фононного максимуму. Другий внесок, дифузонний B, при низьких температурах слабко залежить від температури, при високих температурах він майже не залежить від температури, проте він стає домінуючим в розупорядкованих твердих тілах (склі), де порушується трансляційний порядок. Таким чином, дифузонний внесок B в теплопровідність в деякому сенсі є універсальним, оскільки він не залежить від кристалічної структури та від природи матеріалу.

1. *Avila, M.A., Suekuni, K., Umeo, K., Fukuoka, H., Yamanaka, S., & Takabatake, T. Glasslike versus crystalline thermal conductivity in carrier-tuned $Ba_8Ga_{16}X_{30}$ clathrates (X= Ge, Sn). // Physical Review B, -2006.**-74**, N 12.-P. 125109.*

Дослідження вуглецевих плівок методом еліпсометрії

Д. Зелінський[1], Т. Семікіна[1,2], О. Кондратенко[2], В. Горохов[3]

[1] НТУУ КПІ ім. Ігоря Сікорського, проспект Перемоги, 37, Київ, 03056
E-mail: zelinskiy.d@ukr.net
[2] Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна
[3] Інститут надтвердих матеріалів ім.В.М.Бакуля НАН України, вулиця Автозаводська, 2, Київ, Київська обл., 04074, Україна

Вуглецеві плівки, в тому числі плівки аморфного, наноструктурованого і алмазоподібного вуглецю, завдяки таким властивостям, як хімічна інертність, інфрачервона прозорість, твердість, зносостійкість, низький коефіцієнт тертя, біосумістність знаходять застосування в оптиці і електроніці, машинобудуванні, медицині, в якості зносостійких покриттів для жорстких дисків, оптичних пристроїв, а також в напівпровідникових технологіях і електрохімічних додатках. Можливість управління властивостями вуглецевих матеріалів базується на зміні кристалічної структури та характері міжатомних зв'язків завдяки впливу технологічних чинників. Найбільший вплив на властивості плівок має співвідношення sp^2- і sp^3- гібридизованого вуглецю.

В представленій роботі представлено результати дослідження вуглецевих плівок методом еліпсометрії на еліпсометрі «Semilab SE-2000». Плівки були осаджені на установці плазмохімічного осадження на скляні підкладинки.

Плазмохімічна установка, використана для осадження плівок, найкраще підходить для осадження a-C:H плівок, що може використовуватись в якості функціональних покриттів виробів оптики та електроніки. Підкладки реактору виготовлені за конструкцією планарного типу, що дає змогу отримати покриття різної товщини та досить великих розмірів. Під час осадження досліджувався вплив напруги автозміщення, час осадження та тип прекурсору (див. Табл.1).

Таблиця 1. Результати вимірювань еліпсометрії

Номер плівки	**Час осадження, хв**	**Напруга автозміщення, В**	**Прекурсори**	**Ширина забороненої зони E_g, еВ**
1	12	-100	H_2CH_2	2.3
2	6	-200	H_2CH_2	2.05
3	4	-250	H_2CH_2	2.15
4	18	-100	$H_2CH_2N_2$	2.45
5	10	-200	$H_2CH_2N_2$	2.2
6	6	-250	$H_2CH_2N_2$	2.1
7	24	-100	HCH_4N_2	2.5
8	12	-200	HCH_4N_2	2.2
9	10	-250	HCH_4N_2	2.15

При виконанні еліпсометричних вимірів співвідношення амплітуд p і s компонентів падаючого пучка світла та зсув фаз між ними вимірювали змінюючи кути падіння випромінювання (як 50°, 55°, 60°, 65° і 70°). Результати

були оброблені за допомогою фірмового програмного забезпечення Semilab та представлені на рис.1 та рис.2. Було отримано, що ширина забороненої зоні плівок змінюється від 2,05 еВ до 2,45 еВ.

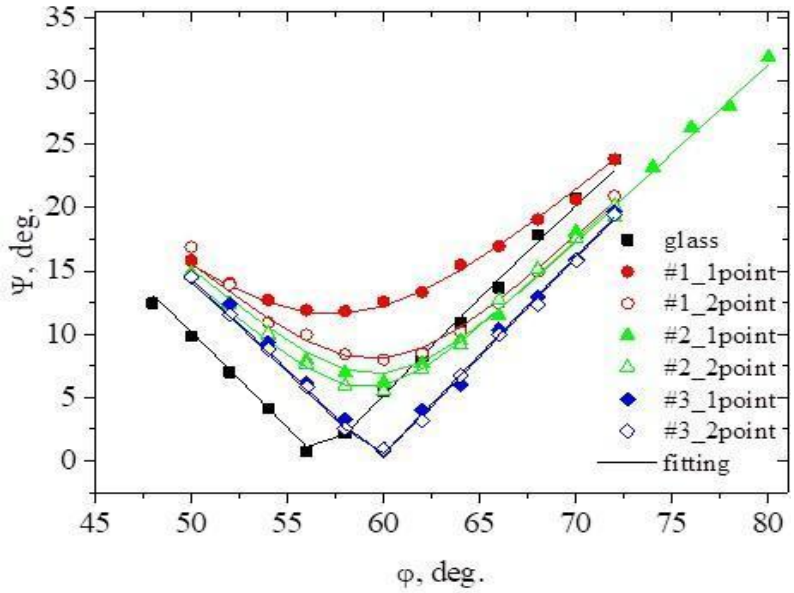


Рис. 1. Залежність еліпсометричного кута ψ від φ.

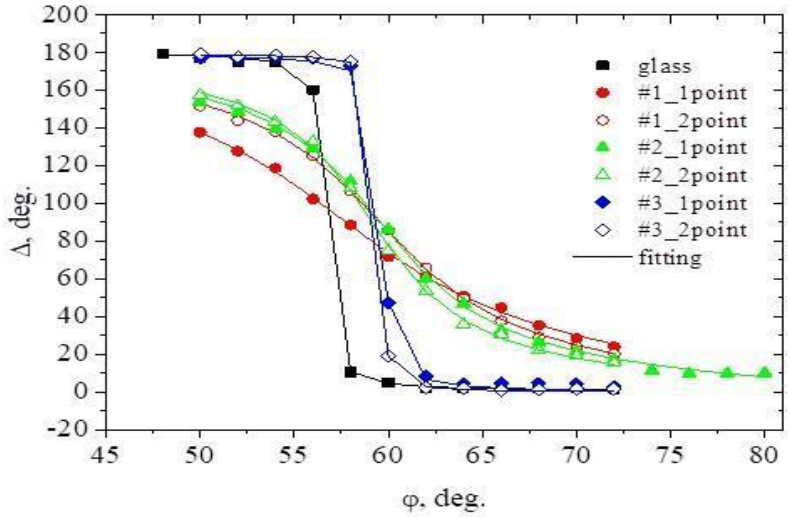


Рис. 2. Залежність еліпсометричного кута Δ від φ.

Таким чином, в роботі було показано, що змінюючи час осадження, напругу авто зміщення та прекурсор, можна осаджувати вуглецеві плівки з різним значенням ширини забороненої зони. Вагомість вкладу кожного з технологічних чинників вимагає проведення додаткових досліджень.

ВАХ гетероструктур $Cu_2O/CdS/Si$ та $Cu_2O/CdS/CdTe$

І.П. Козярський, Е.В. Майструк, Д.П. Козярський

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, Чернівці 58002, Україна
E-mail: i.koziarskyi@chnu.edu.ua

У роботі досліджено вольт-амперні характеристики гетероструктур $Cu_2O/CdS/Si$ та $Cu_2O/CdS/CdTe$ сформованих шляхом нанесення тонкоплівкових шарів Cu_2O та CdS на монокристалічні підкладки Si та CdTe методом ВЧ магнетронного розпилення.

Плівки напилювали на підкладки в універсальній вакуумній установці УВН-70. Процес напилення проводився за допомогою магнетрона, робоча частота якого становила 13,56 МГц. Для цього в якості високовакуумного насоса використовувався турбомолекулярний насос ТМН-500.

Для формування плівок CdS використовували стандартну мішень. Плівку Cu_2O формували з нестандартної мішені. Порошок оксиду міді II запресовували в алюмінієвий стакан. Внутрішній діаметр алюмінієвого стакана був значно більше діаметра робочої області розпилення (зони ерозії) магнетрона. Процес напилення здійснювали в атмосфері Ar.

ВАХ гетероструктур вимірювали за допомогою програмно-апаратного комплексу на базі цифрового мультиметра Agilent 34410A і блоку живлення Siglent SPD 3303 X, якими керували персональним комп'ютером за допомогою програмного забезпечення створеного в середовищі LabView.

Вольт-амперні характеристики (рис. 1) одержаних структур $Cu_2O/CdS/Si$, $Cu_2O/CdS/CdTe$ були досліджені при кімнатній температурі.

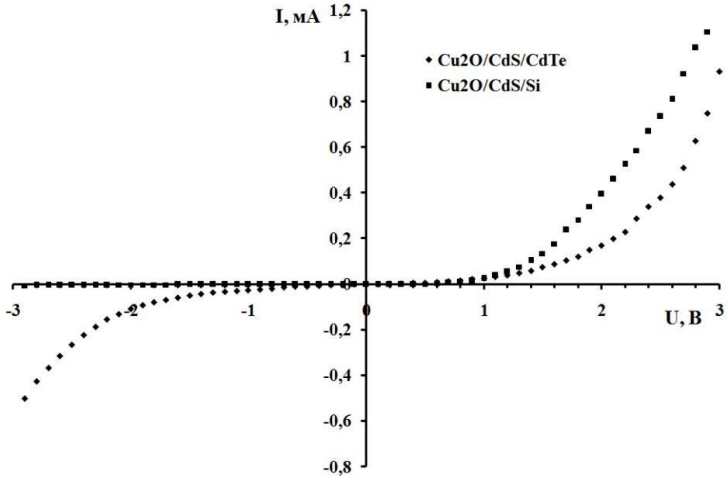


Рис. 1. ВАХ гетероструктур $Cu_2O/CdS/Si$ та $Cu_2O/CdS/CdTe$

На основі отриманих ВАХ екстраполяцією прямолінійних ділянок прямих гілок до осі напруг було визначено значення висоти потенціального бар'єру. Таким чином, було встановлено, що для $Cu_2O/CdS/Si$ гетеропереходa φ_k (300 K) = 1,7 еВ, а для $Cu_2O/CdS/CdTe$ – φ_k (300 K) = 1,8 еВ.

З ВАХ було визначено коефіцієнт випрямлення RR (для |U| = 3 В, T = 300 К) та встановлено, що для $Cu_2O/CdS/Si$ гетеропереходa RR ≈ 214, а для $Cu_2O/CdS/CdTe$ RR ≈ 1,6. Послідовні опори для $Cu_2O/CdS/Si$ та $Cu_2O/CdS/CdTe$ гетеропереходів становили R_S ≈ 1,1 Ом і R_S ≈ 1,8 Ом, відповідно.

Особливості застосування рентгенівської дифракції для дослідження нанорозмірних порошків

Ю. О. Поліщук[1]

[1] Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна E-mail: justis@ukr.net

Близько 30 років назад в літературі вперше з'явився термін "нанокристали" для позначення цілком конкретних об'єктів – матеріалів, які складаються з атомів одного сорту, але містять два структурно різних компоненти [1]: впорядковані кристаліти нанометрових розмірів і міжкристалітні границі шириною в 2 – 3 моношари [2].

Поява поняття "нанокристал" була наслідком усвідомлення того факту, що в області нанометрових розмірів речовина знаходиться в особливому стані, принципово відмінному від об'ємної кристалічної фази.

Таким чином, мова йде не про розмірні ефекти, а про ефекти, обумовлені колективною поведінкою наночастинок та наноструктурою. Остання має бути характеризуватися параметрами кристалічної структури наночастинок, параметрами форми частинок, розподіл частинок за розмірами, взаємну просторову орієнтацію, структуру міжкристалітних границь і т.д.

Для нанокристалів характерна наявність кристалічної структури, тобто далекого порядку, як для кристалів. Однак в силу малих розмірів їх не можна, на відміну від кристалів, розглядати в наближенні нескінченного континууму. Нанокристали - об'єкти, у яких дальній порядок порушується стрибкоподібно, втрачається на межах кристалітів або кристалічного блоку.

Це важлива відмінність нанокристалів від інших об'єктів структурного аналізу, призводить до специфічних особливостей їх дифракційних картин. Крім того, в загальному випадку істотною характеристикою нанокристалів є також структура міжблочних границь (для ізольованих нанорозмірних частинок - структура поверхні), яка в більшій чи меншій мірі відрізняється від структури кристалічних блоків і характеризується наявністю власного ближнього порядку.

Рентгенівська дифракція (РД), або дифракція Х-променів, є популярним аналітичним методом, що використовується для аналізу молекулярних та кристалічних структур, якісної ідентифікації різних сполук та сумішей, кількісного аналізу, визначення ступеня кристалічності, ізоморфних заміщень, дефектів упаковки, вивчення поліморфізму та фазових переходів, визначення розмірів частинок [3,4], тощо.

При відбитті рентгенівського випромінювання від будь-якого кристалу формуються дифрактограми, що відображають фізико-хімічні характеристики кристалічних структур. У порошкових зразків, дифраговане випромінювання відображає його структурні фізико-хімічні властивості.

Знання на атомному рівні геометричної структури матеріалу є передумовою розуміння і прогнозування властивостей матеріалів. Геометрична структура матеріалу складається не тільки з часу і простору усередненої періодичної конформації атомів в ідеалізованій кристалічній гратці, а й з мікроструктури, викликаною недосконалістю, дислокаціями, та іншими видами розупорядкування, які часто відповідають за незвичні властивості досліджуваного матеріалу.

Найбільш часто для визначення структури кристалу використовується аналіз монокристалу. Однак, якщо немає монокристалу відповідного розміру і якості, порошкова дифракція є найближчою альтернативою. Порошкова дифрактометрія нині є одним з найважливіших інструментів для характеристики матеріалів. Важливість порошкової дифрактометрії зростає, а області її застосування постійно розширюються, розробляються нові прилади, методи аналізу даних і моделювання стають більш потужними і точними

Таким чином, методика РД може використовуватись для аналізу структурних особливостей широкого спектру матеріалів, таких як неорганічні каталізатори, надпровідники, біомолекули, скло, полімери, тощо [5]. Аналіз цих матеріалів багато в чому залежить від дифрактограм. Кожен матеріал має свою унікальну дифрактограму, що допомагає визначати і ідентифікувати матеріал шляхом порівняння отриманої дифрактограми з еталонними з бази даних JCPDS (Об'єднаний комітет стандартів порошкової дифракції). Також метод РД дозволяє швидко визначити, чи є досліджувані зразки матеріалів чистими або містять домішки. Таким чином, РД вже давно використовується для визначення та ідентифікації як об’ємних так і наноматеріалів, зразків судово-медичних експертиз, у промисловості та для аналізу геохімічних зразків [6].

На сьогоднішній день більшість статей, що знаходяться при пошуку за ключовими словами «рентгенівська дифракція в порошкоподібних матеріалах», мова йде про використання РД як інструменту в межах вирішення якоїсь певної проблеми але не глобально [7,8].

Незважаючи на широке використання трансмісійних електронних мікроскопів (ТЕМ), скануючих електронних мікроскопів (СЕМ) та електронної дифракції, що використовуються для дослідження нових матеріалів, ці методи можуть відображати тільки локальні особливості.

Таким чином, область застосування РД - повна характеристика об'ємних вуглецевих матеріалів. Крім того, РД використовується в якості аналітичного інструменту в геології, фармацевтиці, матеріалознавстві, аналізі полімерів, екологічних та судово-медичних дослідженнях. Окрім того, метод РД дозволяє проводити ідентифікацію матеріалів та визначати такі параметри, як ступінь кристалічності, залишкову напругу та текстурні характеристики з мінімальним впливом на матеріал. Метод РД вже давно використовується на митницях для виявлення та ідентифікації наркотиків, заборонених речовин і монет.

1. H. Gleiter Nanocrystalline Materials // Progress in Materials Science, vol. 33, pp. 223-330, 1989.
2. H. Gleiter Materials with ultrafine microstructures: retospectives and perspectives”. //Nanostructured Materials, vol. 1, pp. 1-19, 1992.
3. I. Ivanisevic, R. B. McClurg and P. J. Schields Uses of X ray Powder Diffraction in the Pharmaceutical Industry// Pharmaceutical Sciences Encyclopedia: Drug Discovery, Development, and Manufacturing, S.C. Gad, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
4. J. L. Chyall, Current Applications of X-Ray Powder Diffraction in the Pharmaceutical Industry//American Pharmaceutical Review, vol. 15, pp. 6, 2012.
5. J. Singh, M. Srivastava, A. Roychoudhury, D. W. Lee, S. H. Lee and B. D. Malhotra, Bienzyme-Functionalized Monodispersed Biocompatible Cuprous Oxide/Chitosan Nanocomposite Platform for Biomedical Application//The Journal of Physical Chemistry B, vol. 117, pp. 141-152, 2013.
6. R.T. Macaluso, Introduction to powder diffraction and its application to nanoscale and heterogeneous materials// Nanotechnology in Undergraduate Education vol. 1010, K. A. O. Pacheco, R. W. Schwenz, W. E. Jones, Eds. ACS, 2009, pp. 75-86.
7. S. Pavlidou and C.D. Papaspyrides A review on polymer–layered silicate nanocomposites// Progress in Polymer Science, vol. 33, pp. 1119-1198, 2008.
8. S. S. Ray and M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing// Progress in Polymer Science., vol. 28, pp. 1539-1641, 2003.

Вплив вологи повітря на електричні характеристики оксидно-олов'яних варисторів з домішкою PbO

О.В. Гапонов, Д.Ю. Пелих

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

Оксид олова добре зарекомендував себе в якості матеріалу для виробництва оптично-прозорих провідних вікон, варисторів, газочутливих сенсорів тощо [1]. Однією з особливостей SnO_2 є його добра чутливість до вологості навколишнього середовища [2]. Системи на основі SnO_2 разом із цілим рядом домішок придатні для виробництва керамічних варисторів, які призначені для захисту електричного обладнання від перенапруг. Застосування оксидно-олов'яної кераміки в якості варисторного матеріалу потребує зменшення впливу навколишнього середовища на електричні характеристики та параметри зразків. Для зменшення вологочутливості оксидних варисторів нами запропоновано додавати до складу напівпровідникової кераміки оксид свинцю (PbO). У даній роботі досліджені електричні властивості оксидної кераміки складу (99,4-x) SnO_2 - 0,5 Co_3O_4 - 0,05 Nb_2O_5 - 0,05 Cr_2O_3 - x PbO (мол. %), де x = 0, 0,1, 0,5, 0,7, 1 і 2 мол. %.

Досліджувана кераміка виготовлена за традиційною керамічною технологією при температурі випалу 1250ºС (1 год). In-Ga евтектика застосовувалась для створення електродів. ВАХ зразків вимірювались у повітрі при відносній вологості 10 – 86%. Коефіцієнт вологочутливості S обчислювався за формулою $S = (\sigma_{w2} - \sigma_{w1}) / \sigma_{w1}$, де σ_{w1} і σ_{w2} – електрична провідність в області слабких струмів при відносній вологості повітря w_1 = 10% і w_2 = 86% відповідно.

Всі отримані $j(E)$ характеристики досліджених зразків нелінійні. Вони мають омічні та низьконелінійні ділянки при невеликих значеннях напруженості електричного поля та високонелінійні ділянки при сильних електричних полях. При збільшенні у складу кераміки вмісту оксиду свинцю значення коефіцієнта нелінійності β зменшуються від 51 (0 мол. % PbO) до 41 (0,5 мол. % PbO), а потім знову збільшуються до 44 (2 мол. % PbO). При цьому високонелінійна ділянка $j(E)$ характеристик зсувається у бік низьких електричних полів з наступним поверненням до початкового стану. Мінімальне значення класифікаційної напруженості електричного поля E_1 = 4390 В/см спостерігалось при додаванні 0,7 мол. % PbO. Ефект зменшення нелінійності ВАХ при переході до більш низьковольтних зразків характерний для різної за основою оксидної кераміки [1]. На межах кристалітів SnO_2 утворюються менші за висотою потенціальні бар'єри, що й призводить до зменшення нелінійності ВАХ варисторів.

Додавання оксиду свинцю до складу кераміки обумовлює рідкофазний синтез зразків, що проявляється в об'єднанні та зростанні зерен SnO_2 під час спікання. Менша кількість потенціальних бар'єрів на одиницю довжини призводить до зменшення робочої напруги досліджуваних варисторів. Тому при збільшенні вмісту домішки PbO до 0,7 мол. % у складі кераміки значення E_1 зменшуються до 4390 В/см. Подальше підвищення концентрації PbO спричинює зворотний зсув високонелінійної ділянки ВАХ у бік сильних електричних полів і

збільшення значення E_1. Імовірно, утворення рідкої свинцевовмісної фази між кристалітами при випалі зразків заважає злиттю та росту зерен кераміки – вони залишаються відносно мілкими. Тому значення E_1 при чималих концентраціях оксиду свинцю досить великі (E_1 ~ 5900 В/см при 2 мол. % PbO).

Електрична провідність кераміки визначається структурою зразків і потенціальними бар'єрами на межах зерен SnO_2. Досить високі бар'єри (0,8 - 1,1 еВ) обумовлюють малі значення питомої електропровідності в області слабких струмів $\sigma = (2 - 7)\cdot10^{-12}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$ при відсутності або невеликих концентраціях домішки PbO (до 0,5 мол. %). Збільшення вмісту оксиду свинцю у складі кераміки до 2 мол. % призводить до збільшення значень σ до $3\cdot10^{-11}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Свинцевовмісні міжзеренні шари, що утворюються під час випалу, шунтують оксидно-олов'яні кристаліти. Як наслідок, збільшується низькопольова електрична провідність зразків при підвищенні концентрації домішки PbO у складі кераміки.

Навколишнє середовище суттєво впливає на електричні властивості варисторів. Так, електрична провідність в області слабких струмів оксидно-олов'яної кераміки сильно збільшується при підвищенні відносної вологості оточуючого повітря від 10 до 86%, особливо при $w > 75\%$. Проте в області сильних струмів високонелінійна ділянка ВАХ майже не зсувається. Такий ефект пов'язаний зі зміною висоти потенціальних бар'єрів на межах зерен SnO_2 [2,3]. Висота цих бар'єрів зменшується при збільшенні вмісту вологи у повітрі, але вони залишаються ще достатньо високими навіть при $w = 86\%$. При збільшенні поданої на зразок напруги бар'єри продовжують знижуватися до критичного значення, при якому починає досить сильно зростати сила струму крізь зразок, тобто проявляється варисторний ефект.

Отримані нами керамічні зразки базового складу без додавання PbO мають досить велике значення коефіцієнта вологочутливості S (табл. 1). Уведення до складу кераміки оксиду свинцю навіть у невеликій кількості (до 0,5 мол. %) призводить до зменшення її вологочутливості. Це пов'язано з утворенням при спіканні кераміки склоподібних свинцевовмісних міжкристалітних прошарків, які обмежують проникність до меж зерен SnO_2 рухливих протонів H^+, що утворюються при дисоціації адсорбованих на поверхні зразка молекул H_2O. При збільшенні вологості повітря об'ємний негативний заряд у приповерхневих шарах оксидно-олов'яних кристалітів зменшується за абсолютною величиною не так сильно, як за відсутності домішки PbO, і висота потенціальних бар'єрів зменшується теж відповідно. Тому вологочутливість зразків з невеликим вмістом оксиду свинцю є малою (табл. 1).

При підвищенні концентрації PbO (більше 0,5 мол. %) майже всі кристаліти SnO_2 покриваються суцільною свинцевовмісною плівкою. По ній важкі негативно заряджені іони OH^- можуть проникати до меж зерен SnO_2 і підтримувати об'ємний негативний заряд у приповерхневих шарах кристалітів на досить великому рівні. Тому така кераміка має більшу нелінійність ВАХ і більшу чутливість електричних характеристик до навколишнього середовища.

Табл. 1. Значення коефіцієнта вологочутливості S кераміки SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - PbO з різною концентрацією домішки PbO

PbO, мол. %	0	0,1	0,5	0,7	1,0	2,0
S, Ом$^{-1}$см$^{-1}$	824	413	172	479	953	1836

Таким чином, уведення до складу оксидно-олов'яної кераміки невеликої кількості оксиду свинцю призводить до зменшення робочої напруги варисторів з одночасним зменшенням їх вологочутливості. Оптимальною концентрацією PbO у складі кераміки є 0,5 - 0,7 мол. %. Отримані нові результати свідчать про можливість застосування домішки PbO для виготовлення менш чутливих до впливу оточуючого середовища оксидних 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.
2. Skuratovsky I., Glot A., Traversa E. Modelling of the humidity effect on the barrier height in SnO_2 varistors // Mater Sci Eng B.-2006.-**128**.-P. 130-137.
3. Gaponov A. V., Skuratovsky I. A. 2019. Electrical properties of SnO_2-based varistor ceramics with solid-phase and liquid-phase sintering // J Phys Studies.-2019.-**23**, N 3.-3708 (8 p.).

Низькотемпературна фотолюмінесценція товстих полікристалічних плівок $Cd_{1-x}Zn_xTe$ для детекторів радіаційного випромінювання

Знаменщиков Я.В., Пащенко М.В., Кононов О.К., Опанасюк А.С.
Сумський державний університет, вул. Римського–Корсакова 2, м. Суми, 40007, Україна
E-mail: yaroslav.znamenshchykov@gmail.com

В даній роботі було проведено дослідження структурних властивостей та спектрів низькотемпературної фотолюмінесценції товстих полікристалічних плівок $Cd_{1-x}Zn_xTe$ з вмістом цинку від x=0.10 до x=0.67.

Товсті полікристалічні плівки (d ~ 30 мкм) твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (CZT) з різним вмістом цинку були одержані методом вакуумного термічного випаровування в квазізамкненому об'ємі. Вимірювання спектрів ФЛ були виконані з використанням стандартної установки з повністю автоматизованим монохроматором з фокальною довжиною λ = 1–m. Як джерело збуджувального випромінювання використовувався твердотільний лазер з довжиною хвилі 457 нм (2,71 еВ) та накачкою з використанням CW діоду. Інтенсивність збудження при вимірюваннях зменшувалась до 9 Вт/см^2 шляхом використання нейтральних скляних фільтрів. Спектри люмінесценції були одержані за допомогою високоефективного фотопомножувача з термоелектричним охолодженням, що працював і режимі підрахунку фотонів. Температура зразка могла змінюватися в діапазоні від 300 К до 3,6 К з використанням гелієвого кріостату замкненого циклу.

З дослідження морфології поверхні було встановлено, що розмір зерен та їх однорідність залежали від умісту цинку. При збільшенні концентрації цинку до x ~ 0,5 відбувалося зниження якості поверхні плівок, про що свідчили зменшення розміру зерен та утворення кристалітів неоднорідної форми. Зі структурних досліджень було встановлено, що плівки були однофазними і містили кубічну фазу CZT. Аналіз дифрактограм показав, що для плівок з x=0,10, x=0,32, x=0,44, дифракційні піки були гострими та мали симетричну форму, що свідчить про рівномірність розподілу концентрації цинку в плівці. Проте для зразка з x=0,67 дифракційний пік (111) мав складну форму та складався з кількох компонентів, розщеплення піку було спричинене наявністю в плівці кількох шарів з різною концентрацією цинку.

Низькотемпературні фотолюмінісцентні дослідження дозволили встановити, що шари CZT є хімічно чистими та мають p-тип провідності. В плівках виявляються тільки традиційні залишкові домішки – Na, Li, P та Ag. Присутність інтенсивних екситонних ліній та фононних повторень на спектрах свідчить про високу оптичну якість плівок. Окрім цього на спектрах були присутні широкі смуги, що пов'язані з випромінюванням за участю точкових дефектів, протяжних дефектів, зокрема дислокацій, а також спричинені впливом мікродеформацій в плівках.

За енергетичним положенням екситонних ліній було розраховано залежність ширини ЗЗ матеріалу плівок від вмісту цинку. Показано, що вона апроксимується лінійною залежністю, яка може бути описана наступним рівнянням: $E_g(x)$=1,606+0,79·x (еВ). Також було виявлено кореляцію між уширенням екситонних ліній та рівнем мікродеформацій в плівках CZT, яка підтверджує висновки про основний вплив на їх структурні характеристики саме вмісту цинку.

Фотолюмінесценція CdTe:O

Т.М. Мазур[1,2], М.М. Сльотов[3], В.В. Прокопів[1], М.П. Мазур[2],
О.М. Чернікова[1], М.В. Дейчаківський[1]

[1] Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ 76018, Україна, E-mail: tetiana.mazur@nung.edu.ua
[2]Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ 76019, Україна
[3]Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, Чернівці 58012, Україна

Телурид кадмію є одним з найбільш перспективних матеріалів для застосування в сонячних елементах завдяки своїм унікальним фізико-хімічним параметрам. Його ширина забороненої зони Eg ≈ 1,5 еВ (300 К) близька до оптимального значення для фотоелектричного перетворення. Найвища температурна і радіаційна стабільність CdTe в порівнянні з Si і GaAs дозволяє використовувати сонячні елементи на основі телуриду кадмію при підвищених температурах і значному потоці іонізуючого випромінювання.

Пряма заборонена зона CdTe дозволяє використовувати цей матеріал у вигляді тонкої плівки, що було підтверджено експериментально для тонкоплівкового переходу nCdS/pCdTe. На жаль, кристалічні параметри і коефіцієнти теплового розширення для CdS (а також для інших напівпровідників з більш ширшою забороненою зоною) і CdTe істотно відрізняються, так що результуючий гетероперехід матиме значну концентрацію дефектів на межі переходу. Одним з перспективних способів вирішення цієї проблеми є технології, які модифікують поверхневі властивості базових підкладок, в той же час зберігаючи параметри основного матеріалу без істотних змін. Нами проведено аналіз експериментальних результатів, що стосуються фото властивостей підкладок n-CdTe з модифікованою підкладкою і поверхнево-бар'єрними сонячними елементами на їх основі.

Базові підкладки розміром 4 × 4 × 1 мм^3 були вирізані з об'ємного монокристалу CdTe, вирощеного методом Бріджмена. Матеріал основи характеризувався внутрішнім дефектом електронної провідності 0,1-0,05 Ом$^{-1}$ см$^{-1}$ при 300 К, оскільки він не був легований в процесі росту. Підкладки механічно і хімічно полірували в розчині $K_2Cr_2O_7$: H_2O: HNO_3 в пропорції 4:20:10 з наступним промиванням у деіонізованій воді. В результаті поверхня підкладок набула дзеркального вигляду, а на зразках спостерігалася слабка фотолюмінісценція (ФЛ) при 300 К.

Одна з найбільших сторін пластин з дзеркально відбиваючою поверхнею осаджувалася омічними контактами індію пайкою. Перед створенням випрямляючого контакту, який був сформований напівпрозорим шаром золота, нанесеним вакуумним розпиленням, контактна несуча сторона підкладки була піддана іншій додатковій обробці. Група зразків була відпалена на повітрі; в подальшому вони будуть називатися CdTe:O.

Люмінесценцію зразків збуджували за допомогою He-Ne і N_2 -лазерів (довжина хвилі 0,63 і 0,337 мкм відповідно). Спектри випромінювання, відбивання і пропускання (N_ω, R_ω і T_ω) були отримані за допомогою універсальної установки, що дозволяє проводити вимірювання в стандартному і диференціальному режимах. Спектри реєструвалися автоматично за

допомогою записуючого обладнання KS-2, що також дозволяло отримувати криві релаксації для інтенсивності ФЛ. Джерелом світла для вимірювання спектрів відбивання та пропускання слугувала ксенонова лампа з гладким спектром в досліджених діапазонах енергій. Всі отримані спектри були скориговані з урахуванням нелінійності вимірювальної системи.

Модифікація поверхні підкладок n-CdTe змінює свої оптичні властивості по-різному в залежності від умов відпалу. Цей підхід також працює для зразків CdTe:O, що демонструють різке збільшення ефективності для крайової А-смуги світіння η (рис. 1), яка при 300 К може досягати декількох відсотків. У той же час для підкладок з дзеркальною поверхнею цей параметр не перевищує 0,01%. Оскільки ефективна довжина лазерного випромінювання в CdTe $\ell_{PL} \leq 10^{-5}$ см, то ФЛ відбувається у вузькому приповерхневому шарі. Тому інтенсивність люмінесценції I_{PL} в першому наближенні можна вважати обернено пропорційною концентрації поверхневих дефектів N_S. Оскільки поверхнева модифікація зменшує цю концентрацію більш ніж на два порядки, це створює передумови для використання підкладок з модифікованою поверхнею для фотодіодів, чутливих в короткохвильовій області [2].

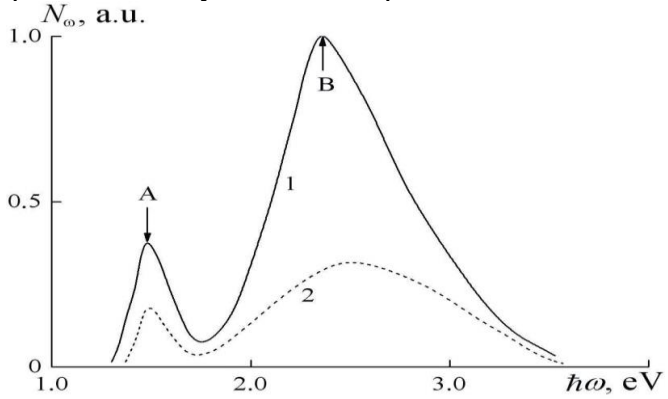


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції для підкладок CdTe:O із 1) вільною поверхнею та 2) покритою золотою плівкою.

В спектрах ФЛ зразків CdTe:O є широка В-смуга, розташована в області власного поглинання CdTe при $\hbar\omega > E_g$, рис. 1. Напівширина $\Delta\hbar\omega_{1/2}$ цієї смуги при 300 К становить близько 0,7-0,8 еВ. Було виявлено, що інтенсивність цієї високоенергетичної смуги змінюється з часом, але інтенсивність А-смуги залишається стабільною, а пік А-смуги $\hbar\omega_m$ зміщується в область низьких енергій. Важливо відзначити, що стаціонарні значення інтенсивності I_{PL} і енергії $\hbar\omega_m$ можуть бути досягнуті через кілька хвилин після включення лазерного збудження [2]. Спектр ФЛ, показаний на рис. 1, крива 1, було виміряно саме в таких умовах. Експериментальна залежність постійної часу для В-смуги $t_{1/2}$ (T) може бути описана законом Арреніуса з енергією активації ~ 0.2 еВ.

Існування високоенергетичної В-смуги в спектрах ФЛ зразків CdTe:O можна пояснити квантуванням енергії носіїв, обумовленим наявністю нанорозмірних структурних утворень, що підтверджується зображеннями, отриманими за допомогою ACM Nanoscope-III в режимі періодичного контакту. Згідно отриманих зображень, поверхня відпалених зразків CdTe:O складається з гранул розміром близько 10-50 нм, які можуть в кінцевому підсумку об'єднатися в більш великі (100 - 500 нм) утворення.

1. Makhniy, V.P., Slyotov, M.M., Skrypnyk, N.V. Peculiar optical properties of modified surface of monocrystalline cadmium telluride // Ukr. J. Phys. Opt-2009.-**10**, N. 1.-P. 54-60.

2. Gorley, P. M., Makhniy, V. P., Horley, P. P., Vorobiev, Y. V., & González-Hernández, J. Surface-barrier solar cells based on monocrystalline cadmium telluride with the modified boundary // Solar Energy/ed. by Radu D. Rugescu.–Vukovar, Croatia: Intech-2010.-P. 25-43.

X-променева діагностика структурної досконалості Al(Ga)N сполук

О.І. Любченко[1], В.П. Кладько[1]

[1] Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна, E-mail: lubchenco.a@gmail.com

Напівпровідникові матеріали AlN, GaN та їх сполуки в даний час представляють значний інтерес для застосування в оптоелектронних та електронних пристроях. Завдяки своїй широкій і прямій зоні, $Al_xGa_{1-x}N$ сполуки можуть бути використані для виготовлення ультрафіолетових світлодіодів, лазерних діодів та транзисторів з високою мобільністю електронів [1,2]. Але велике неспівпадіння параметрів гратки як між GaN і AlN, так і між буферним шаром та сапфіровою підкладкою призводять до існування механічних напружень та великої кількості структурних дефектів (зокрема дислокацій) у таких структурах.

Оскільки III-нітриди є п'єзоелектриками, то існування полів механічних напружень призводить до появи електричних полів у структурі. Наприклад, індуковане поляризацією легування в III-нітридах ефективно підвищує провідність p-типу шарів $Al_xGa_{1-x}N$ [3], які використовуються для виготовлення світлодіодів та *p-n* переходів [4].

Для розробки нових приладів на основі багатошарових структур Al(Ga)N важливе використання методів діагностики структурної якості, оскільки від цього залежать робочі параметри приладів та їх надійність. Одним із швидких та низьковартісних методів діагностики є X-променева дифрактометрія (ХПД). Вона дозволяє досліджувати такі параметри структури як товщини шарів, їх деформаційний стан, та , що не менш важливо – дефектний стан.

На практиці часто зустрічаються структури з різними порушеннями структурної досконалості – неоднорідність товщини шарів по площі зразка, дислокації, точкові дефекти внаслідок технологічних обробок (наприклад іонної імплантації) та ін.. Неоднорідність розподілу товщини шарів по глибині НГ, а також наявність значних механічних напружень в шаруватих структурах може призводити до кардинальних змін їх функціональних характеристик і тому пошук методів управління деформаційним станом таких систем є важливим для практичного застосування. На відміну від кремнієвої технології, де іонна імплантація (II) є однією з основних технологій обробки при виготовленні пристроїв, ця методика ще не досить широко використовується у випадку III-нітридів. Головним недоліком імплантації іонів при легуванні є утворення дефектів і тому необхідне розуміння процесів, що призводять до пошкодження кристалів, зокрема надграткових систем. Для зазначених матеріалів, II може використовуватися для зміни деформаційного стану багатошарових структур.

Тому важливим є дослідження зміни розподілу вбудованої деформації на емісійні властивості структур GaN/AlN субкритичних товщин (субкритичних з точки зору товщини для релаксації) НГ під впливом імплантації нейтральними іонами аргону, а також розуміння процесів релаксації та їх впливу на функціональні властивості пристроїв. Ефективними методами отримання інформації про структуру та її дефектність є X-променева дифрактометрія.

В роботі представлено аналіз результатів дослідження впливу структурних макропорушень (неоднорідності товщини шарів) та мікропорушень (дислокації) на форму кривих дифракційного відбиття Х-променів, деформаційно-структурний стан та фізичні параметри нанорозмірних III-нітридних систем. Структурні та деформаційні властивості, а також геометричні параметри НГ систем досліджувались за допомогою високороздільної Х-променевої дифрактометрії. Моделювання та підгонка спектрів здійснювалася за допомогою розроблених програмних продуктів[5].

1. Kladko VP, Kolomys AF, Slobodian M V., Strelchuk V V., Raycheva VG, Belyaev AE, Bukalov SS, Hardtdegen H, Sydoruk VA, Klein N, Vitusevich SA Internal strains and crystal structure of the layers in AlGaN/GaN heterostructures grown on a sapphire substrate. // Applied Physics Letters.-2009.-**95.**-P. 031907.

2. Kladko V, Kuchuk A, Lytvyn P, Yefanov O, Safriuk N, Belyaev A, Mazur YI, DeCuir EA, Ware ME, Salamo GJ Substrate effects on the strain relaxation in GaN/AlN short-period superlattices // Nanoscale Research Letters.-2012.-**7.-**P. 289.

3. J. Simon, V. Protasenko, C. Lian, H. Xing, and D. Jena, Polarization-Induced Hole Doping in Wide-Band-Gap Uniaxial Semiconductor Heterostructures // Science.-2010.-**327.**-P. 60–64.

4. Li S, Ware M, Wu J, Minor P, Wang Z, Wu Z, Jiang Y, Salamo GJ Polarization induced pn-junction without dopant in graded AlGaN coherently strained on GaN // Appl. Phys. Lett.-2010,-**101**, N. 12.-P. 122103.

5. Liubchenko OI, Kladko VP, Sabov TM, Dubikovskyi O V. X-ray analysis for micro-structure of AlN/GaN multiple quantum well systems // Journal of Materials Science: Materials in Electronics.-2019.**-30.**-P. 499–507.

Raman detection of MoS_2 in Cu_2ZnSnS_4 thin films for solar energetic

I.S. Babichuk[1,2], M.O. Semenenko[2], O.M. Hreshchuk[2], Caballero[3], I.V. Babichuk[4], C. Lin[1], Y. Qiu[1], H. Zhu[1], J. Yang[1], M. Leon[3]

[1] Faculty of Intelligent Manufacturing, Wuyi University, 529020, Jiangmen, P.R. China
E-mail: babichuk@isp.kiev.ua, ivan@szu.edu.cn
[2]V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 45, Nauky Ave, Kyiv, 03028, Ukraine
[3]Universidad Autónoma de Madrid, Departamento de Física Aplicada, Madrid, 28049, Spain
[4]National Center "Minor academy of sciences of Ukraine", 04119, Kyiv, Ukraine

The tetragonal kesterite Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) is a promising photovoltaic material containing earth-abundant and non-toxic elements. The CZTS is characterized by a direct bandgap, high absorption coefficient as well as cost efficiency and sustainability in the manufacturing processes. The record efficiency for $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$-based thin-film solar cells (TFSCs) is 12.6% [1]. The CZTS-based SC has also demonstrated an efficiency exceeding 12% [2], which is presently a record for this absorber. The increase in the efficiency of pure sulfide CZTS thin films can be achieved, if obtaining orderly structures without a large number of defects and secondary phases. The secondary phases and defects are created both in the CZTS absorber layer and on its interfaces due to the interdiffusion of the materials. This can influence the overall performance of the entire photovoltaic device (the carrier transport is disrupted and the open-circuit voltage (V_{oc}) decreases) through the alignment of the valence and conduction bands of the absorber layer with the kesterite material, in the case of CZTS interfaces to CdS. During the sulfurization process, the MoS_2 layer is created at the CZTS/Mo back interface, and this process is very undesirable, because it reduces efficiency of the TFSCs. The formation of a MoS_2 layer also affects the V_{oc} due to the shifting band alignment at the back interface. One of the ways to solve these problems is post-synthetic processing and quality control of films at all stages of formation of solar cells [3].

The main goal of this study is to determine the MoS_2 inclusion and its distribution at the CZTS/Mo interface by a non-destructive optical method. As you know, high-resolution Raman spectroscopy and mapping remain one of the key methods of analyzing CZTS films. They are powerful and versatile techniques to identify CZTS and secondary phases without specialized preparation, which could provide essential feedback for the optimization of process parameters and film growth [4]. It is also important to obtain information about other secondary phases both on the surface and in the depth of the film and to evaluate their effect on the film quality.

The samples for investigation were prepared by using a two-step process, the sulfurization of metallic precursors after direct current (DC)-magnetron sputtering.

Step I. Metallic layers of stack Zn/Cu/Sn were deposited onto a soda-lime glass covered by a 1 μm thick Mo layer. Thicknesses of the layers were measured by a profilometer Tencor Instruments Alfa Step 1000 with an accuracy of 5 nm.

Step II. The sulfurization was performed using S powder (99.999%) under different argon pressures P_{Ar} of 950, 460, and 50 mbar at 550°C during 30 min, the heating rate was 20°C/min [4].

The films were in detail characterized by means of SEM, EDX, and Raman spectroscopy, including mappings. The morphological and structural investigations are focused on the depth of the film and the interface between the CZTS film and the back Mo layer.

To investigate the kesterite crystal structure and the MoS_2 secondary phase in the formed film, Raman spectroscopy and mapping have been approached. The Raman spectroscopy at excited with 532 nm revealed two dominant bands at 288 and 338 cm^{-1} identified as ***A*** symmetry mode, together with the weaker contributions at 253, 274, 347, 353 and 368 cm^{-1} attributed to ***E*** and ***B*** modes [4]. To clarify the location of the MoS_2 phase, the excitation light with a longer wavelength and, hence, higher penetrability into CZTS was used.

In order to detect the MoS_2 secondary phase in the depth of our films, the confocal Raman mapping system with 785 nm excitation was exploited. The only downside when using 785 nm excitation is the difficulty to map the kesterite phase. The cause is heating of the samples during the long-term (~300 s) Raman mapping, which leads to broadening of the bands and their redshift.

Figure 1a shows the total Raman spectra using 785 nm excitation. In all the spectra, four peaks are located at 326 cm^{-1}, 372 cm^{-1}, 405 cm^{-1}, and 447 cm^{-1}. The bands at 326 and 372 cm^{-1} are associated to CZTS thin films. The shift of the main kesterite band can be related to the reversible optically induced phase transformations due to high excitation power and heating [5].

Variation in P_{Ar} reflects in the spectra: higher pressure results in a lower intensity of the band at 326 cm^{-1}. The bands at 405 and 474 cm^{-1} are attributed to the MoS_2 secondary phase. Intensities of these bands depend on P_{Ar}, likewise the band at 326 cm^{-1}.

The Raman mapping images of 45 × 45 μm^2 (Fig. 1, columns c-h), which show intensities of the bands as the brightness on the maps, correspond to the optical images (Fig. 1, column b). The images reveal that the distributions of the MoS_2 phases are inhomogeneous on the plane of films.

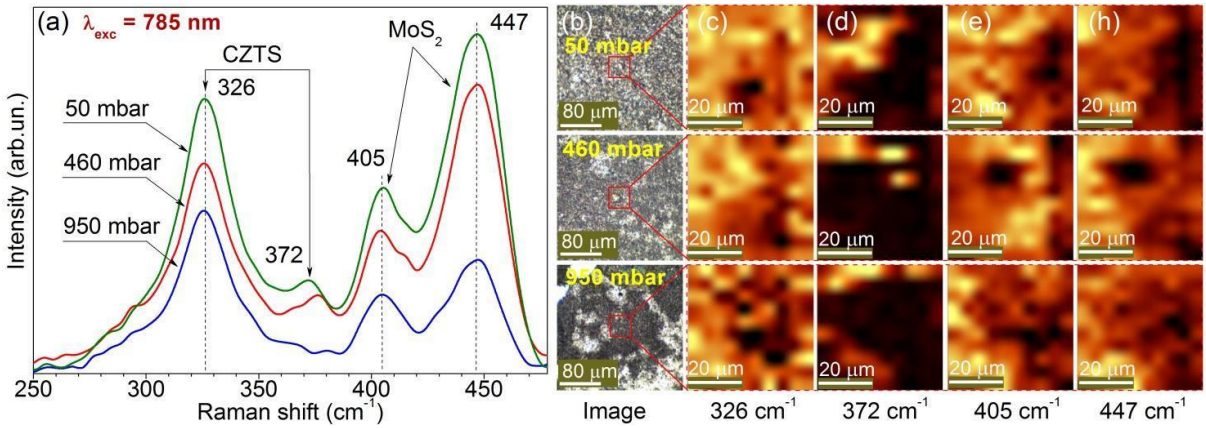


Fig. 1. μ-Raman spectra (785 nm excitation) of the CZTS samples sulfurized at different P_{Ar} (a); their optical images (column b); and confocal Raman mapping over areas of 45 × 45 μm^2 with resolution of 4.5 μm for the bands at 326 (c), 372 (d), 405 (e), and 447 cm^{-1} (h).

So, we can conclude that Raman mapping under 785 nm excitation can detect the distribution of MoS_2 phase on the CZTS/Mo interface. This is a non-destructive method to control the quality of the absorbent layer at each stage of manufacture. However, to specify the thickness of found MoS_2, additional studies are needed.

1. Giraldo S., Jehl Z., Placidi M., Izquierdo-Roca V., Pérez-Rodríguez A., Saucedo E. // Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review. Adv Mater.-2019.- **31**, N 16.-P. 1806692.
2. Su Z., Liang G., Fan P., Luo J., Zheng Z., Xie Z., Wang W., Chen S., Hu J., Wei Y., Yan C., Huang J., Hao X., Liu F. Device Postannealing Enabling over 12% Efficient Solution-Processed Cu_2ZnSnS_4 Solar Cells with Cd^{2+} Substitution // Adv Mater.-2020.-**32**.-P. 2000121.
3. Pal K., Singh P., Bhaduri A., Thapa K.B. Current challenges and future prospects for a highly efficient (>20%) kesterite CZTS solar cell: A review // Sol Energy Mater Sol Cells.-2019.-**196**.-P.138-56.
4. Babichuk I.S., Semenenko M.O., Caballero R., Datsenko O.I., Golovynskyi S., Qiu R., Huang C., Hu R., Babichuk I.V., Ziniuk R.R., Stetsenko M., Kapush O.A., Yang J., Li B., Qu J., Leon M. Raman mapping of MoS_2 at Cu_2ZnSnS_4/Mo interface in thin film // Solar Energy.-2020.-**205**.-P. 154-160.
5. Valakh M.Y., Dzhagan V.M., Babichuk I.S., Fontane X., Perez-Rodriquez A., Schorr S. Optically induced structural transformation in disordered kesterite Cu_2ZnSnS_4 // JETP Lett.-2013.-98.-P. 255-258.

Вплив температури синтезу та фазового складу на провідність залізовмісної літій-марганцевої шпінелі

Т.Я. Бойчук[1], А.М. Бойчук[2], В.М. Ващинський[3]

[1] Івано-Франківський коледж ЛНАУ, вул. Юності, 11, Івано-Франківськ, 76494, Україна E-mail: tanjusja29@gmail.com
[2] Університет Короля Данила, вул.Є.Коновальця, 35, м. Івано-Франківськ, Україна
[3] Технологічний фаховий коледж Національного університету «Львівська політехніка», вул. вул. Демнянська, 15, 79054, м. Львів, Україна

Застосування модифікованих шпінельних систем в ролі електродів для гібридних суперконденсаторів, що працюють в умовах великих потужностей, зумовлено наявністю у них високих значень електронної провідності. Як відомо, електрохімічне поглинання літію фарадеївським електродом відбувається за інтеркаляційним механізмом [1]. Він передбачає реакцію впровадження йона в зерно, що заряджене негативно електроном зовнішнього поля. Оскільки процес інтеркаляції є об'ємним (в іншому випадку ми отримали б сорбцію йонів на поверхні та стрімке падіння потенціалу), то оптимальним випадком є локалізація цього електрона в глибині зерна, що можливо тільки у випадку достатньо провідної структурної матриці. Тому склад матеріалу та метод його синтезу підбирають таким чином, щоб створити умови для формування дефектної кристалічної структури з максимальною провідністю. Зокрема, в [2] показано, що успішно використовують золь-гель метод синтезу. Це дозволяє отримати низькорозмірні кристалічні матеріали з можливістю контролю електропровідності на етапі їх формування. В цій роботі представлені результати, що стосуються залежності провідності від умов синтезу, зокрема від температури кінцевого відпалу.

Золь-гель синтез нанодисперсних систем Li-Mn-Fe-O відбувався за наступною процедурою. Спочатку отримувались розчини прекурсорів $LiNO_3 \cdot 3H_2O$, $Mn(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ та $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в дистильованій воді при температурі 330К. Розчини змішувались шляхом покрапельного додавання з одночасним перемішуванням в магнітній мішалці. До отриманої суміші додавався аміак для досягнення рівня pH=4. Кінцева термічна обробка здійснювалась при температурі 870 К та 1070К. Тривалість відпалу становила 5 годин.

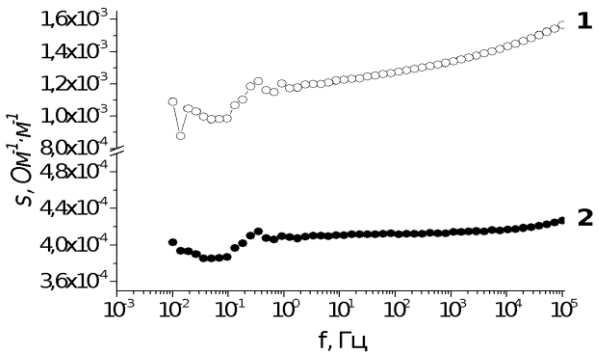


Рис. 1. Імпедансні спектри системи $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$, синтезованої при

температурі 870 К (2) та 1070 К (1)

Імпедансні годографи $Z'' = f(Z')$, де Z', Z'' – дійсна та уявна частина комплексного опору порошкових систем отримані з використанням імпедансного спектрометра Autolab PGSTAT 12/FRA- 2 в частотному діапазоні 0.01-100000 Гц.

На рис.1 представлені залежності дійсної частини провідності від частоти для системи складу $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$. Ці залежності демонструють ріст провідності в діапазоні високих частот та практично незмінне його значення в області 0.01 гЦ-10Гц. Така залежність є характерною для сполук шпінельного типу (напівпровідник) і вказує на прояви перколяційного механізму провідності, що реалізується за участі структурно еквівалентних катіонів з різним зарядовим станом. Помітне зростання провідності практично на порядок для системи з вищою температурою відпалу пояснюються на основі результатів Х-променевого структурного аналізу. За його результатами, підвищення температури відпалу приводить до утворення більш стійкої шпінельної фази, вміст якої наближається до 97 відсотків, в той час як нижча температура відпалу не дозволяє позбутись низькопровідної фази оксиду марганцю та заліза. Ще одним поясненням цього факту може бути наступне: при відпалі за вищої температури відбувається зростання розмірів зерен, що підтверджено результатами СЕМ - досліджень. При цьому формування таких зерен передбачає зменшення впливу міжзеренних границь на процеси електропровідності. Оскільки домінуючою фазою утворених сполук є шпінель з наявними різновалентними катіонами заліза, високі значення провідності можна вважати результатом домінуючого вкладу саме перколяційної провідності в об’ємі зерен.

Отримані результати свідчать про те, що навіть незначні заміщення марганцю залізом приводять до зростання електропровідності при формуванні переважно шпінельної фази з наявністю катіонів заліза в різних валентних станах. При підвищені температури відпалу зростає вміст шпінельної фази та зменшується вміст побічних низько провідних оксидних фаз, що зумовлює вищі значення електричної провідності та дозволяє використовувати такі матеріали в ролі електродів для високопотужних пристроїв генерації та накопичення енергії.

1. *Гасюк І.М., Пилипів В.М., Бойчук А.М., Сулим П.О., Войтків С.В., Бойчук Т.Я. Електростимульована дифузія іонів літію в нанорозмірні фракції модифікованої літій-марганцевої шпінелі // ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА. Т. 15, № 3 (2014) С. 530-535.*
2. *Угорчук О.М., Угорчук В.В. , Карпець М.В., Кайкан Л.С., Депутат Б.Я., Бойчук А.М., Гасюк М.І. Літієвий ферит у ролі катоду хімічних джерел струму: перспективи застосування золь-гель методу синтезу // ЖУРНАЛ НАНО- ТА ЕЛЕКТРОННОЇ ФІЗИКИ. Том 7 № 2 (2015), 02012(7cc)*

The optical properties of annealed ZnO nanostructures grown on Ag-coated Si substrates

A. Ievtushenko[1], V. Karpyna[1], L. Myroniuk[1], O. Bykov[1], D. Myroniuk[1], M. Zahornyi[1], O. Kolomys[2], V. Strelchuk[2]

[1]*I. Frantsevich Institute for Problems of Material Science, NAS of Ukraine, 3 Krzhizhanovskogo str., 03680, Kyiv, Ukraine, a.ievtushenko@yahoo.com;*
[2]*V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physic, NAS of Ukraine, 41 Nauky pr., 03028, Kyiv, Ukraine, viktor.strelchuk@ccu-semicond.net*

The enhancement in the world population and industrial growth leads to increase fossil fuel usage and environmental pollution. There has been concern about global environmental issues and the growing need for pure drinking water and clean air [1]. One of the possible strategies to satisfaction of world population needs is an application of the heterogeneous photocatalytic process as a promising solution for obtaining pure drinking water and clean air.

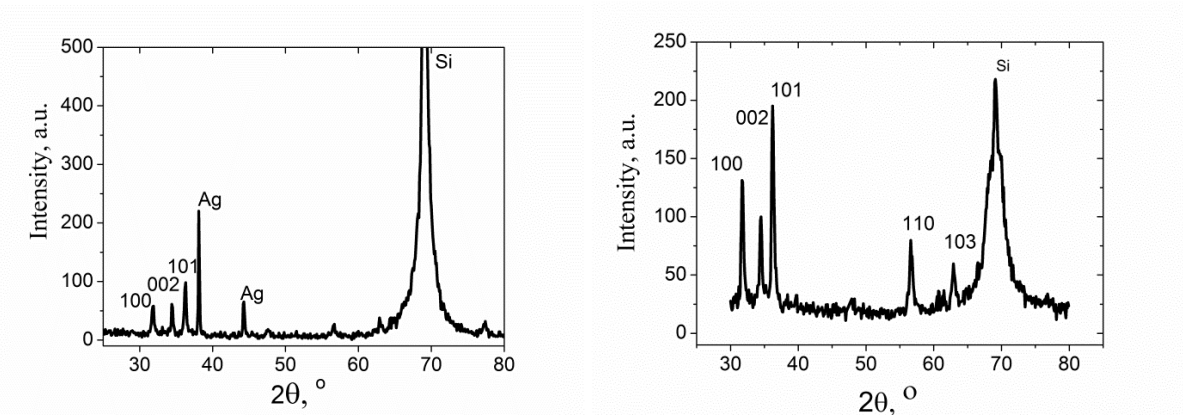
Zinc oxide (ZnO) as a semiconductor material still attracts the attention of many research groups due to its unique properties. ZnO nanostructures (NS) are the most promising and interesting because of the potential applications for nano-scale optoelectronic devices, such as light-emitting diodes, field-effect transistors, solar cells, ultraviolet lasers, and photocatalysts. There is a long-standing interest in implementing ZnO into realistic optoelectronic applications [2]. Therefore, painstaking researches are need for understanding how parameters of growth and post-growth treatments influence on the structure and optical properties of ZnO.

Last years, pure and doped ZnO NS is being studied as a fast, cost-effective, and eco-friendly photocatalytic material for the clean-up of the environment from persistent organic pollutants as well as for air disinfections from bacteria and viruses. There are many research papers which covers the influence of different factors, such as preparation method, morphology, composition, size, specific surface area, porosity, and crystalline phase on ZnO properties. Silver doping of ZnO is considered as promising to obtain p-type conductivity as well as perspective for design effective photocatalytic ZnO-based materials. In this study, we outline the effect of the influence of thermal annealing on the properties of ZnO NS grown on Ag/Si substrates with the aim to investigate possible silver diffusion into ZnO lattice.

Therefore, ZnO NS were grown by atmospheric pressure metal-organic chemical vapor deposition (APMOCVD) using zinc acetylacetonate (Zn(AA)) as a precursor on polished Si substrates and on polished Si substrates coated by silver (Ag) films. In turn, Ag films were deposited on Si substrates by chemical method so-called “silver mirror” reaction. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDXA), Raman scattering (RS) and photoluminescence (PL) were used for the characterization of the samples. Thermal annealing of ZnO NS was carried out at the atmospheric condition for 3 hours successively at 600 °C and 900°C.

The XRD and EDXA analyses confirm the growth of ZnO NS on Si and Ag/Si substrates. The XRD patterns of ZnO, grown on uncoated Si and coated by Ag Si substrates, are shown in Fig. 1. All ZnO NS have wurtzite structure accordingly JCPDS card number 36–1451. The observed XRD peaks of Ag (111) and Ag (200) (JCPDS card number 04–0783) confirm polycrystalline nature Ag films deposited by

the “silver mirror” reaction. SEM images confirm the growth of ZnO NS in the form of sphere-shaped morphology that depends on the surface of used substrates. RS (Fig.2) and PI were used for the finding of the effect of silver thermal diffusion by annealing on the optical properties of ZnO NS grown on Si and Ag/Si substrates.



a) b)

Fig.1 XRD patterns of ZnO NS deposited on Si (a) and Ag/Si (b) substrates by APMOCVD.

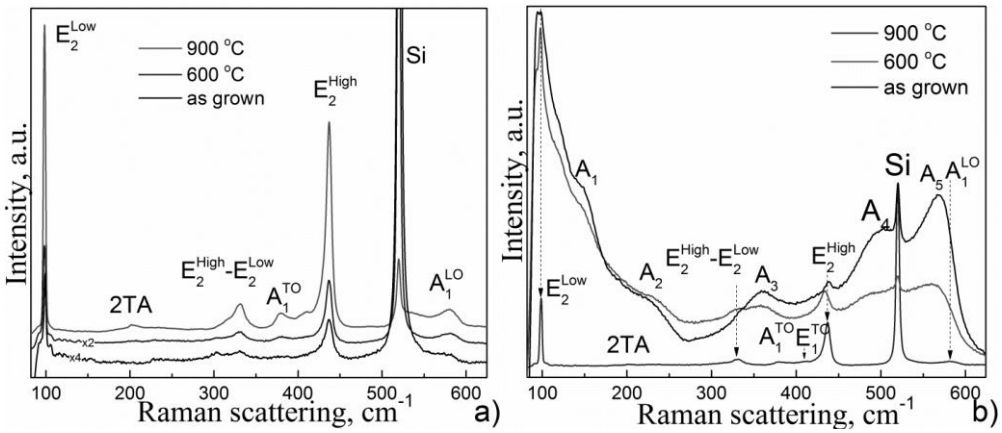


Fig 2. Raman scattering spectra of as-grown and annealed ZnO NS deposited on Si (a) and Ag/Si (b) substrates by APMOCVD.

In summary, we can conclude that ZnO NS were successfully grown on Si and Ag/Si substrates by APMOCVD. It is demonstrated that thermal annealing of ZnO NS caused the relaxation of elastic deformations and significant improvement of crystalline structure of ZnO NS. Analysis of the influence of thermal annealing at different temperatures on the changes RS spectra allows to assume that the features (marked as A_1-A_5 on Fig.2b) of Raman spectra of ZnO/Ag/Si samples may be the result of surface amplification of Raman scattering caused by localized surface plasmons at the interface of the Ag film with ZnO. Obtained results can be considered as an indicator for that the ZnO-Ag NS, grown by APMOCVD, would be characterised as materials with improved photocatalytic characteristics.

1. *M. Samadi, M.Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, A. Z. Moshfegh Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis // Thin Solid Films.- 2016.- 605.- P. 2–19.*
2. *I. Shtepliuk, V. Khranovskyy, A. Ievtushenko, R. Yakimova, Temperature-Dependent Photoluminescence of ZnO Thin Films Grown on Off-Axis SiC Substrates by APMOCVD, Materials, - 2021.-14(4). -1035(15pp).*

Acknowledgements

This work was partially supported by the research project of NAS of Ukraine "The development of photocatalytic nanocomposites for viruses inactivation in the air" and was partially supported by the research project of NAS of Ukraine "Development of innovative photocatalytic nanostructured materials based on ZnO and TiO_2".

Морфологічно-структурні перетворення в кристалах і епітаксійних шарах CdSb та In_4Se_3 під дією лазерного випромінювання

М.О. Сорокатий, В.Г. Пилипко, В.В. Стрєбєжєв,
І.М.Юрійчук, В.М. Стребежев

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського,2, Чернівці 58012, Україна, E-mail: m.sorokatyi@chnu.edu.ua

Керовані трансформації реальної морфології та структури поверхні напівпровідників у багатьох випадках можуть бути забезпеченими лазерними технологіями [1,2]. Оптимізуюча дія імпульсного лазерного випромінювання на епітаксійні шари, тонкі плівки, наноматеріали є особливо ефективною [3]. В даній роботі для отримання епітаксійних шарів CdSb та In_4Se_3 був застосований метод рідиннофазної епітаксії (РФЕ) в атмосфері водню з розчинів-розплавів на основі Bi. Фотонна корекція структурно-фазового стану кристалів та епітаксійних шарів CdSb та In_4Se_3 після процесу РФЕ здійснювалася за допомогою мілісекундного YAG-лазера “Квант-12 ” (λ = 1,06 мкм, τ ~ 1,5 мс) з густиною енергії випромінювання 2,4–10 Дж/см^2. Досконаліть структури кристалів і епітаксійних шарів та однорідність їх фазового складу досліджувалася методами РЕМ, АСМ та електронно-зондового мікроаналізу.

На площині (100) кристалів n-CdSb лазерною проплавкою було створено впорядковані квазіперіодичні структури мікронних масштабів (рис.1).

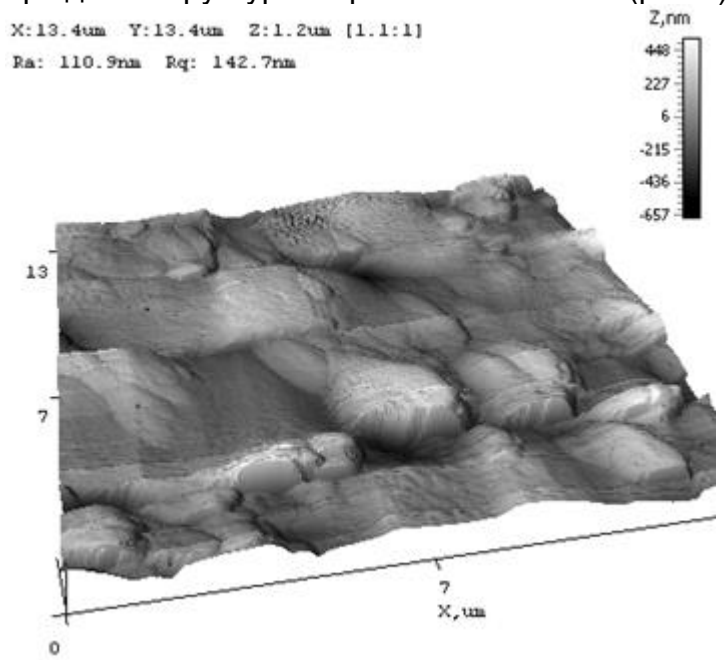


Рис.1. Морфологія поверхні кристалу CdSb після лазерної проплавки (дослідження в АСМ).

При цьому відбувалася інверсія типу провідності з утворенням лазерної фоточутливої поверхнево-бар’єрної структури. Максимум фоточутливості

структури у випадку легування кристалу CdSb домішкою In знаходився в області 2,1 мкм. Як показали проведені дослідження, леговані епітаксійні структури на основі шарів CdSb, нарощених методом РФЕ, фоточутливі в діапазоні Δλ = 1,35–2,75 мкм. Лазерна обробка епітаксійних шарів дозволила покращити їх східчасту морфологію, що супроводжувалося також оптимізацією параметрів фоточутливості.

Отримані також епітаксійні структури на базі шаруватих напівпровідників In_4Se_3 та In_4Te_3 і встановлені оптимальні режими лазерної обробки, при яких покращується досконаліть системи епітаксійний шар – підкладка, що зменшує вплив процесів рекомбінації. При вивченні в РЕМ поперечних сколів структур на In_4Se_3 (рис.2) методом мікроаналізу встановлено, що лазерна обробка призводить до утворення в епітаксійному шарі як вузькозонних, так і широкозонних фаз системи In – Se.

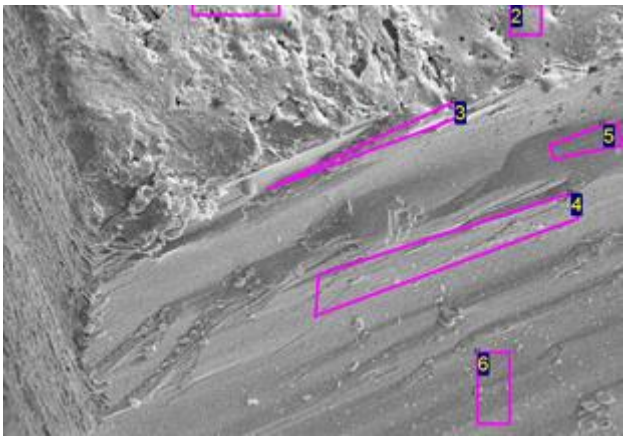


Рис.2. Морфологія після лазерної обробки поперечного перерізу епітаксійної структури на основі In_4Se_3 (дослідження в РЕМ).

В цілому проведені дослідження показали можливість керованого лазерного впливу на структурно-фазовий стан епітаксійних фоточутливих елементів на CdSb та In_4Se_3 з метою покращення характеристик їх фоточутливості.

1. *Savchuk A.I., Strebezhev V.V., Kleto G.I., Khalavka Y.B., Yuriychuk I.M., Fochuk P.M., Strebezhev V.M. Properties of CdSb thin films obtained by RF sputtering // Surface and Coatings Technology.-2016.-**295.**-P. 8-12.*

2. *Стрєбєжєв В.В., Нічий С.В., Юрійчук І.М., Стребежев В.М. Розробка інтерференцій-но-абсорбційних світлофільтрів на базових кристалах $In_4(Se_3)_{1-x}Te_{3x}$ та CdSb // Восточно-Европейский журнал передовых технологий.-2014.-**6**, N.9.-С. 55-59.*

3. *Savchuk A.I., Fochuk P.M., Strebezhev V.V., Kleto G.I., Yuriychuk I.M., Khalavka Y.B., Obedzynskyi Yu.K., Strebezhev V.M. The effect of laser treatment on the morphology and structure of CdSb-$Cd_{1-x}Mn_xTe$ and CdSb-$In_4(Se_3)_{1-x}Te_{3x}$ thin film heterojunctions // Applied Surface Science.-2017.-**418**.-P. 536-541.*

Structure, vibrational, photoluminescence and photodegradation properties of $CuAl_2O_4$ films

L. A. Myroniuk[1], M. G. Dusheyko[2], V. A. Karpyna[1], D. V. Myroniuk[1], O. I. Bykov[1], O. F. Kolomys[3], V. V. Strelchuk[3], P. M. Lytvyn[3], O. I. Olifan[1], A. A. Korchovyi[3], A. I. Ievtushenko[1]

[1] *I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, NAS of Ukraine, 3, Krzhizhanovskogo st., Kyiv, 03142, Ukraine E-mail: liliiamolotovska@gmail.com*
[2] *NTUU "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37 Peremohy ave., Kyiv, 03056, Ukraine*
[3] *V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, 41, Nauky ave., Kyiv, 03028, Ukraine*

Photocatalysis can be used for the degradation of stable organic contaminants in the presence of suitable radiation. $CuAl_2O_4$ is semiconductor material with narrow bandgap (1.77-2.3 eV) and high efficient sunlight utilization which can be used as a potential visible light photocatalyst [1, 2].

Cu-Al-O thin films were deposited on Si (111) substrates by reactive ion beam sputtering method at the substrate temperature range of 80-380 °C with step of 50 °C. XRD measurements show the formation of $CuAlO_2$ with additional phases of oxides CuO, Cu_2O and $CuAl_2O_4$. Then obtained $CuAlO_2$ films were annealed at 900 °C for 3hours at atmospheric conditions. The one series was cooled at a slow rate regime (during 3 h) and the second one was done at a fast rate regime (during 15 min). Following XRD measurements confirm the formation of single-phase $CuAl_2O_4$ films with main diffraction peaks of (311), (400), (511) (according to JCPDS card number 80-0076) after temperature annealing at 900 °C and atmospheric conditions.

The results of atomic force microscopy of $CuAl_2O_4$ films demonstrate that annealed films have very uniform surface. The calculated by Gwyddion software the root-means square (RMS) roughness of $CuAl_2O_4$ films increases with substrate temperature enhancement from 80°C to 380 °C: for as-grown samples values ranges from 0.39 to 1.37 nm; for slow cooled samples from 2.81 to 6.67 nm; and for fast-cooled from 3.29 to 14.73 nm, respectively (Fig 1). These results indicate that the greatest RMS roughness observes in $CuAl_2O_4$ films after annealing at a fast cooling regime.

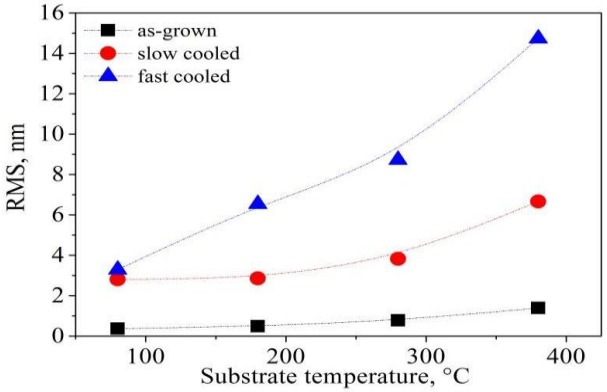


Fig. 1 RMS roughness of $CuAl_2O_4$ films

Photoluminescence and Raman spectroscopy of annealed $CuAl_2O_4$ films were performed using a Jobin-Yvon T64000 spectrometer equipped with a CCD detector,

in a backscattering geometry, using the 325 nm excitation line of the He-Cd laser and 488 nm excitation line of an Ar-ion laser with an incident power of 2-5 mW, respectively. Results are discussed.

The photocatalytic activities of the fast cooled $CuAl_2O_4$ films were investigated for degradation of Methyl Orange (MO) used as a model waste water contaminant. The $CuAl_2O_4$ films were exposed under UV Hg lamp irradiation with power 200 W with initial concentration of MO 10 mg/l.

To quantitatively describe the reaction kinetics of the MO degradation, a pseudo-first order equation for low dye concentrations was used (Fig.2). The greatest value rates constant were after 3 hours irradiation for samples grown at substrate temperature of 180 °C.

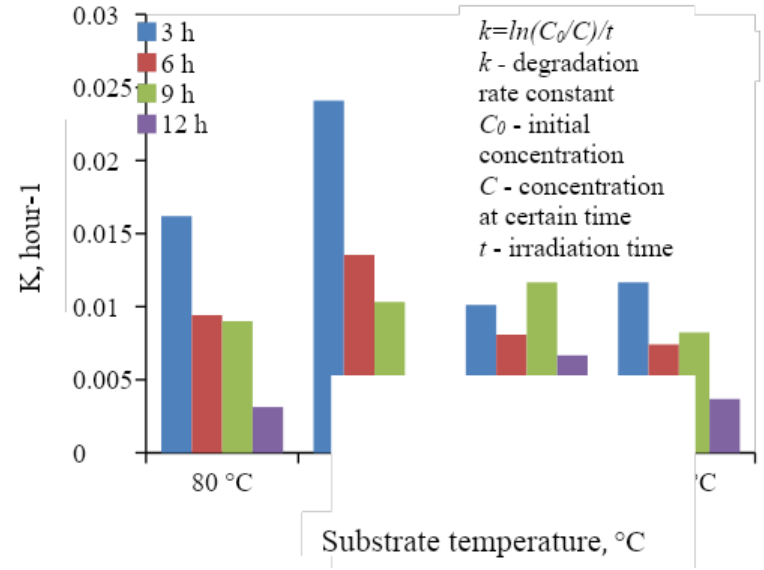


Fig. 2 Degradation rate constants of MO in the presence of $CuAl_2O_4$ films under UV irradiation

Apparently, the degradation rate constant of MO decreased with the increase of substrate temperature, which can be due to the decrease in the surface area of the samples accompanied by grain growth. With increasing substrate temperature the average diameter of the $CuAl_2O_4$ grains grew up and the specific surface area became relatively smaller, the activity of the photocatalyst decreased [3].

Improvement of the specific surface of $CuAl_2O_4$ films with thermal annealing can make these films suitable for photocatalytic applications.

Acknowledgements

This work was partially supported by the research project of NAS of Ukraine “The development of photocatalytic nanocomposites for viruses inactivation in the air” and was partially supported by the research project of NAS of Ukraine “Development of innovative photocatalytic nanostructured materials based on ZnO and TiO_2”.

1. *Menon S. G., Kulkarni S. D., Choudhari K. S., Santhosh C. Diffusion-controlled growth of $CuAl_2O_4$ nanoparticles: effect of sintering and photodegradation of methyl orange // Journal of Experimental Nanoscience.-2016.-**11**, N 15.-P. 1227-1241.*

2. *Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Pournajaf Reza, Moradi-Faradonbeh A., Sayedkayvan S. Nanostructured $CuAl_2O_4$: Co-precipitation synthesis, optical and photocatalytic properties // Ceramics International.-2016.-**42,** 12.-P. 14121-14125.*

3. *Yanyan J., Jinggang L., Xiaotao S., Guiling N., Chengyu W., Xiumei G. $CuAl_2O_4$ powder synthesis by sol-gel method and its photodegradation property under visible light irradiation // J Sol-Gel Sci Techn.-2007.-**42.**-P. 41-45.*

Structure, photoluminescence and photocatalysis activity of ZnO:Mg nanostructures

D. V. Myroniuk[1], L. A. Myroniuk[1], V. A. Karpyna[1], M. E. Bugaiova[1], O. I. Bykov[1], O. I. Olifan[1], O. F. Kolomys[2], V. V. Strelchuk[2], A. I. Ievtushenko[1]

[1] I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, NAS of Ukraine, 3, Krhyzhanovsky st., Kyiv 03142, Ukraine,E-mail: denysmyroniuk@gmail.com

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

ZnO is a transparent oxide with a bandgap of 3.37 eV and an exciton binding energy of 60 meV at room temperature. Ones can increase its bandgap energy by replacing the Zn^{+2} cation on by means of isovalent ion Mg^{+2} up to 3.99 eV conserving the wurtzite crystal lattice [1]. Tuned accordingly Mg doped ZnO can have major applications in laser diodes and UV optics for producing specific photon wavelength emission, solar cells, UV filters. Recently, it was found that ZnO has photocatalytic properties and can be used for the degradation of stable organic pollutants [2, 3]. However, the impact of the Mg doping on the structural, optical properties and the photocatalyst efficiency of ZnO nanostructures (NS) still was not taken into account. Therefore, in order to understand the effect of the structural and optical peculiarities of ZnO:Mg NS and its photocatalytic activity its compound we carried out this investigation.

ZnO NS doped with various Mg concentrations were grown on Si substrates by atmospheric pressure metal organic chemical vapor deposition. The process passes in tubular furnace with a temperature gradient between substrate place and precursor evaporator place and was realized in quasi-closed volume without additional oxygen-argon gas flow. Zinc acetylacetonate (ZnAA) was used as a precursor and Magnesium acetylacetonate (MgAA) powder with various percent ratio (from 1 to 10 wt. %) as a dopant for the ZnO:Mg NS growth.

The Raman spectra of bare ZnO and ZnO:Mg NS are shown in Fig. 1. Two Raman peaks at about 98 (100) and 437 cm^{-1} related to oscillations of heavy zinc (magnesium) ions of the cationic sublattice E_2^{low} and light oxygen ions of the anionic sublattice E_2^{high} modes are detected in all samples. The weak feature at 330 cm^{-1} is related to the second-order E_2^{high}-E_2^{low} band of ZnO NS. The presence of peak at 383 cm^{-1} corresponding to A_1^{TO} mode indicates that ZnO NS have grown with orientation of the crystallites in an arbitrary order. The peak around 575 cm^{-1} is attributed to A_1^{LO} mode of ZnO. As we can see for high quality ZnO NS the intensity of A_1^{LO} mode is weak due to a destructive interference between the deformation and Frohlich contributions to the LO scattering cross-section.

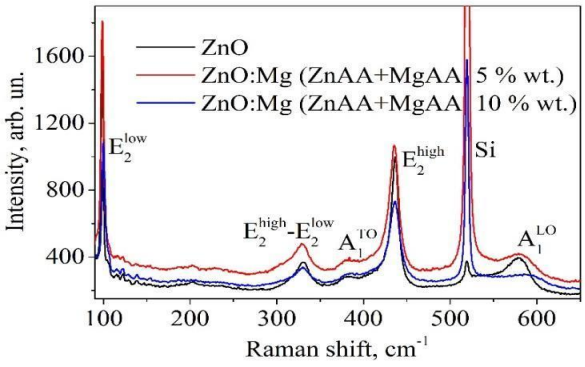


Fig. 1. Raman spectra of bare ZnO and ZnO:Mg NS.

X-ray diffraction analysis of the deposited ZnO:Mg NS carried out in θ-2θ Bragg-Brentano configuration using DRON-3M diffractometer. XRD confirmed the formation of a crystalline phase of wurtzite ZnO with the most intense reflections from planes (100), (002), (101), (110) and (103).

Photoluminescence spectroscopy of ZnO:Mg NS was performed using a Jobin-Yvon T64000 spectrometer equipped with a CCD detector, using the 325 nm excitation line of the He-Cd laser.

The photocatalytic activities of the ZnO:Mg NS were investigated for degradation of Methyl Orange (MO) used as a model waste water contaminant. The samples were exposed under UV Hg lamp irradiation with power 200 W with initial concentration of MO 10 mg/l. The results of this studies are shown on Fig 2. As we can see the most favorable content of Mg to achieve the maximum for the photocatalytic activities in ZnO NS is 5.0 wt.%. All results will be presented and disscuced in detail.

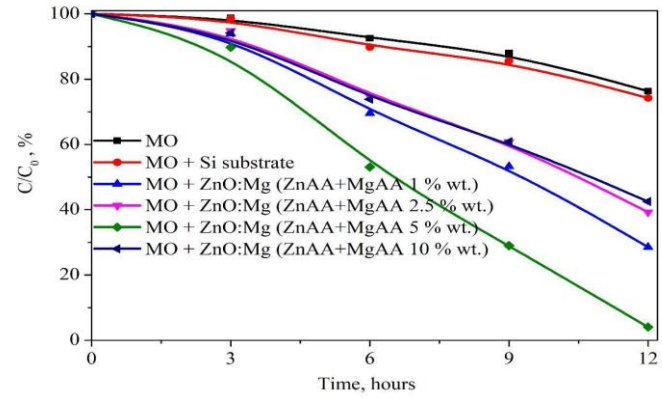


Fig. 2. Degradation of Methyl Orange: bare and with ZnO:Mg samples under UV irradiation

Acknowledgements

This work was partially supported by the research project of NAS of Ukraine “The development of photocatalytic nanocomposites for viruses inactivation in the air” and was partially supported by the research project of NAS of Ukraine “Development of innovative photocatalytic nanostructured materials based on ZnO and TiO_2”.

1. *Ohtomo A., Kawasaki M., Koida T., Masubuchi K., Koinuma H., Sakurai Y., Yoshida Y., Yasuda T., Segawa Y.* $Mg_xZn_{1-x}O$ as a II–VI widegap semiconductor alloy // Applied Physics Letters.-1998.-**72**, N 19.-P. 2466-2468.

2. *Ong C. B., Ng L. Y., Mohammada A. W.* A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications // Renewable and Sustainable Energy Reviews.-2018.-**81**.-P.536-551.

3. *Sirelkhatim A.,Mahmud S.,Seeni A., Kaus N. H. M., Ann L. C., Bakhori S. K. M., Hasan H., Mohamad D.* Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism // Nano-Micro Letters.-2015.-**7**, N 3.-P. 219–242.

Вплив структурних дефектів на коефіцієнт теплопровідності твердих розчинів PbSnTe

О.З. Хшановська

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна,
E-mail: olha.khshanovska@pnu.edu.ua

Сучасні термоелектричні генератори є альтернативним джерелом енергії для галузей, котрі вимагають високу експлуатаційну надійність. Широкого застосування такі пристрої не набули через низький ККД [1,2] тому актуальною є оптимізація термоелектричних параметрів, з метою збільшення термоелектричної добротності:

$$ZT = \left(\frac{\alpha^2\sigma}{k}\right)T, \quad (1)$$

де α – коефіцієнт термо-ЕРС, σ – питома електропровідність, k – коефіцієнт теплопровідності, а Т – абсолютна температура.

Створення твердого розчину на основі PbTe забезпечує можливість суттєво зменшити коефіцієнт теплопровідності і, як результат, збільшити термоелектричну добротність. Такий ефект досягається активним розсіюванням фононів на «домішкових» атомах Sn. Додатково величина k може бути зменшена у пресованих матеріалах за рахунок розсіювання фононів на границях зерен. З огляду на сказане, метою роботи було проведення теоретичного розрахунку коефіцієнта теплопровідності, з метою встановлення взаємозв'язків між хімічним складом твердих розчинів, умовами їх отримання та коефіцієнтом теплопровідності зразка.

Загальна теплопровідність – це сума електронної і граткової складових. Електронну складову теплопровідності визначали за законом Відемана-Франца-Лоренца, котрий встановлює взаємозв'язок між електропровідністю та теплопровідністю:

$$\frac{k}{\sigma} = L_0 T, \quad (2)$$

де k – коефіцієнт теплопровідності, σ – електропровідність, L_0 – стала Лоренца, яка розраховується в залежності від ступеня виродженості електронного газу. Проведен теоретичні розрахунки рівня Фермі, що дало можливість оцінити ступінь виродження. Встановлено, що для складу $Pb_{0.6}Sn_{0.4}Te$ за температури 300 К ширина забороненої зони $E_g = -0.088210$ еВ, $\mu = -0.07809$ еВ, за температури 450 К – $E_g = 0.15475$ еВ, $\mu = -0.09357$ еВ. Використовуючи критерії виродження $\frac{\mu}{k_0 T} = -3.02209$ (при 300 К) і $\frac{\mu}{k_0 T} = -2.41390$ (при 450 К) видно, що електронний газ є слабо виродженим, тому для визначення сталої Лоренца використовували трипараметричні інтеграли Фермі.

Грунтуючись на залежності –

$$k = 3c_v v_s l, \quad (3)$$

де c_v – питома теплоємність, v_s – швидкість звуку у досліджуваних зразках, l – довжина вільного пробігу фононів, проведено теоретичний розрахунок

граткової складової теплопровідності. Враховані механізми розсіювання фононів на фононах, точкових дефектах та границях зерен.

Найбільш вагомим механізмом є фонон-фононне розсіювання. Проте, задовільна кореляція теоретичної кривої k(T) з експериментальними даними досягається лише з врахування розсіювання фононів на границях зерен, що для пресованих зразків є закономірно, та фононів на «домішкових» атомах Sn. Також, проведені розрахунки дають можливість стверджувати, що найнижча серед досліджуваних твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ теплопровідність зразків складу $Pb_{0.6}Sn_{0.4}Te$ зумовлено тим, що граткова складова теплопровідності достатньо знижується завдяки високій кількості атомів Sn в розчині, а електронна складова, внаслідок оптимальності концентрації носіїв, залишається ще невисокою. Дані результати представлено на рис. 1.

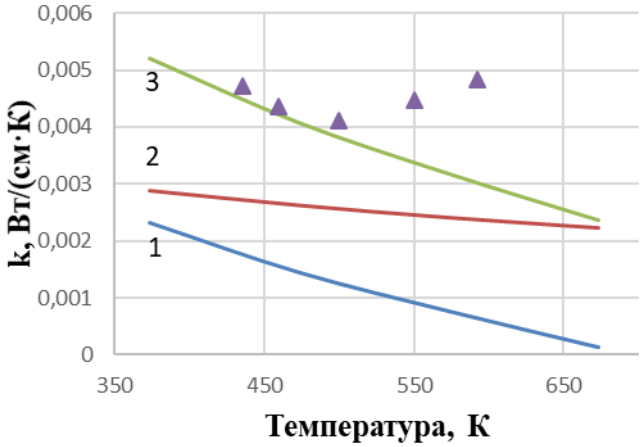


Рис. 1. Температурні залежності коефіцієнта теплопровідності k зразка $Pb_{0.6}Sn_{0.4}Te$
(1 - k_e, електронна складова теплопровідності, 2 – k_{lat}, граткова складова, 3 - загальна теплопровідність зразка, ▲ – теплопровідність отримана експериментально [3])

1. *Zhao L.-D., Dravid V. P., Kanatzidis M. G.. The panoscopic approach to high performance thermoelectrics // Energy Environ. Sci.-2014.-**7**.-P. 251–268.*
2. *Sootsman J.R., Chung D. Y., Kanatzidis M. G.. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials // Angew. Chem. Int. Ed.-2009.-**48**.-P. 8616-8639.*
3. *Горічок І.В., Никируй Л.І., Галущак М.О., Мудрий С.І., Семко Т.О., Межиловська Л.Й., Гатала І., Юрчишин Л.Д.. Синтез і термоелектричні властивості твердих розчинів PbTe-SnTe // Фізика і хімія твердого тіла.-2016.-**17**, N 4.-С. 570-574.*

Raman spectra of Ge-As-Se glasess

M.V.Popovych[1], A.V.Stronski[1],L.O.Revutska[2], K.V.Shportko[1], Y.Polishchuk[1]

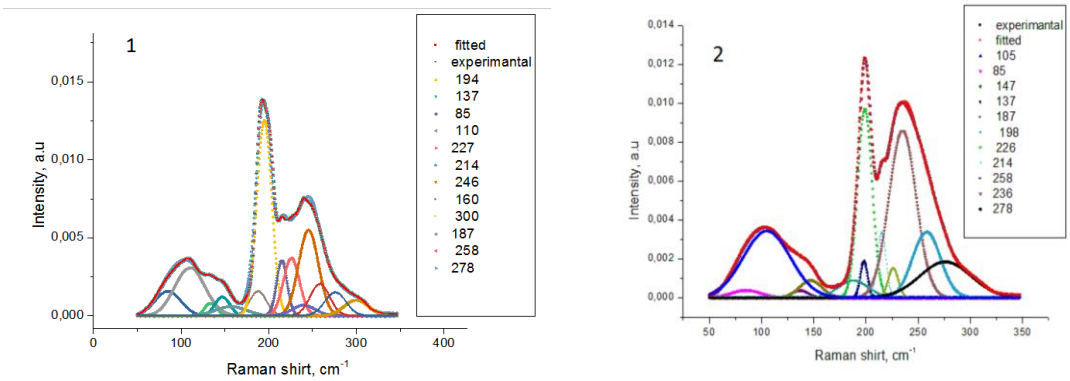
[1] *V.Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS Ukraine, pr. Nauki, 41, Kyiv 03028, Ukraine, E-mail: niva94@ukr.net*
[2] *National Technical University of Ukraine,"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37 Peremohy Ave., 03056 Kyiv, Ukraine*

Chalcogenide glasses are used in many optical applications, for example, such as direct optical elements fabrication, holography, including digital one, etc. [1]. The structure property relationships of chalcogenide glasses have also been the subject of numerous investigations [2,3]. As it is known, the photoinduced processes in ChG essentially depend on the glass structure. Therefore, structure knowledge can help in selection of most suitable compositions and related properties, in particular, for nanostructured materials based on the Ge-As-S glasses in photonics applications.

Ge-As-Se chalcogenide glasses were prepared in ≈ 50 g batches of arsenic, germanium and selenium metals with purity of 5N (99.999%). The raw materials were weighed within a dry nitrogen-filled glove box, and the batch was introduced into a pre-cleaned quartz ampoule that was then sealed under vacuum using a hydrogen torch. The sealed ampoule was placed into a rocking furnace, which was slowly heated to 900 at a ramp rate of 300 oC/h. Raman spectra were recorded using Fourier spectrophotometer Bruker IFS-55 Equinox with FRA-106 attachment (with resolution of 1cm-1). The wavelength of Nd:YAG laser light was 1.06 μm.

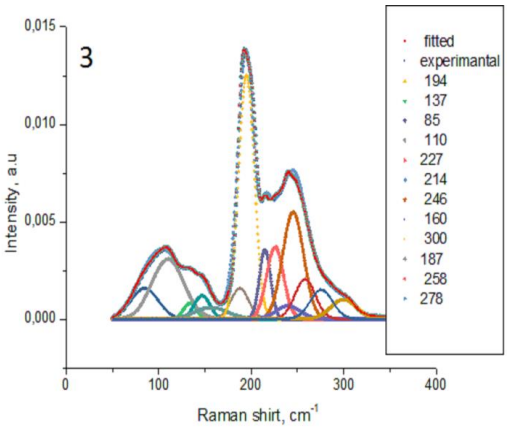
Obtained Raman spectra of $Ge_{4.5}As_{14.5}Se_{81}$, $Ge_{13.5}As_{23.5}Se_{63}$ and $Ge_{18}As_{28}Se_{54}$, $Ge_{27}As_{37}Se_{36}$, $Ge_{30}As_{40}Se_{30}$ glasses were analyzed using PeakFit4.12 software and are shown in Fig. 1. Tentative deconvolution of Raman spectra was performed for analysis of their compositional dependencies.

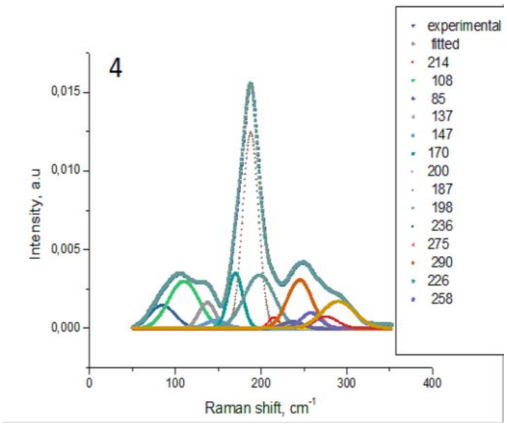
The Raman spectra of studied GeAsSe glasses are dominated by a major band near 230-250 cm^{-1} (Fig.1), which is composed of overlapping bands associated with the symmetric stretching modes of As-Se vibration and Se–Se vibrations [2-4]. In addition, the spectra of the most Se-rich Se-excess glasses have two peaks at 170-180 cm^{-1} due to the vibration of Ge–Ge bonds [2]. The spectra of Se-deficient glasses have a number of peaks in the low frequency region spanning 130 cm^{-1} which are present in the spectra of Se-excess glasses.

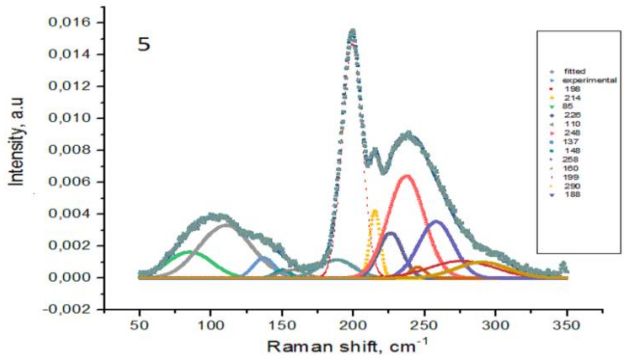


The band at 100 cm^{-1} is assigned to As–As vibrations [2], and its shoulder at 130 cm^{-1} to Ge–As vibrations. As the content of germanium increases, the chance

for tetrahedrons [GeSe4/2] meeting each other increases, which is indicated by the occurrence of edge-shared [GeSe4/2] band at 214 cm^{-1}. The intensity of the 275 cm^{-1} peak relative to that of the major band at 345 cm^{-1} initially increases with decreasing Se content.







[1] B.G. Aitken, M.A. Newhouse, 1995 US. Pat. 5,389,584.

[2] R. P. Wang Raman spectra of GexAsySe1−x−y glasses Journal of Applied Physics ***106****, 043520 (2009)*

[3]. K. Tanaka, Structural phase transitions in chalcogenide glasses. Phys. Rev B 39 (1989) 1270.

[4] U. Senapati, K. Firstenberg, A.K. Varshneya, J. NonCryst. Solids 222 (1997) 153.

Світловипромінюючі властивості поверхнево модифікованого порошку TiO_2

О.Ф. Ісаєва[1,2], Г.Ю. Рудько[1,2], В.М. Джаган[1], В.В. Шимановська[3], Є.Г. Гуле[1], Д. Р.Т. Цан[4]

[1] Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна,
[2]Національний університет «Києво-Могилянська академія», вул. Сковороди 2, Київ 04070, Україна.
[3]Інститут фізики НАН України, пр. Науки 46, Київ 03028, Україна.
[4]Кемніцький Технічний Університет (TU Chemnitz), D-09107 Кемніц, Німеччина.

Діоксид титану (TiO_2) - широкозонний напівпровідник, який має надзвичайно широкий спектр застосування, зокрема, в сонячних комірках при фотокаталізі. Однак, добре відомо, що TiO_2 не поглинає світло у видимій області спектра. Існує багато шляхів покращення фотоабсорбційних властивостей, наприклад легування, поверхнева модифікація, відпал та ін. [1]. У даній роботі ми вивчали випромінювальні властивості TiO_2, поверхнево модифікованого органічним барвником фенотіазіном (PTZ). Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) та збудження фотолюмінесценції (ЗФЛ) при кімнатній температурі було отримано за допомогою спектрофлуорофотометра Shimadzu-RF—1501, температурну залежність ФЛ було отримано за допомогою спектрометра LabRam HR у мікро камері Linkam Stage THMS-600.

Для зразків чистого та поверхнево модифікованого TiO_2 при кімнатній температурі в залежності від енергії збуджуючого кванта світла спостерігали дві смуги випромінювання: широку слабку з максимумом ~500 нм, та значно вужчу та потужнішу з максимумом ~400нм. Зауважимо, що низькоенергетична смуга випромінювання є добре дослідженою, хоча тенденція випромінювання така, що інтенсивність значно зменшується при підвищенні температури, і при кімнатній температурі низькоенергетична ФЛ TiO_2 майже не спостерігається. У [2] вказано, що така ФЛ зумовлена випромінюванням самозахоплених екситонів локалізованих на октаедрах TiO_6. На відміну від низькоенергетичної ФЛ TiO_2, високоенергетичну смугу спостерігали лише при збудженні світлом з енергією квантів значно більшою за ширину забороненої зони або при збудженні потоком електронів - катодолюмінесценції [3,4]. Достеменно природа випромінювання ~400нм не є відомою. У [3,4] зазначено, що можливо високоенергетична ФЛ зумовлена зона-зонними переходами, або пов'язана із поверхневими станами TiO_2.

Досліджено та проаналізовано температурну залежність ФЛ для TiO_2/PTZ та порошків вихідного TiO_2 та PTZ. Хоча при дослідженні температурної залежності збудження ФЛ відбувалось квантами з енергією ≈3.8 еВ, тобто більше за ширину забороненої зони, смуга випромінювання з максимумом ~ 400нм не спостерігалась. Для чистого TiO_2 зі зменшенням температури спостерігалось підсилення довгохвильової смуги випромінювання. Залежність інтенсивності випромінювання зі зменшенням температури для чистого PTZ не є лінійною, інтенсивність ФЛ збільшується при зменшенні температури до -100°С, і починає зменшуватись при подальшому зменшенні температури. На відміну від спектрів ФЛ при кімнатній температурі, при зменшенні температури

форма спектрів для TiO_2/PTZ відрізняється від спектрів випромінювання чистого TiO_2. Дуже широка смуга з максимумом ~500 нм розділяється на дві з максимумами ~ 430 нм та ~520 нм. Таким чином, показано, що складна форма смуги випромінювання поверхнево модифікованого TiO_2 не є результатом суперпозиції випромінювання компонент, які входять до складу модифікованих наночастинок (НЧ). Можна припустити, що така форма є результатом або утворення нових енергетичних станів на поверхні НЧ, або енергетичної чи зарядової взаємодії між TiO_2 та PTZ.

1. *Chen S., Xiao Y., Wang Y., Hu Z., Zhao H., Xie W. A Facile Approach to Prepare Black TiO_2 with Oxygen Vacancy for Enhancing Photocatalytic Activity. //Nanomaterials. – 2018. – **8**, N 4.-P. 245.*
2. *Tang H., Berger H., Schmid P.E., Lévy F. Optical properties of anatase (TiO2) // Solid State Communications. – 1994.-92, N 3.-P. 267 – 271.*
3. *Melnyk V., Shymanovska V., Puchkovska G., Bezrodna T., Klishevich G. Low-temperature luminescence of different TiO2 modifications // Journal of Molecular Structure. – 2005.- 744–747, P. 573-576.*
4. *Najafov H., Tokita Sh., Ohshio Sh., Kato A., Saitoh H. Green and Ultraviolet Emissions From Anatase TiO_2 Films Fabricated by Chemical Vapor Deposition // Japanese Journal of Applied Physics. – 2005.- 44, N 1R.-P. 245 – 253*.

Influence of „green“ synthesis conditions to the crystallinity and time stability of Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) nanocrystals

Ye.O. Havryliuk[1,2], O.A. Kapush[2], V.M. Dzhagan[2], N.V. Mazur[2], V.O. Yukhymchuk[2], M.Ya. Valakh[2], D.R.T. Zahn[1]

[1] Semiconductor Physics, Chemnitz University of Technology, Chemnitz, Germany
[2] V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine
E-mail: yevhenii.havryliuk@physik.tu-chemnitz.de

One of the most intensively developing research fields is currently the development of alternative energy sources, especially photovoltaic ones. At the given moment, nearly 85% of solar panels are based on Silicon as an absorbing layer. However, due to Si having an indirect bandgap, a rather thick layer is required for absorbing sunlight effectively. This makes this material not suitable for producing truly thin-film flexible solar panels.

In the last decade, significant growth of the field of CdTe- and CIGS-based thin-film solar cells is observed, including their commercial production. Nevertheless, the toxic components of the former and expensive components of the latter are critical issues. Another growing field is organic photovoltaics, although its major drawback is a very short lifetime of the devices. All the above-mentioned issues stimulate research towards finding alternative materials that are environmentally friendly, have a direct bandgap, are stable in time, and are inexpensive. One of such materials are I_2-II-III-VI_6 compounds, in particular the Cu_2ZnSnS_4 (CZTS). CZTS has a direct bandgap of 1.4-1.6 eV and an absorption coefficient ~10^4 resulting in efficient absorption of light in almost the entire solar range. The constituent elements are abundantly available and non-toxic. The possibility of eco-friendly low-temperature colloidal synthesis in a water solution of CZTS nanocrystals (NC) makes these materials very promising for use in so-called third generation of photovoltaics. However, despite all the advantages, there are some issues that need to be overcome to achieve a conversion efficiency sufficient for commercial use. In particular, these relate to internal defects in the form of vacancies and antisite defects, as well as a high probability of secondary phase formation of binary and ternary compounds. There are different ways to improve the properties of CZTS NCs. One of such ways is varying the parameters of synthesis conditions.

In this study, we show the results of a Raman spectroscopy study of CZTS NCs. Raman spectroscopy has proved to be a very useful tool in CZTS NC characterisation. Unlike the also often used X-ray diffraction method, Raman spectroscopy can easily distinguish not only the presence of all possible secondary phases but also the “ordered” and “disordered” kesterite phases of CZTS NCs. Different parameters of the synthesis conditions were used to establish the best suited one for obtaining CZTS NCs, which are stable in time and have good crystallinity. Under our synthesis conditions the “standard” additional heating in the final step of synthesis leads to a decrease of CZTS NC quality. Not only the crystallinity, but also the lifetime of colloidal CZTS NC solution (in terms of solution stability and NCs degradation), as well as of deposited NC films were significantly better without additional heating of the CZTS NC solution. Besides, we studied the influence of adding some other NCs, serving as nucleation centers, in solution during

the CZTS NC synthesis. The presence of CdTe NCs leads to improved crystallinity and time stability of CZTS NCs, while the presence of Au NCs had no influence on CZTS NCs formation, or was even harmful in comparison to “standard” CZTS NC synthesis. The influence of Ag_2S NCs showed contradictory results. In some synthesis adding these NCs lead to an improvement of the CZTS NCs properties, while in others to a deterioration. Further investigation of this fact is in progress. The obtained results can provide a new way to improve the structural quality of the CZTS NCs and related compounds, which is necessary for increasing of the PV conversion efficiency.

Особливості розподілу поверхневого потенціалу на границях секторів росту напівпровідникових алмазів

С.В. Малюта[1,2], І.М. Даниленко[2]

[1] *Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», пр. Перемоги, 37, Київ, 03057, Україна*

[2] *Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03680, Україна*

E-mail: Serhiy.Malyuta@gmail.com

Завдяки своїм чудовим електротермічним властивостям, таким як найвища теплопровідність у порівнянні із будь-яким відомим матеріалом, висока рухливість дірок, велике критичне електричне поле та велика ширина забороненої зони (5,47 еВ), алмаз має величезні переваги перед кремнієм та іншими широкозонними напівпровідниками для застосування у високовольтних приладах та приладах, які працюють при високих температурах (>3 кВ і >450 K відповідно). Однак, незважаючи на величезний потенціал, виготовлені пристрої на основі цього матеріалу ще не забезпечили очікуваних високих показників.

Так, наприклад, алмазні діоди Шотткі в основному виготовляють на основі шарів, легованих бором. Для монокристалічних алмазних підкладинок, характерним є секторальний характер росту. Октаедричні {111}, кубічні {100} та тригонтриоктаедричні {113} сектори росту є найбільш здатними до захоплення домішок. Тож можна очікувати максимальний вміст домішок азоту та бору в октаедричних секторах. І тому актуальною є локальна характеризація електрично активних дефектів в напівпровідникових алмазних матеріалах.

З використанням методів скануючої зондової мікроскопії та поляризаційної оптичної мікроскопії в роботі встановлені величини міжсекторальних перепадів поверхневого потенціалу в умовах залишкових деформаційних полів різної величини та показано характер кластеризації домішок бору.

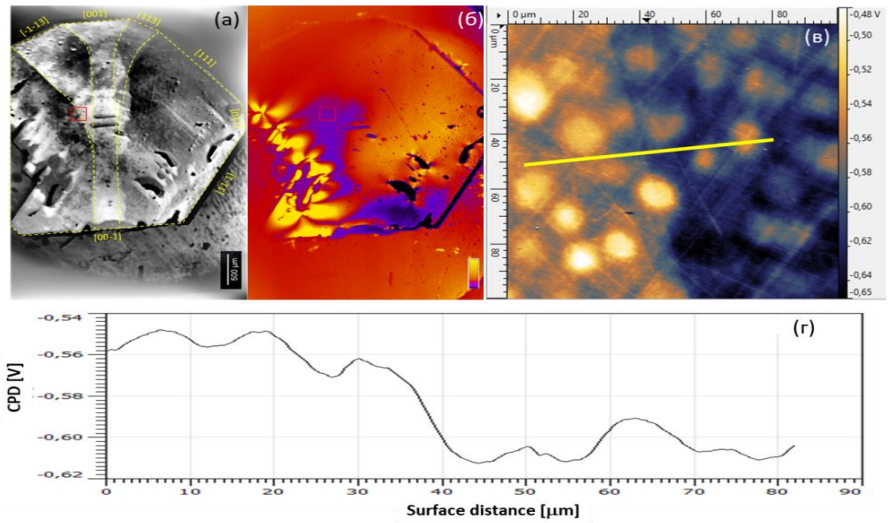


Рис.1. Оптична мікрофотографія багатосекторної підкладинки напівпровідникового алмазу (а), відповідна візуалізація деформаційних полів у поляризованих променях (б). Карта поверхневого потенціалу (в) та відповідний профіль на границі секторів {111} та {113}.

Електронна структура, оптичні та пружні властивості кристалів $AgGaS_2$: теоретичні дослідження

М.Я. Рудиш
Університет ім. Я. Длугоша в Ченстохові, ал. Армії Крайової, 13/15, Ченстохова, 12-200, Польща
Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Драгоманова, 19, Львів, 79005, Україна
Волинський національний університет ім. Л. Українки, пр. Волі, 6, Луцьк, 43025, Україна
Національний університет "Львівська Політехніка", вул. Степана Бандери, 12, Львів 79013, Україна. E-mail: rudysh.myron@gmail.com

У цій роботі проведено комплексне теоретичне дослідження структури, електронних, оптичних, пружних та коливних властивостей перспективних потрійних напівпровідникових кристалів тіогалату срібла $AgGaS_2$ на основі теорії функціоналу густини.

Розрахункові параметри деформації та зміщення, що описують відхилення структурних параметрів $AgGaS_2$ від ідеальної структури халькопіриту, дорівнюють $\eta = 0{,}8945$ та $u = 0{,}304$. Така деформація елементарної комірки та зміщення атома S в кристалі може бути причиною цікавих фізичних властивостей, зокрема високої оптичної активності. Оптимізовані в цій роботі параметри кристалічної структури з використанням алгоритму Бройдена-Флатчера-Гольдфарба-Шанно з функціоналами LDA та GGA добре узгоджуються з експериментальними значеннями, про що свідчать фактори відносного відхилення об'єму елементарної комірки d_r та відносного середньоквадратичного відхилення D_r.

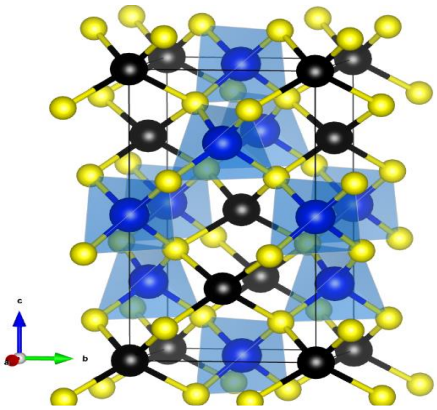


Рис. 1. Структура кристалічної ґратки для $AgGaS_2$. Чорні кульки відповідають атомам Ag, жовті та сині кульки відповідають атомам S та Ga, відповідно.

Зонна структура кристала характеризується відносно високою дисперсією енергетичних рівнів. Значення ширини забороненої зони дорівнює 1,036 та 0,940 еВ для функціоналів GGA та LDA, відповідно, і є занижене для приблизно 1,5 еВ, як свідчить експеримент.

Верх валентної зони кристала утворений невиродженим рівнем Γ_4 і двічі виродженим станом Γ_5, що складається з *p* станів аніона і *d* орбіталей катіона. Ці рівні виникають в результаті розщеплення тричі виродженого рівня Γ_{15} внаслідок дії кристалічного поля при переході від структури цинкової обманки до структури халькопіриту. Дно зони провідності утворено антизв'язувальними станами Γ_1, що складаються в основному з *s* станів катіонів і *s* станів аніонів. Ефективні маси носіїв заряду розраховані, показуючи, що ефективні маси дірок більші, ніж ефективні маси електронів m_e^*. Для кристала було розраховано розподіл електронної густини, заряди Міллікена та заселеність хімічних зв'язків. Виявлено вищий ступінь ковалентності зв'язку в кристалі $AgGaS_2$ порівняно з $AgGaTe_2$.

Розрахувано дисперсію діелектричної функції для трьох основних напрямків кристала, з яких отримали дисперсія головних показників заломлення та коефіцієнтів екстинкції. Одновісна анізотропія діелектричної функції кристала

$AgGaS_2$ є досить низькою і дорівнює -0,015. Значення статичних показників заломлення становлять 2,425 для **E** || *z* та 2,387 для **E** $\perp$ *z*. Встановлено, що отримана теоретична дисперсія показників заломлення показує хорошу збіжність з експериментальними даними.

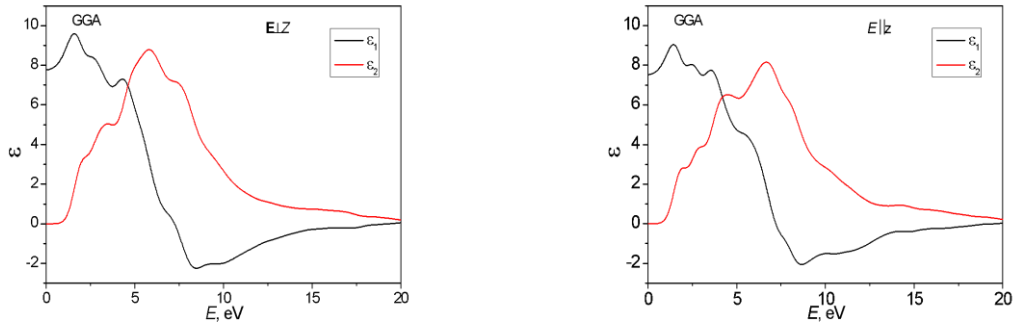
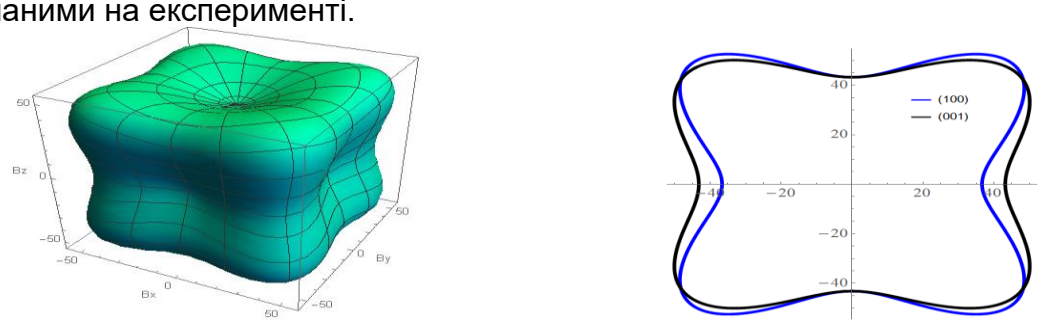


Рис. 2. Діелектрична функція кристала $AgGaS_2$ розрахована з використанням GGA функціоналу.

Пружні властивості кристала $AgGaS_2$ аналізуються на основі розрахованої повної матриці коефіцієнтів пружності. Для кристала розраховано ряд параметрів пружних властивостей, таких як модуль Юнга *E*, коефіцієнт Пуассона *v*, об'ємний модуль *B* і модулі зсуву *G*. Розраховані коефіцієнти анізотропії для модулів показують дуже хорошу узгодженість з коефіцієнтами, отриманими на експерименті.



а) *б*)

Рис. 3. 3D розподіл модуля Юнга (*а*), та ного проекції на площини (100) ті (001) (*б*).

Проведено дослідження коливальних характеристик та діелектричних властивостей кристала $AgGaS_2$ зі структурою халькопіриту. Діаграма фононних зон, загальна та парціальна фононні густини станів та динамічні параметри розраховуються за допомогою теорії збурення функціоналу густини. З розрахунків зонної діаграми фононів випливає, що існує низька анізотропія для низькочастотних акустичних гілок. Також існує наявність низькочастотних оптичних гілок, які взаємодіють з акустичними. Було встановлено, що густину станів можна розділити на три частини - низькочастотну, середньочастотну та високочастотну, які утворюються коливаннями атомів Ag, Ga та S, відповідно. Розраховані та ідентифіковані частоти коливальних мод у центрі зони Бріллюена (точка Г) показали хорошу узгодженість з наявними експериментальними даними ІЧ- та КР-спектрів та іншими теоретичними даними.

Ця робота була підтримана програмою PRELUDIUM 15 Польського національного наукового центру (грант № 2018/29/N/ST3/02901).

Effect of magnesium content on plasmon-phonon interaction in $Mg_xZn_{1-x}O$/6H-SiC structures

A. Marushenko[1], O. Melnichuk[2], L. Melnichuk[2],
Ye. Venger[3], N. Korsunska[3], L. Khomenkova[1,3]

[1] *National University "Kyiv-Mohyla academy", Department of Physics and Mathematics, Faculty of Natural Sciences, 2 Skovorody str., Kyiv 04070, Ukraine, E-mail: a.marushenko@ukma.edu.ua*

[2] *Mykola Gogol State University of Nizhyn, 2 Hrafska Str., Nizhyn 16600, Ukraine*

[3] *V.Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics at the NASU, 41 Pr. Nauky, Kyiv 03028, Ukraine*

$Mg_xZn_{1-x}O$ solid solutions offer unique properties such as high photosensitivity, high photo- and cathodoluminescence yields, piro- and piezoelectric effects, etc. The investigation of the effect of magnesium content, *x*, on the structural and electrical properties of these materials is important. Among different methods used for this purpose, infrared spectroscopy is less address.

In this work we demonstrate the application of infrared reflection spectroscopy to the investigation of electrical parameters of the films for the case of $Mg_xZn_{1-x}O$ films deposited on 6H-SiC substrates by electron-beam evaporation method. The structures were investigated by means of surface polariton (SP) and infrared reflection (IRR) spectroscopy in the range of residual rays of the $Mg_xZn_{1-x}O$ and 6H-SiC materials. The modeling of the spectra was performed taking into account the variation of MgO content and film thickness.

Analysis of structural properties of the films showed that the films with $x>0.2$, contribution of cubic lattice structure became significant, whereas the films with $x\leq0.2$ demonstrated hexagonal lattice structure. Since this type of crystalline structure offers anisotropic optical properties in the IR spectral range, the properties of the films with $x<0.2$ will be considered further.

The simulation of IRR and SP spectra was performed using the mathematical model with additive contribution of oscillators to dielectric permittivity of the materials. The effect of orientation of the optical axis in the film and the substrate as well as the phonon and plasmon-phonon interactions in the film and substrate, respectively, were taken into account.

It was observed that for the films thinner 100 nm, more precise information can be extracted from the SP spectra, whereas the IRR spectroscopy is more useful for the thicker films (≥5 μm).

The surface polariton spectral range and dispersion laws as well as corresponding damping coefficients were determined. For the $Mg_xZn_{1-x}O$ film, the frequencies and damping coefficients of the TO and LO modes of all oscillators, the dielectric contribution of each mode, static and high-frequency dielectric permittivity for orientations $E\perp C$ and $E||C$ were obtained with high accuracy. It was shown the electron concentration in the $Mg_xZn_{1-x}O$ film was found to be in the range 1×10^{16}-5×10^{18} cm^{-3}, being dependent on Mg content.

The results obtained showed that infrared spectroscopy being non-destructive method allow to determine electron concentration in these materials and can be implemented for the determination of optical properties of other semiconductor films.

This work was supported by the National Research Foundation of Ukraine from the state budget, project 2020.02/0380 «Structure transformation and non-equilibrium electron processes in wide bandgap metal oxides and their solid solutions».

Multicomponent PALS models to study of internal defects in solids

H. Klym

Lviv Polytechnic National University, 12 Bandera Str., Lviv 79013, Ukraine
E-mail: klymha@yahoo.com; halyna.i.klym@lpnu.ua

Positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) is one of the most sensitive method to studying internal voids in solids, bulk defects and some of their modification (clusters, agglomerates, nanopowders, etc.) in monocrystalline semiconductors and dielectrics [1]. However, in relation to glassy and ceramic powder and fine-dispersed materials with functional properties, this method was rarely used due to complications in the interpretation of the obtained results and the absence of a model that would describe the annihilation processes in these materials.

The aim of this work is study of free volumes in such functional materials as chalcogenide glasses and spinel humidity-sensitive ceramics using multicomponent PALS models.

It was shown that two-component fitting procedure within two-state positron trapping modes are character for Ge-Ga-Se and Ge-Ga-S chalcogenide glasses [2]. In this case the first (τ_1, I_1) component has no strong physical meaning. The lifetime τ_2 reflects size of free-volume entities (positron traps) and intensity I_2 – their amount.

For humidity-sensitive ceramics the first component with parameters (τ_1, I_1) reflects the microstructural properties of material and the second one with parameters (τ_2, I_2) describes the volume defects near intergranular boundaries formed by additional phases. The second channel contained only one component with parameters (τ_3, I_3) and reflected the process of “pick-off” annihilation of ortho-positronium o-Ps in nanopores. It was shown that during adsorption of water by ceramics, the “pick-off” annihilation of o-Ps occurs more intensely, which is reflected in the growth of the parameter I_3 [3].

After performance of PALS investigation in dry and wet modified $MgO\text{-}Al_2O_3$ ceramics using high-statistical measurements, it was possible to fix the schedule for the four components. Thus, the second channel contained two components with parameters (τ_3, I_3) and (τ_4, I_4) that reflected decay of o-Ps atoms in nanopores. The second o-Ps-related channel contains two components, the first of which with the parameters (τ_3, I_3) reflects the annihilation of o-Ps through the “pick-off process in nanopores with ~ 0.2-0.3 nm in size and in water by “bubble” mechanism, which leads to an increase in the intensity I_3. The second component of this channel with parameters (τ_4, I_4) describes the annihilation of o-Ps also through the “pick-off” process, but in an empty pore volume with radius of 1.8-2 nm. Water molecules are formed in layer on the walls of the pore.

Thus, two-state positron trapping model with one type of defects can be used to study of free volumes in functional materials with not very developed porous structures such as chalcogenide glasses at applying of two-component fitting procedures. Multicomponent positron-positronium model is more acceptable to describe transformation of free volumes in materials with developed porous structure and study adsorption-desorption processes in such ceramics as $MgAl_2O_4$ spinel’s.

This work was supported by Ministry of Education and Science of Ukraine (Project No 0119U100435).

1. *Klym H., Ingram A., Shpotyuk O., Calvez L., Petracovschi E., Kulyk B., Serkiz R., Szatanik R. 'Cold' crystallization in nanostructurized 80GeSe$_2$-20Ga$_2$Se$_3$ glass // Nanoscale research letters. – 2015. – 10(1). – P. 1-8.*
2. *Klym H., Ingram A., Shpotyuk O., Hadzaman I., Solntsev V. Water-vapor sorption processes in nanoporous MgO-Al$_2$O$_3$ ceramics: the PAL spectroscopy study // Nanoscale research letters. – 2016. – 11(1). – P. 1-7.*

Thermally-induced degradation processes in temperature-sensitive single-layered thick films

H. Klym[1*], I. Vasylchyshyn[1], I. Karbovnyk[1,2], Yu. Kostiv[1]

[1]*Lviv Polytechnic National University, 12 Bandera Str., Lviv 79013, Ukraine*
[2]*Ivan Franko National University of Lviv, 107, Tarnavskogo Str., Lviv, 79017, Ukraine*
[*]*E-mail: klymha@yahoo.com; halyna.i.klym@lpnu.ua*

The aim of this work is description of thermally-induced degradation processes in temperature-sensitive thick films based on $Cu_{0.1}Ni_{0.1}Co_{1.6}Mn_{1.2}O_4$ ceramics.

Thick film paste was applied on Al_2O_3 substrate (Rubalit 708S) with Ag-contact tracks pre-formed by screen printing using a DFS-0.1 machine equipped with a steel mesh. The applied thick films were dried at 180 °C for 20-30 min. in drying conveyor furnace DFS 010/030 and sintered in a BTU conveyor borehole at 850 °C [1]. To study thermally-induced processes in thick films based on $Cu_{0.1}Ni_{0.1}Co_{1.6}Mn_{1.2}O_4$ ceramics, degradation tests were carried out under conditions of long-term isothermal exposure (356 hours) at a temperature of 170 °C in a HPS 222 heat chamber. The measurement of the nominal electrical resistance R was carried out at 25 °C after the successive stages of the thermal exposure of the samples for 64, 104, 144, 198, 251, 304 and 356 hours. As a controlled parameter, the value of the relative change (drift) of the electric resistance $\Delta R/R_0$ (R_0 - the initial value of the electric resistance, ΔR - absolute change in the electrical resistance caused by the degradation test) was chosen.

It is established that kinetics of the dependence $\Delta R/R_0$ of thick films based on $Cu_{0.1}Ni_{0.1}Co_{1.6}Mn_{1.2}O_4$ ceramics exhibits a typical compression-exponential dependence of time *t* in full accordance with the known relaxation function of DeBast Gilard or Williams-Watts. On the basis of these data, it can be concluded that the slope of the thermal examination of these films has a tendency to threshold. Obviously, this behavior is due to the burning of organic matter that occurs on the surface of the thick-film element. It is precisely this process that is inherent to such structural and heterogeneous environments. In order to provide an adequate mathematical description of the observed thermally-induced degradation transformations in thick films, a simulation of the corresponding kinetic dependences of the relative change in the electrical resistance of the five RF was performed [2].

As a result of the simulation, it has been established that the kinetics of thermo-induced degradation of the studied thick films is adequately described by RF4. In this case, the value of *err* is rather low and is achieved for a relatively small number of fitting parameters.

It should be noted that RF5 (exact solution of the main degradation equation) also gives a fairly low value of *err*, but this RF contains four adjustment parameters. Monomolecular RF1 (as well as RF2 and RF3) gives a much higher value of *err* (compared with RF4 and RF5).

Consequently, RF4 is the most acceptable analytical expression for describing the threshold low-temperature degradation of investigated thick films, although the exponent (non-exponential coefficient) thus acquires characteristic values greater than 1.

This work was supported by Ministry of Education and Science of Ukraine (Project No 0119U100435).

1. Klym H., Balitska V., Shpotyuk O., Hadzaman I. Degradation transformation in spinel-type functional thick-film ceramic materials // Microelectronics Reliability. – 2014. – 54(12). – P. 2843-2848.
2. Shpotyuk O., Brunner M, Hadzaman I., Balitska V., Klym H. Analytical description of degradation-relaxation transformations in nanoinhomogeneous spinel ceramics // Nanoscale research letters. – 2016. – 11(1). – P. 499.

Thick films based on $MgAl_2O_4$ spinel ceramics for humidity sensor applications

H. Klym[1*], Yu. Kostiv[1], I. Karbovnyk[1,2], D. Lukashevych[1]

[1]*Lviv Polytechnic National University, 12 Bandera Str., Lviv 79013, Ukraine*
[2]*Ivan Franko National University of Lviv, 107, Tarnavskogo Str., Lviv, 79017, Ukraine*
[*]*E-mail: klymha@yahoo.com; halyna.i.klym@lpnu.ua*

In this work preparation as well as structural and electrophysical investigation of humidity-sensitive thick films based on $MgAl_2O_4$ ceramics are performed.

To preparation of samples the paste of thick films was obtained on roller paste by mixing $MgAl_2O_4$ ceramic powder (58 %) [1], organic solvent and organic bond (30 %), lead-free organic oxide powder (8 %) and Bi_2O_3 (4 %). The electrical resistance of investigated samples was measured in a heat and humidity PR-3E "TABAI" chamber at a temperature of 20 °C in the region of relative humidity *RH* = 25 ... 99%. The value of electrical resistance *R* was obtained as function of *RH* at a temperature of 20 °C and a signal frequency of 500, 750 and 1000 Hz [2].

In respect to XRD investigations the thick films are biphasic (there are diffraction lines of the main spinel phase and aluminum oxide from substrate). The reflexes from SiO_2, Bi_2O_3 were not detected indicating their amorphous state. For more correct analysis, an array of experimental intensities and reflection angles was removed only from the thick film resistive material. As in the case of $Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O_4$- and $Cu_{0,1}Ni_{0,8}Co_{0,2}Mn_{1,9}O_4$-based thick films, an amorphous halo at the angles 2θ from 20 to 33 ° was observed [3].

To study stability of single-layered humidity-sensitive $MgAl_2O_4$-based thick films, the degradation tests at 40 °C and relative humidity *RH* = 95 % for 264 h were performed. After that the electrophysical tests were carried out at 20 °C in adsorption-desorption cycles (in the direction of increasing and decreasing of *RH*).

The investigated thick-film samples were characterized by good contacts with a sufficiently reliable overlap areas of the functional film (white strip) with the contact pads of conductive film (brown strips on Fig 2). The range of their sensitivity is from 50 to 99 % of *RH*, the average change of *R* is from ~20 to 305 MΩ (ΔR = 285 MΩ, $\Delta R/R_o$ = 14.2).

Thus, the thick films have a sufficiently high humidity sensitivity in the range of *RH* from 55 to 99%, which is expressed in a relative change in their electrical resistance by 1...1.5 orders of magnitude. Their significant drawback is the limited humidity sensitivity from low values of *RH*, as well as the appearance of hysteresis in the measuring cycles of electrical resistance during increase and decrease of *RH* as a result of degradation test (actual exposure of samples for 240 hours at 40 °C and *RH* = 95%) due to imperfection of porous structure of thick films in the transition region between thick films and the substrate.

This work was supported by Ministry of Education and Science of Ukraine (Project No 0119U100435).

1. *Klym H., Ingram A., ShpotyukO., Hadzaman I., Hotra O., Kostiv Y. Nanostructural free-volume effects in humidity-sensitive MgO-Al_2O_3 ceramics for sensor applications // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2016. – 25(3). – P. 866-873.*
2. *Klym H, Hadzaman I., Shpotyuk O. Influence of sintering temperature on pore structure and electrical properties of technologically modified MgO-Al_2O_3 ceramics // Materials Science. – 2015. – 21(1). – P. 92-95.*
3. *Klym H. Structural, electrical properties and degradation processes in the Cu-and Ni-enriched thick-film elements for sensor electronics // 37th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – 2017. – P. 178-181.*

Секція 2

Фотовольтаїка та енергозбереження

Photovoltaics and Energy Efficiency

Вплив температури карбонізації на пористу структуру вуглецевого матеріалу

О.М. Іванічок, Н.Я. Іванічок, Б.І. Рачій, І.М. Будзуляк

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, E-mail: nashata@ukr.net

Нанопористий вуглецевий матеріал (НВМ) є перспективним матеріалом для ідеально поляризованих електродів електрохімічних джерел накопичення енергії [1]. Тому важливою для вивчення є проблема керування термохімічними процесами, які супроводжують утворення пор. Ця проблема набуває особливої актуальності при отриманні НВМ, для яких важлива не тільки величина питомої поверхні, але і розподіл пор за розміром.

У роботі представлено результати дослідження пористої структура НВМ, отриманого у процесі карбонізації рослинної сировини (шкарлупи волоських горіхів) в діапазоні температур 400°С – 1000°.

На рис. 1 наведені ізотерми адсорбції-десорбції азоту для отриманих зразків НВМ. Дані залежності відносяться до ізотерм II типу згідно [2], які спостерігаються при полімолекулярній адсорбції [3]. Аналіз ізотерм вказує на те, що значний внесок в питому площу поверхні (S_{BET}) і загальний об'єм пор (V_{Σ}) роблять мікропори (S_{mic}, V_{mic}) діаметром приблизно 1,2 нм і мезопори 2-3 нм (рис. 2). Аналіз ізотерм сорбції дав можливість визначити характеристики пористої структури НВМ (табл. 1).

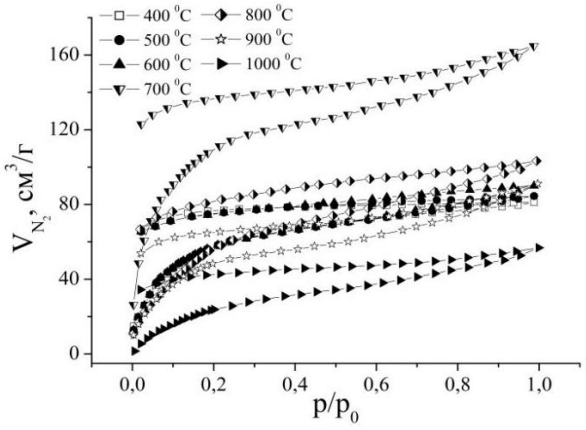


Рис. 1. Ізотерми сорбції азоту для НВМ

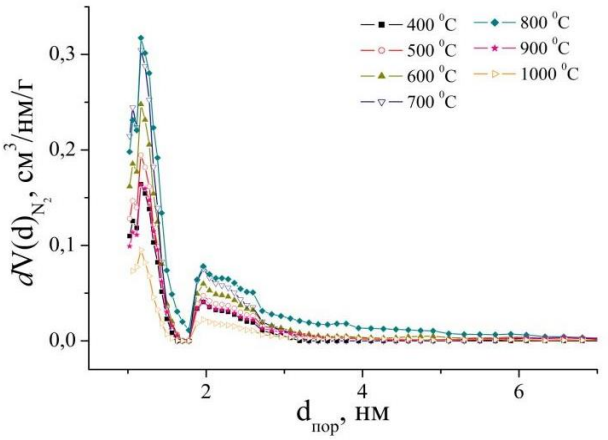


Рис. 2. Розподіл пор за розмірами за методом DFT (Density Functional Theory) [4]

Таблиця 1. Параметри пористої структури НПВ

Температура карбонізації, °С	S_{BET}, м²/г	S_{mic}, м²/г	V_{Σ}, см³/г	V_{mic}, см³/г	V_{mic}/V_{Σ}, %	d, нм
400	206	128	0,111	0,046	41	2,2
500	254	163	0,145	0,062	43	2,3
600	326	209	0,199	0,079	40	2,4
700	398	290	0,243	0,118	49	2,4

800	434	214	0,291	0,069	24	2,7
900	231	154	0,157	0,053	34	2,7
1000	115	38	0,088	0,005	6	3,1

Питома площа поверхні обчислювалася за допомогою багатоточкового методу BET (Brunauer, Emmett, Teller) [5] при лінійній залежності $1/[W(p_0/p)-1]$ від p/p_0 в діапазоні ізотерми адсорбції для відношення p/p_0 в межах від 0,05 до 0,35. З табл. 1 видно, що при збільшенні температури карбонізації від 400 °С до 800 °С зростає питома площа поверхні вуглецевого матеріалу S_{BET}, проте подальше збільшення температури (900 °С і 1000 °С) спричиняє зменшення S_{BET}, ймовірно, в наслідок графітизації і ущільнення НВМ. За умов термічної карбонізації вихідної сировини при температурі 800 °С значення S_{BET} досягає максимуму і дорівнює 434 м^2/г.

1. *Бойчук Т.Я., Будзуляк І.М., Рачій Б.І., Іванічок Н.Я. Вплив температури карбонізації активованого нанопористого вуглецевого матеріалу на його електрохімічні властивості // Фізична інженерія поверхні. -2015.-**13**, № 3. -С. 335-339.*

2. *Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E. On a theory of the van der waals adsorption of gases // J. Am. Chem. Soc.-1940.-**62**, N 7.-P. 1723-1732.*

3. *Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. // Elsevier Science & Technology Books.-2006. -p. 536.*

4. *Evans R., Marconi U.M.B., Tarazona P.J. Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores // J. Am. Chem. Soc.-1986.-**82**. -P. 17631-787.*

5. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // J. Am. Chem. Soc.-1938.-**60**, N 2.-P. 309-319.*

Структура та оптичні властивості нанокристалічного молібдату нікелю

О.М. Попович[1], І.М. Будзуляк[1], Б.І Рачій[1], С.І. Будзуляк[2], Р.Г. Сподаренко[1]

[1] Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ 76018, Україна
[2] Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, 03028 Київ-28, Україна, E-mail: khemiiolha@gmail.com

Наноструктуровані матеріали привертають значну увагу завдяки своїм унікальним оптичним, магнітним, електричним, фотокаталітичним та електрохімічним властивостям [1]. Ми отримали нанокристалічний молібдат нікелю ($NiMoO_4$) гідротермальним способом [2]. Методом Х-променевого аналізу встановлено, що дифрактограма синтезованого молібдату нікелю (рис.1) узгоджується зі стандартним дифракційним шаблоном гідрату $NiMoO_4$ (JCPDS 13-0128). α фазу $NiMoO_4$ отримали відпалом гідрату при температурі 400 °С. Для вивчення оптичних властивостей молібдатів нікелю використовували метод комбінаційного розсіювання світла (КРС).

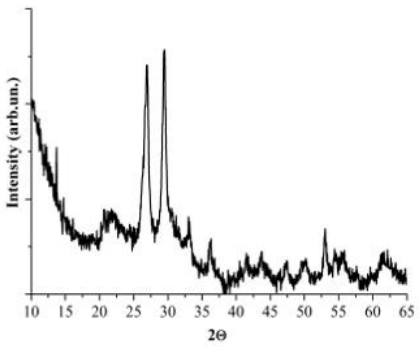


Рис.1. Х-променева дифрактограма гідротермально-отриманого молібдату нікелю

Гідрат $NiMoO_4$ має триклінну сингонію з просторовою групою $P\bar{1}\bar{1}$, в якій два атоми нікелю, два атоми молібдену та десять атомів оксигену є в *2i* позиціях Вайкоффа з точковою групою C_1 [3]. Кристалічна структура гідрату побудована з пар NiO_6 і $NiO_5(H_2O)$ октаедрів, з'єднаних MoO_4 тетраедрами. В спектрах комбінаційного розсіювання світла активними є чотири нормальних моди коливань MoO_4 тетраедрів [4]: симетричні розтяги-стиски та згини зв'язків Mo-O, асиметричні розтяги-стиски та згини зв'язків O-Mo-O.

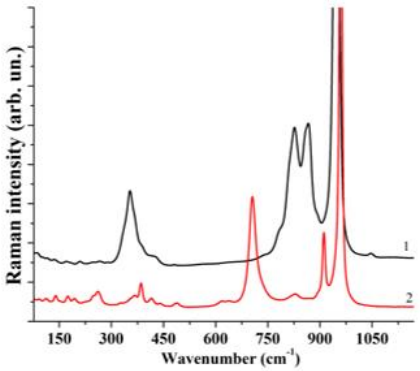


Рис.2. Спектри КРС гідрату $NiMoO_4$ (1) та α-$NiMoO_4$ (2)

α-$NiMoO_4$ кристалізується в моноклінну сингонію, кристалічна структура належить до просторової групи *C2/m*. Нікель, молібден і оксиген розподіляються в *4g*, *4h*, *4i* та *8j* позиціях Вайкоффа з точковими групами C_2, C_s і C_1. Кристалічна структура α-$NiMoO_4$ побудована з нескінченних ланцюгів октаедрів NiO_6 та MoO_6, що мають спільні ребра. В спектрах КРС активними є симетричні коливання розтягу-стиску зв'язків Mo-O, асиметричні коливання розтягу-стиску зв'язків O-Mo-O та симетричні коливання згину зв'язків O-Mo-O октаедрів.

Спектри КРС гідрату та α-фази молібдату нікелю представлені на рис. 2. Моди вібраційних коливань молібдатів нікелю поділяють на внутрішні, які генеруються в результаті коливань усередині молекулярних іонних груп з нерухомим центром маси та зовнішні, що спричинені рухом катіонів Ni^{2+} відносно жорстких молекулярних іонних одиниць. Внутрішні вібраційні моди розтягу-стиску іонів молібдату виникають у високочастотній області 700-962 $см^{-1}$, а моди згину проявляються при 275-500 $см^{-1}$. Спектр КРС гідрату молібдату нікелю демонструє інтенсивний максимум при ~947 $см^{-1}$, що відповідає симетричним коливанням розтягу-стиску іонів молібдену в тетраедричній координації атомів оксигену. Для α-$NiMoO_4$ наявні дві інтенсивні смуги при 960 $см^{-1}$ і 912 $см^{-1}$, що відповідають симетричним модам розтягу-стиску іонів молібдату в C_2 і C_s позиціях. Смуги в діапазоні 911-733 $см^{-1}$ повідомляють про асиметричні розтяги-стиски оксигену в O-Mo-O зв'язках молібдатів нікелю. Інтенсивний максимум при 706 $см^{-1}$ є характерним для октаедричної координації [5], виникає в результаті коливань симетричного розтягу-стиску Ni-Mo-O зв'язку і підтверджує утворення α-фази молібдату нікелю. В спектрі КРС гідрату спостерігається інтенсивний максимум при 354 $см^{-1}$, що відповідає симетричним модам згину Mo-O зв'язків. Групу смуг низької інтенсивності при 488-302 $см^{-1}$ відносять до асиметричних згину O-Mo-O зв'язків молібдатів нікелю. Смуги при 262-174 $см^{-1}$ орієнтовно віднесені до мод обертання, а смуги при 174-112 $см^{-1}$ до поступальних мод.

Отже, спектроскопія комбінаційного розсіювання світла є потужним інструментом при вивченні оптичних властивостей кристалічних, нанокристалічних та аморфних матеріалів. Так, за спектрам КРС нами визначено внутрішні та зовнішні коливальні оптичні моди молібдатів нікелю, за частотним положенням піків встановлено, що відносно інтенсивні смуги при 960 $см^{-1}$, 912 $см^{-1}$ і 706 $см^{-1}$ відповідають октаедричній координації іонів молібдену і відповідно утворенню α-фази молібдату нікелю, тоді як при 947 $см^{-1}$, 869 $см^{-1}$, 827 $см^{-1}$ і 354 $см^{-1}$- гідрату і є характерними при тетраедричній координації іонів молібдену.

1. *Khemii O.M., Budzuliak I.M., Kotsyubynsky V.O., Yablon L.S., Ilnytskyi R.V., Boychuk V.M., Morushko O.V., Bandura K.V., Khemii M.M. Synthesis, morphology, electric conductivity and electrochemical properties of α-$Ni(OH)_2$ and its composites with carbon // Materials Science Poland.-2019.-**37,** N 4.-P. 547-553.*
2. *Popovych O.M., Budzulyak I.M, Popovych O.V, Rachiy B.I, Ilnytskyi R.V, Yablon L.S. and Morushko O.V. Synthesis and Electrochemical Properties of Nanocrystalline Nickel Molybdate // Physics and Chemistry of Solid State. – 2021. – **22**, N 1-P. 123-131.*
3. *Martins G. M., Coelho P. O., Siqueira K. P., Moreira R. L., & Dias A. Investigation of polymorphism and vibrational properties of $MnMoO_4$ microcrystals prepared by a hydrothermal process // Crystal Growth & Design. - 2018.- **18**, N 4. – P. 2474-2485.*
4. *Clark G. M., & Doyle W. P. Infra-red spectra of anhydrous molybdates and tungstates // Spectrochimica Acta.-1966.-**22**, N 8,-P. 1441-1447.*
5. *Saleem S. S., & Aruldhas G. Vibrational spectrum of nickel molybdate // Polyhedron.-1982.-**1,** N 4.-P. 331-334.*

Controllable synthesis of MnO_2 nanostructures for hybrid capacitors application.

P.I. Kolkovskyi, B.I. Rachiy, H.M. Kolkovska, B.K. Ostafiychuk.

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko St., 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine
E-mail: Pavlokolkovskyy@gmail.com

Hybrid electrocemical capacitors (HECs) are the most perspective direction of electrochemical energy sorcers development due to the high of specific power and energy. HECs occupy an intermediate position between lithium power sources and electric double layer (EDL) capacitors and operate using fast surface reversible redox reactions. The material for a polarized electrode, as a usually, is carbon, and for an unpolarized one, oxides, hydroxides, and sulfides of transition metals are studied [1]. Recently, transition metal oxides have gained widespread importance, which makes it possible to obtain higher specific characteristics of energy storage devices. Transition metal oxide, manganese oxide (MnO_2) β - modification has been one of the most attractive inorganic high-performance electrode materials in consequence of its excellent physical and chemical properties [2]. The advantages of low cost, and environmental compatibility. For the purpose of research on the relationship between of β-MnO_2 structural characteristics and electrochemical properties. Therefore, the synthesis of β-MnO_2 was carried out by controlled hydrothermal synthesis [3].

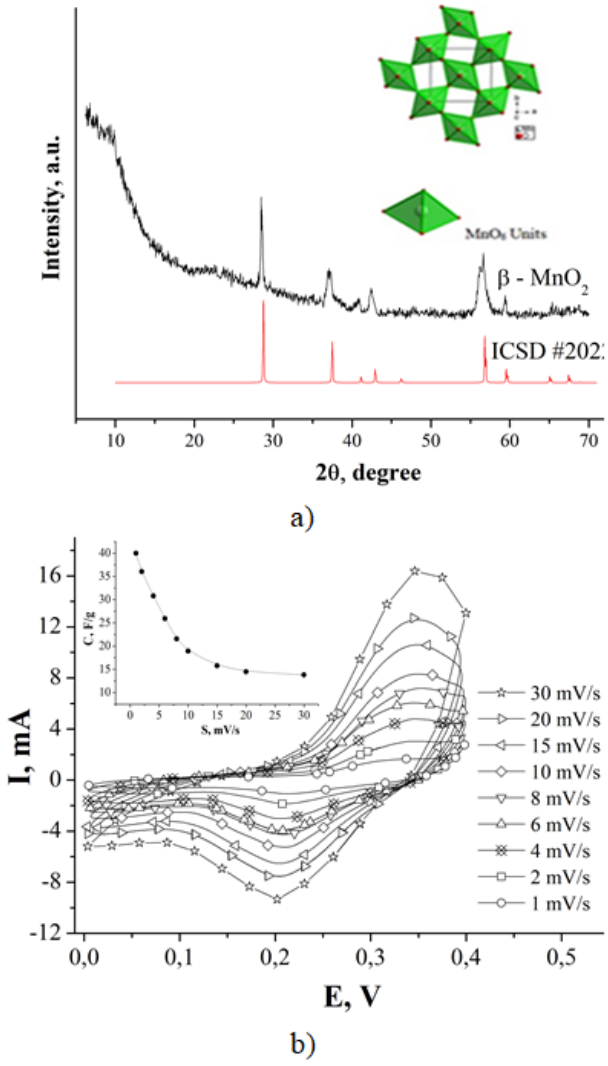


Fig. 1. The crystal structure of β-MnO_2 (a) and schematic representation of the formation process of MnO_2 (insert). CVA curves of β-MnO_2 (b) and the dependence of the specific capacity on the scan rate (insert).

Thus we report of the synthesis of monophasic β-MnO_2 sample (average size of coherent scattering region is about 15-18 nm) with tetragonal structure motives (Fig. 1, a) and a=4,404±0,004 Å, c=2,877 ± 0,004 Å parameter of cell. During the synthesis process the H^+ ions are occupy positions in the structure of MnO_6 octahedra, the MnO_6 octahedra are interconnected by Mn-O bonds, forming a crystal structure with dimensions of 0.23 × 0.23 (1 × 1) nm (Fig. 1, a insert).

It was determined by DFT that for β - MnO_2, the pore distribution is typical for macroporous materials with a predominant pore size of 7.5 - 20 nm with high developed surface area of β - MnO_2 around 70 m^2/g.

The electrochemical behavior of obtained materials were investigated in 1 M KOH aqueous solution by cyclic voltammetry method (CVA) from 1 mV/s to 30 mV/s. The redox peaks are observed on both the anodic (E = 0.3 V) and cathodic (E = 0.2 V) branches, respectively, which shifts towards a lower potential at a scan rate of 30 mV/s. Therefore, this indicates the passage of electrochemical reactions and charge accumulation due to the $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ transitions (Fig. 1 b) [3].

It was determined that the value of the specific capacity of the β - MnO_2/electrolyte system after 1, 10, and 30 scan rate is 40, 18.5, and 12.5 F/g, respectively (Fig. 1 b insert). As a result the β-MnO_2 sample crystalline is suitable material for used as electrode materials of HECs. Moreover, the stability of the structure and electrochemical parameters of the obtained β - MnO_2 has been established.

1. B.K. Ostafiychuk, R.P. Lisovskiy, A.A. Saedi, B.I. Rachiy, V.O. Kotsyubynsky, P.I. Kolkovskyi, R.I. Merena, A.B. Hrubiak, // J. Nano- Electron. Phys.-2019.-11, N 3.-P. 03036.

2. Conway B. E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. – N.Y. Kluwer Academic // Plenum Publishers.-1999.-P. 698.

3. Kolkovskyi, P. I., Rachiy, B. I., Kolkovskyi, M. I., Ostafiychuk, B. K., Yaremiy, I. P., Kotsyubynsky, V. O., & Ilnitsky, R. V. Synthesis and Electrochemical Properties of Mesoporous α - MnO_2 for Supercapacitor Applications // J. Nano- Electron. Phys. Vol. -2020.-12, N 3.-P. 03030-03034.

Фотолюмінесценція CdTe:O

Т.М. Мазур[1,2], М.М. Сльотов[3], В.В. Прокопів[1], М.П. Мазур[2],
О.М. Чернікова[1], М.В. Дейчаківський[1]

[1] Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ 76018, Україна
E-mail: tetiana.mazur@nung.edu.ua
[2]Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ 76019, Україна
[3]Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, Чернівці 58012, Україна

Телурид кадмію є одним з найбільш перспективних матеріалів для застосування в сонячних елементах завдяки своїм унікальним фізико-хімічним параметрам. Його ширина забороненої зони Eg ≈ 1,5 еВ (300 К) близька до оптимального значення для фотоелектричного перетворення. Найвища температурна і радіаційна стабільність CdTe в порівнянні з Si і GaAs дозволяє використовувати сонячні елементи на основі телуриду кадмію при підвищених температурах і значному потоці іонізуючого випромінювання.

Пряма заборонена зона CdTe дозволяє використовувати цей матеріал у вигляді тонкої плівки, що було підтверджено експериментально для тонкоплівкового переходу nCdS/pCdTe. На жаль, кристалічні параметри і коефіцієнти теплового розширення для CdS (а також для інших напівпровідників з більш ширшою забороненою зоною) і CdTe істотно відрізняються, так що результуючий гетероперехід матиме значну концентрацію дефектів на межі переходу. Одним з перспективних способів вирішення цієї проблеми є технології, які модифікують поверхневі властивості базових підкладок, в той же час зберігаючи параметри основного матеріалу без істотних змін. Нами проведено аналіз експериментальних результатів, що стосуються фото властивостей підкладок n-CdTe з модифікованою підкладкою і поверхнево-бар'єрними сонячними елементами на їх основі.

Базові підкладки розміром 4 × 4 × 1 мм^3 були вирізані з об'ємного монокристалу CdTe, вирощеного методом Бріджмена. Матеріал основи характеризувався внутрішнім дефектом електронної провідності 0,1-0,05 Ом$^{-1}$ см$^{-1}$ при 300 К, оскільки він не був легований в процесі росту. Підкладки механічно і хімічно полірували в розчині $K_2Cr_2O_7$: H_2O: HNO_3 в пропорції 4:20:10 з наступним промиванням у деіонізованій воді. В результаті поверхня підкладок набула дзеркального вигляду, а на зразках спостерігалася слабка фотолюмінісценція (ФЛ) при 300 К.

Одна з найбільших сторін пластин з дзеркально відбиваючою поверхнею осаджувалася омічними контактами індію пайкою. Перед створенням випрямляючого контакту, який був сформований напівпрозорим шаром золота, нанесеним вакуумним розпиленням, контактна несуча сторона підкладки була піддана іншій додатковій обробці. Група зразків була відпалена на повітрі; в подальшому вони будуть називатися CdTe:O.

Люмінесценцію зразків збуджували за допомогою He-Ne і N_2 -лазерів (довжина хвилі 0,63 і 0,337 мкм відповідно). Спектри випромінювання, відбивання і пропускання (N_ω, R_ω і T_ω) були отримані за допомогою універсальної установки, що дозволяє проводити вимірювання в стандартному і

диференціальному режимах. Спектри реєструвалися автоматично за допомогою записуючого обладнання KS-2, що також дозволяло отримувати криві релаксації для інтенсивності ФЛ. Джерелом світла для вимірювання спектрів відбивання та пропускання слугувала ксенонова лампа з гладким спектром в досліджених діапазонах енергій. Всі отримані спектри були скориговані з урахуванням нелінійності вимірювальної системи.

Модифікація поверхні підкладок n-CdTe змінює свої оптичні властивості по-різному в залежності від умов відпалу. Цей підхід також працює для зразків CdTe:O, що демонструють різке збільшення ефективності для крайової А-смуги світіння η (рис. 1), яка при 300 К може досягати декількох відсотків. У той же час для підкладок з дзеркальною поверхнею цей параметр не перевищує 0,01%. Оскільки ефективна довжина лазерного випромінювання в CdTe $\ell_{PL} \leq 10^{-5}$ см, то ФЛ відбувається у вузькому приповерхневому шарі. Тому інтенсивність люмінесценції I_{PL} в першому наближенні можна вважати обернено пропорційною концентрації поверхневих дефектів N_S. Оскільки поверхнева модифікація зменшує цю концентрацію більш ніж на два порядки, це створює передумови для використання підкладок з модифікованою поверхнею для фотодіодів, чутливих в короткохвильовій області [2].

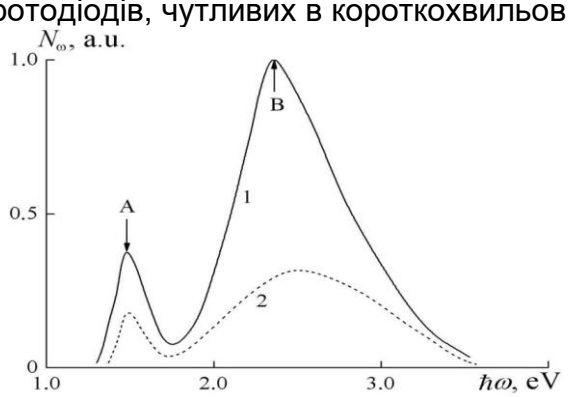


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції для підкладок CdTe:O із 1) вільною поверхнею та 2) покритою золотою плівкою

В спектрах ФЛ зразків CdTe:O є широка В-смуга, розташована в області власного поглинання CdTe при $\hbar\omega > E_g$, рис. 1. Напівширина $\Delta\hbar\omega_{1/2}$ цієї смуги при 300 К становить близько 0,7-0,8 еВ. Було виявлено, що інтенсивність цієї високоенергетичної смуги змінюється з часом, але інтенсивність А-смуги залишається стабільною, а пік А-смуги $\hbar\omega_m$ зміщується в область низьких енергій. Важливо відзначити, що стаціонарні значення інтенсивності I_{PL} і енергії $\hbar\omega_m$ можуть бути досягнуті через кілька хвилин після включення лазерного збудження [2]. Спектр ФЛ, показаний на рис. 1, крива 1, було виміряно саме в таких умовах. Експериментальна залежність постійної часу для В-смуги $t_{1/2}$ (T) може бути описана законом Арреніуса з енергією активації ~ 0.2 еВ.

Існування високоенергетичної В-смуги в спектрах ФЛ зразків CdTe:O можна пояснити квантуванням енергії носіїв, обумовленим наявністю нанорозмірних структурних утворень, що підтверджується зображеннями, отриманими за допомогою АСМ Nanoscope-III в режимі періодичного контакту. Згідно отриманих зображень, поверхня відпалених зразків CdTe:O складається з гранул розміром близько 10-50 нм, які можуть в кінцевому підсумку об'єднатися в більш великі (100 - 500 нм) утворення.

1. *Makhniy, V.P., Slyotov, M.M., Skrypnyk, N.V. Peculiar optical properties of modified surface of monocrystalline cadmium telluride // Ukr. J. Phys. Opt-2009.-**10**, N. 1.-P. 54-60.*

2. *Gorley, P. M., Makhniy, V. P., Horley, P. P., Vorobiev, Y. V., & González-Hernández, J. Surface-barrier solar cells based on monocrystalline cadmium telluride with the modified boundary // Solar Energy/ed. by Radu D. Rugescu.–Vukovar, Croatia: Intech-2010.-P. 25-43.*

Електричні властивості діодів Шотткі графіт/p-InP виготовлених методом перенесення нарисованої плівки графіту на підкладку InP

С.І. Курищук, А.І. Мостовий, М.М. Солован

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського,2, Чернівці 58012, Україна, E-mail: kuryshchuk.serhii@chnu.edu.ua

Принциповими засадами технічного прогресу є розвиток енергетики, автоматизація виробництва і розробка нових матеріалів. Такі нові матеріали повинні відповідати складним вимогам сучасної техніки, володіючи або окремими, досить чітко вираженими характеристиками або комплексами властивостей.

Вуглець - це один з найпоширеніших елементів у всесвіті по масі після водню, гелію і кисню. Також це один з найпоширеніших елементів на нашій планеті. Атоми вуглецю володіють властивістю гібридизації своїх електронних орбіталей при формуванні хімічних зв'язків, що приводить до існування різних алотропних форм. Найпоширеніші з них є графіт та алмаз, які володіють кардинально різними фізичними властивостями [1].

Все частіше InP застосовують в якості підкладок для створення гетеропереходів на його основі [2]. Це дозволяє використовувати його як матеріал для волоконно-оптичних ліній зв'язку, а також ефективних випромінювачів і приймачів електромагнітного випромінювання для спектральної області. На основі фосфіду індію вже сьогодні створюються ефективні джерела випромінювання, такі як інжекційні лазери і світлодіоди, що випромінюють світло в зеленій і блакитній областях спектру, швидкодіючі фотоприймачі.

Фосфід індію розглядається вченими як можлива заміна кремнію при створенні сонячних елементів завдяки великій ширині забороненої зони і прямим характером міжзонних переходів [3]. Тому є актуальним завдання створити діоди Шотткі графіт/p-InP та дослідити їх електричні властивості.

Діоди Шотткі графіт/p-InP виготовляли методом перенесення нарисованої плівки графіту на підкладку InP. Згідно даного методу графітову плівку спочатку рисують на розчинній підкладці (NaCl), а потім переносять на гладку поверхню напівпровідникової підкладки і формують якісний оптичний контакт.

Із кристала NaCl сколювали підкладку розміром 10×8×2 мм. Одну з поверхонь свіжо сколотої монокристалічної соляної (NaCl) підкладки механічно шліфували для створення шорсткої поверхні для нанесення графітової плівки.

На підготовленій поверхні соляної підкладки за допомогою чистого графітового стержня 1 мм у діаметрі при постійній притискуючій силі рисували однорідну графітову плівку. Після цього зразок обережно розміщується на поверхні бідистильованої води (плівка графіту зверху), через декілька хвилин соляна підкладка повністю розчинилася. Плаваючу нарисовану плівку графіту перенесли на підкладку InP для виготовлення гетеропереходу графіт/p-InP. Фронтальний електричний контакт до графітової плівки формується за допомогою нанесення срібної пасти при кімнатних умовах. Для створення

тилового омічного контакту осаджується шар індію методом термічного випаровування.

Досліджувані гетеропереходи володіють яскраво вираженими діодними характеристиками з коефіцієнтом випрямлення k ≈ 10^2 (при V = 1 В).

На рис. 1 зображено прямі гілки ВАХ досліджуваної структури, виміряні при різних температурах.

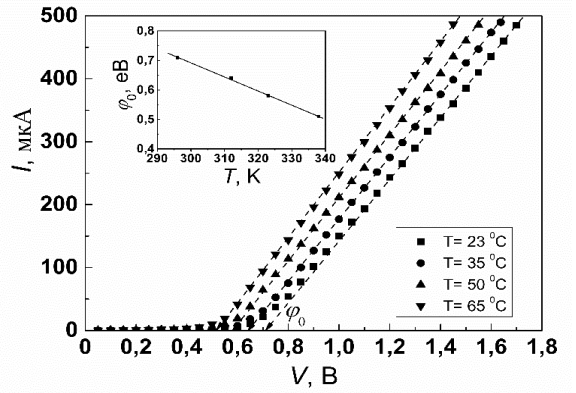


Рис. 1. Прямі гілки ВАХ структури графіт/p-InP:
1 – 296 К, 2 – 312 К, 3 – 323 К, 4 – 338 К. На вставці наведено графік залежності висоти потенціального бар'єру φ_0 гетеропереходу при різних температурах.

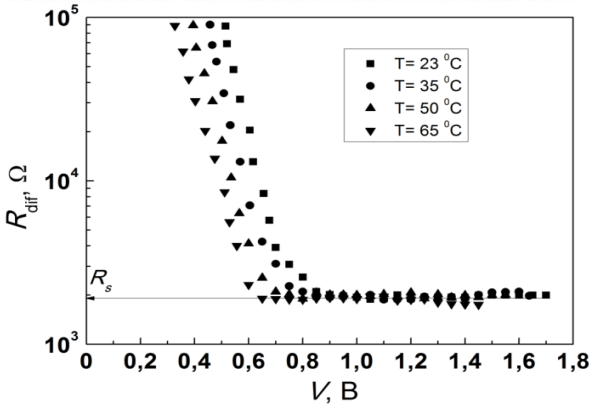


Рис. 2. Залежність диференційного опору структури графіт/p-InP від напруги при різних температурах

Для них характерно зменшення напруги, при якій спостерігається швидке зростання струму з підвищенням температури внаслідок зниження потенціального бар'єру, зумовленого контактною різницею потенціалів.

Шляхом екстраполяції лінійних ділянок ВАХ на рис. 1 до перетину з віссю напруг, визначили значення висоти потенціального бар'єру гетеропереходу при різних температурах та побудували їх залежність (вставка до рис. 1).

На рис. 2 представлено залежність диференційного опору R_{dif} від напруги V, з якого ми визначили величину послідовного опору R_S структури.

З рисунка видно, що в області напруг більше висоти потенціального бар'єру криві $R_{dif}(V)$ виходять на насичення. Це свідчить про те, що напруга на бар'єрній області діода перестає змінюватися, тобто бар'єр практично відкритий, а струм через гетероперехід обмежується його послідовним опором R_S, який визначається екстраполяцією області насичення до перетину з віссю диференційного опору. Як видно з рисунка, послідовний опір не залежить від температури і складає близько 2 кОм.

1. *Blair V. E., Celebi K., Müllen K., Vermant J. Electrically Conductive Thin Films Derived from Bulk Graphite and Liquid–Liquid Interface Assembly // Adv. Mater. Interfaces.-2019.-6.- 1801570*
2. *Pawara S. A. , Kima D. , Kimb A. , Parkc J. H. , Shina J. C., Kime T., , Kimd H. J. Heterojunction solar cell based on n-MoS_2/p-InP // Optical Materials.-2018.-**86**.-P. 576-581*
3. *Yin X., Battaglia C., Lin Y., Chen K., Hettick M., Zheng M., Chen C., Kiriya D., Javey A. 19.2% Efficient InP Heterojunction Solar Cell with Electron-Selective TiO2 Contact // ACS Photonics.-2014.-**1**.-P. 1245-1250*

Зміна характеристик кристалів $CsPbCl_3$ за дії постійного електричного струму

Р.М. Лис, М.М. Гарасим

Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра сенсорної та напівпровідникової електроніки, вул. ген. Тарнавського,107, Львів 79017, Україна
E-mail: lys_r@ukr.net

Потреби у відновлюваних джерелах енергії вимагають суттєвих зусиль у розробці ефективних та дешевих фотоелектричних матеріалах. Сьогодні найпоширенішим матеріалом у фотоелектричних перетворювачах є силіцій. Ефективність кремнієвих сонячних комірок становить близько 25 %. Однак виробництво кремнієвих перетворювачів є досить затратним, оскільки матеріал потребує високого ступеню очистки для збільшення часу життя вільних носіїв заряду. Перовскіти, у яких наявність дефектів слабко впливає на час життя вільних носіїв заряду, розглядаються як дешева і більш технологічна альтернатива кремнію. Зокрема, викликають значний інтерес гібридні органічно-неорганічні матеріали, на яких уже досягнуто коефіцієнт корисної дії вище 20 %. Однак, гібридні перовскіти є доволі нестабільними в атмосферних умовах, тому значну перспективу вбачають у використанні неорганічних та подвійних перовскітів.

Перовскіти викликають також значну зацікавленість як люмінофори різного призначення. На основі сполук $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) отримано низку високоефективних люмінесцентних квантових точок, що перекривають весь видимий діапазон спектра, володіючи спектрально вузькими смугами випромінювання. Це є важливим, зокрема, під час створення дисплеїв для забезпечення високої передачі кольору та під час розробки люмінесцентних міток для біологічних об'єктів, оскільки створює умови для легкої ідентифікації цих маркерів у змішаних системах із біологічними об'єктами, маркованими різними кольорами. Значну увагу приділено синтезу мікро-кристалів, плівок та монокристалів.

Для експериментальних досліджень використовували монокристалічні перовскіти $CsPbCl_3$, які були вирощені методом Бріджмена. Синтез і ріст проводили у кварцових графітизованих ампулах у вертикальній високотемпературній печі. Синтез проводився протягом 24 годин. Вирощений кристал після охолодження розрізався на окремі зразки для експериментальних досліджень.

Одержані зразки характеризувалися високою прозорістю у видимій ділянці спектра і володіли чітким краєм власного поглинання в околі довжин хвиль 420 *нм*. Експериментально встановлено, що після проходження постійного електричного струму через зразок його прозорість у видимій області спектру зменшується і кристал забарвлюється, особливо це проявляється в області довжин хвиль 430 *нм*. З метою ідентифікації кристалічної структури та її зміни в результаті забарвлення кристалів за дії електричного струму, були проведені дослідження X-дифракції вихідного і забарвленого зразків кристалів $CsPbCl_3$. У забарвлених кристалах зафіксовано більшу кількість домішкової фази Cs_4PbCl_6.

Варто відмітити, що після проходження постійного електричного струму, внаслідок переміщення аніонів, кристал забарвлюється не однорідно по всьому

об’єму, а стає темнішим (більш забарвленим) біля від’ємного електроду. Це може означати, що з цієї ділянки аніони переміщаються до додатного електроду і, відповідно, виникає ділянка кристалу, яка збіднена на аніони. Біля протилежного контакту надлишковий хлор залишає кристал.

Електрохімічні властивості нанопористих вуглецевих матеріалів, отриманих із костри коноплі

С.А. Лісовська[1], Р.В. Ільницький[1], Р.П. Лісовський[2]

[1] Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: cvetalicovcka@gmail.com
[2] Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 2, Івано-Франківськ, 76018, Україна

Активований вуглецевий матеріал (АВМ) відіграє важливу роль в забезпеченні життєдіяльності людини, тому вдосконалення його структури, пошук дешевих джерел сировини та нових технологічних рішень при обробці є актуальними завданнями багатьох досліджень. Для його виготовлення широко використовують лігноцелюлозні матеріали, які характеризуються невисокою вартістю отримання і придатні для використання в якості електродних матеріалів електрохімічних конденсаторів (ЕК) з подвійним електричним шаром (ПЕШ). Перспективним є використання електродів з активованого вуглецевого матеріалу, отриманого з сировини рослинного походження, з огляду на їх дешевизну, екологічну безпеку, хімічну інертність до електролітів [1]. В зв'язку з цим, встановлення взаємозв'язку між структурою вихідної сировини та структурно-морфологічними і електропровідними властивостями активованих вуглецевих матеріалів, з'ясування впливу умов їх отримання та морфологічних характеристик на енергоємнісні параметри електрохімічних систем, сформованих на їх основі, є важливим науковим і прикладним завданням дослідження.

Вуглецевий матеріал на основі рослинної біомаси костри коноплі отримували за допомогою термохімічної активації ортофосфорною кислотою з різним співвідношенням кислоти та прекурсору [2]. Пористу структуру вуглецевого матеріалу оцінювали за ізотермами адсорбції/десорбції азоту з застосуванням сорбтометра Quantachrome Autosorb Nova 2200e.

З аналізу кривих адсорбції/десорбції випливає, що для всіх термічно модифікованих зразків основний внесок в загальний об'єм пор роблять пори розміром < 2 нм. Можна стверджувати, що зміна масового співвідношення активатора та костри коноплі дозволяє контролювати величину питомої площі поверхні матеріалу (в діапазоні 750-2000 м^2/г) та розподіл пор за розмірами в різному відсотковому співвідношенні їх величин. Аналіз результатів досліджень, проведених за допомогою низькотемпературної сорбції азоту, добре корелює з даними, отриманими методом растрової електронної мікроскопії. Поверхня вуглецевих частинок при високих концентраціях кислоти зазнає значної корозії, внаслідок чого збільшується об'єм мезо- і макропор [2].

З отриманих матеріалів формувалися макети ЕК з використанням у якості електроліту 30 % водного розчину KOH. Електрохімічні дослідження проводилися з використанням двохелектродної комірки. Дані отримані потенціодинамічним методом дозволили нам розрахувати, за допомогою методики описаної авторами [3], загальну електроємність АВМ як суму ємності подвійного електричного шару ($C_{ПЕШ}$) та дифузійно-контрольовану окисно-відновну ємність за рахунок фарадеївських оборотних редокс реакцій ($C_Ф$): $C = C_{ПЕШ} + C_Ф$. Максимальне значення питомої ємності АВМ, які були

розраховані на основі розрядних кривих отриманих за допомогою хроноамперометричного методу, становить 113 Ф/г.

Таким чином, проведений аналіз впливу технологічних умов і режимів на морфологію вуглецевого матеріалу з сировини органічного походження дозволяє передбачити перспективи його використання в новітніх енергонакопичувальних пристроях завдяки контрольованості пористої структури при їх отриманні. Встановлено взаємозв'язок між структурно-морфологічними, фізико-хімічними та енергоємнісними характеристиками отриманих вуглецевих матеріалів. Показано, що в процесі отримання вуглецевих матеріалів, залежно від їх внутрішньої структури та вибору режимів модифікації, можливо контрольовано змінювати їх величину питомої площі поверхні (в діапазоні 600 - 2000 м^2/г) та розподіл пор за розмірами.

Розділено внесок ємності ПЕШ в загальну ємність ЕК, створених на основі отриманих АВМ в розчинах водних електролітів. Показано, що максимальна електроємність ПЕШ становить 83 % загальної ємності макетів ЕК.

[1] *Beguin F., Frackowiak E. Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems (CRC Press., 2010).*

[2] *Ostafiychuk B.K., Lisovskiy R.P., Al-Saedi A.H.Z., Rachiy B.I., Kotsyubynsky V.O., Kolkovsky P.I., Merena R.I., Hrubiak A.B. Effect of Orthophosphoric Acid on Morphology of Nanoporous Carbon Materials // Journal of Nano- and Electronic Physics. -2019.-**11**, N 3.-P. 03036-6.*

[3] *Ardizzone S., Fregonara G., Trasatti S. "Inner" and "Outer" active surface of RuO_2 electrodes // Electrochimica Acta. -1990.-**35**, N 1.-P.263-267.*

Аналіз термодинамічних параметрів PV/T системи на основі чисельної моделі теплових процесів

Р.В. Зайцев, К.О. Мінакова, М.В. Кіріченко, Д.С. Шкода

[1] Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичева, 2, Харків, 61002, Україна,E-mail: mesc@khpi.edu.ua

Ефективність використання сонячної енергії як джерела електроенергії в даний час обмежена ефективністю сонячних елементів, яка для пристроїв, доступних для масового споживача (працюють без сонячної концентрації), знаходиться на рівні 20-22%. Перспективним способом підвищення ефективності сонячної енергії є використання гібридних фотоелектричних / концентрованих сонячно-теплових систем, що поєднують сонячні елементи та сонячні теплові колектори, що може забезпечити комбіноване перетворення сонячного випромінювання в електричну та теплову енергію із загальною ефективністю системи більше за 80%.

Основною метою роботи є розробка та чисельна оцінка розрахункової моделі оптимізації гібридної сонячної фотоелектричної / теплової системи, яка враховує змінні властивості компонентів системи, з метою максимізації збирання сонячного спектра та досягнення високоефективного комбінованого перетворення сонячної енергії в такій гібридній системі. Для вирішення таких проблем необхідні надійні та точні моделі та алгоритми для моделювання та оптимізації термодинамічних властивостей гібридних систем за допомогою розрахунків, заснованих на загальних принципах термодинаміки.

В рамках проведеної роботи була запропонована часткова модель систем, що розглядаються. Таку модель можна використовувати для розрахунку теплової енергії, яку отримуємо від одного класичного колектора. Зазвичай, реальна система має декілька паралельних трубок з теплоносієм. Якщо це так, то теплова енергія, отримана від одного колектора помножується на кількість паралельних колекторів. В рамках моделі аналіз конфігурації колектора проводиться на основі закону теплового балансу для елементарної ділянки (steady state energy balance of an element):

$$\Delta x S - \Delta x U_l (T_x - T_a) + \left(-k\delta \frac{dT}{dx}\Big|_x\right) - \left(-k\delta \frac{dT}{dx}\Big|_{x+\Delta x}\right) = 0 \quad , \qquad (1)$$

де S – поглинена теплова енергія (Вт/м^2); U_l – коефіцієнт втрат (Вт/м^2·К); k_{abs} – теплопровідність матеріалу абсорберу (Вт/м·К); T_a – температура навколишнього середовища; T_x – температура абсорбера в точці x; q'_{fin} – теплопередача в напрямі x при x = (W-D)/2 на одиницю довжини трубки (Вт/м) (рис. 1).

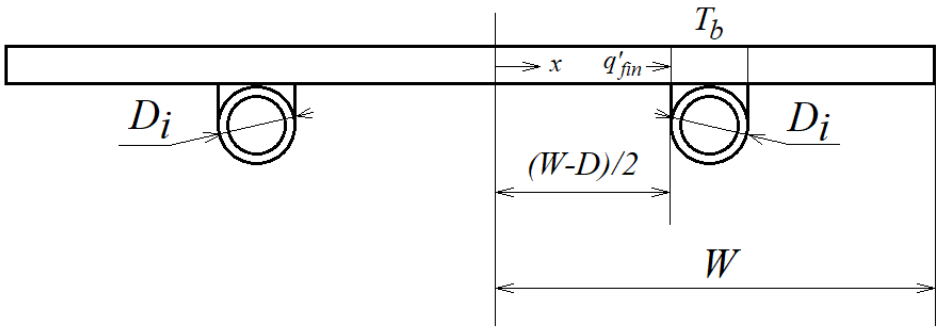


Рисунок 1 – Розподіл температури в поглиначі.

Модель дозволяє розрахувати та оптимізувати коефіцієнт ефективності колектора F’ – це відношення фактичної енергії, що передається до рідини, до енергії, що отримана при постійній температурі поглинача та відомій температурі рідини. Це співвідношення спрощує розрахунки та дозволяє розраховувати корисну енергію з використанням однієї невідомої температури. Коефіцієнт ефективності колектора аналогічний до коефіцієнта ефективності ребра, оскільки від пов’язує характеристики теплопередачі з температурою теплоносія:

$$q'_u = WF'\left(S - U_l\left(T_f - T_a\right)\right), \quad (2)$$

Співвідношення можна використовувати для розрахунку корисної енергії, зібраної на одиницю довжини трубки поглинача. Співвідношення (2) може бути зміненим для розрахунку характеристик з точки зору теплової ефективності:

$$\frac{Q_u}{GA} = \eta_t = F_R(\tau\alpha) - F_R U_l \frac{T_{f,i} - T_a}{G}, \quad (3)$$

де η_t – теплова ефективність; τα - пропускаючо-поглинаюча здатність; G – потужність сонячної радіації, що надходить (Вт/м^2).

Апробація запропонованої моделі була проведена у програмному пакеті PTC MathCAD (рис. 1).

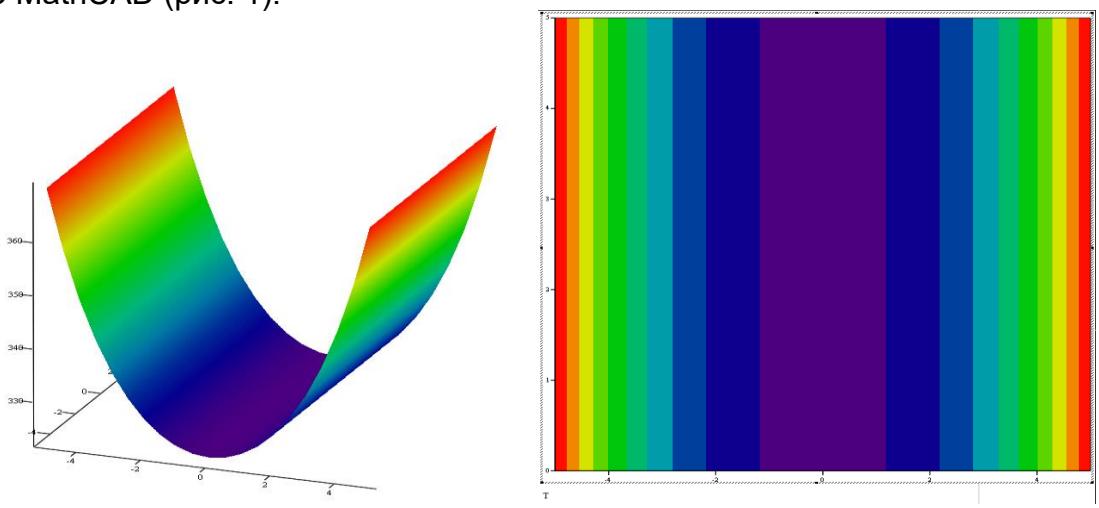


Рис. 1 – Моделювання розподілу температури у поглиначі PV/T системи за допомогою запропонованої моделі

Результати моделювання та аналіз отриманих чисельних значень дозволяє підтвердити адекватність запропонованої моделі та визначає вектори її подальшого розвитку щодо врахування додаткових термодинамічних параметрів та параметрів сонячних елементів.

1. *Minakova K.A., Zaitsev R.V. Improving the Solar Collector Base Model for PVT System // Journal of nano- and electronic physics. – 2020. – Vol. 12. – No 4. – P. 04028-1 – 04028-5.*

2. *Zaitsev R.V., Kirichenko M.V. Novelty approach to GaAs solar cells modelling // 2020 IEEE KhPI Week on Advanced Technology (KhPI Week) 5-10 October 2020, Conference proceedings. – Kharkiv: NTU “KhPI”, 2020. – P. 71-75.*

Investigation of hot carrier phenomenon in GaAs p-n junction

O. Masalskyi, J. Gradauskas

Vilnius Gediminas Technical University, Sauletekio al. 11, Vilnius, LT-10223, Lithuania
E-mail: oleksandr.masalskyi@vilniustech.lt

The Shockley-Queisser theory puts the limits on efficiency of a single-junction solar cell [1]. It assumes that only photons having energy close to a semiconductor forbidden energy gap are used effectively in the formation of an electrical output signal. Residual extra energy of the high energy photons not used for the electron-hole generation is scored up only through the process of carrier thermalization, i.e. through the lattice heating, and this way influencing solar cell efficiency. Low energy photons are assumed to be not absorbed at all.

We present experimental results demonstrating direct impact of the hot carriers on photoresponse of a p-n junction. As an object of investigation, GaAs p-n-junction was illuminated with 15 ns-long laser pulses of 1.06 μm wavelength. Short enough pulse and the wavelength opened the possibility to observe the induced photoresponse consisting of three components. The first one, U_G, is a relatively slow component caused by a classical electron-hole pair generation. The second one, U_{HC}, is fast, follows the laser pulse shape and has opposite polarity; this is an inherent feature of the hot carrier photovoltage. The third one, U_T, has the same polarity as U_{HC} but is much slower; it is attributed to the thermoelectric electromotive force caused by the p-n junction heating [2]. As the research reveals, each component has characteristic different dependency on laser intensity, applies bias voltage (see Fig. 1), sample temperature.

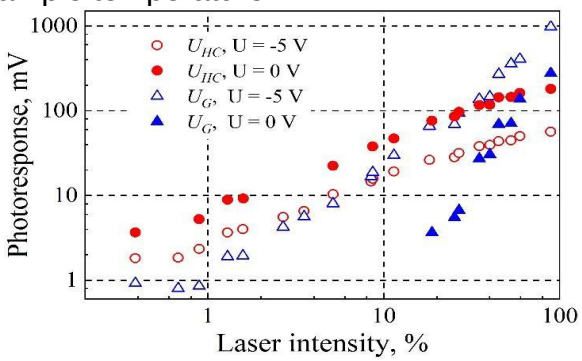


Fig. 1. Dependence of U_{HC} and U_G components on relative laser intensity at different bias voltage values.

Thus, besides the usually considered thermalization of hot carriers, the magnitude of the net photoresponse depends on the result of mutual simultaneous competition between all three components. Maximum reduction of the hot carrier photovoltage contribution will boost the efficiency of a p-n junction solar cell. On the other hand, reckoning in the direct impact of the hot carriers may possibly lower the theoretical efficiency limit.

1. *Shockley W., Queisser H. J. Detailed balance limit of efficiency of p–n junction solar cells // J. Appl. Phys.-1961.**-32.-**P. 510-519.*

2. *J. Gradauskas, S. Ašmontas, A. Sužiedėlis et al. Unfolding hot carrier impact in photovoltage across a p-n junction // Appl. Sci.-2020.**-10.**-P. 1-8.*

Секція 3

Сенсорні системи

Sensory systems

Перспективи застосування Ge p-i-n фотодіодів в сучасній техніці

А.В. Федоренко
ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна
E-mai: aaartemaa@gmail.com

Перші германієві Ge фотодіоди з'явились ще в 50их роках минулого століття і як більшість інших прогресивних технічних засобів, вони розроблялись для військової техніки, а саме для управління та наведення ракет за допомогою інфрачервоного променю [1].

Діапазон спектральної чутливості Ge фотодіодів становить 0,4 – 1,7 мкм з максимум чутливості 1,5 мкм, відповідно до найбільшого коефіцієнту поглинання германію [2]. Для таких спектральних параметрів альтернативою Ge є лише InGaAs фотодіоди, які мають більшу чутливість, проте значно складніші в виготовленні і дорожчі відповідно [3]. Тому швидкодіючий p-i-n Ge фотодіод має перспективи застосування в далекомірах працюючих в ближній інфрачервоній області. Особливо високі вимоги до фотоприймачів далекомірів військового призначення, через необхідність точного вимірювання великих відстаней та надійності таких пристроїв. На базі Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова був розроблений та створений швидкодіючий p-i-n Ge фотодіод (Патент на винахід № 120648, 2020), який експериментально підтвердив можливість його застосування в імпульсному лазерному далекомірі [4]

Експериментальні дослідження показали також перспективним є застосування Ge фотодіодів для дослідження явища поверхневого плазмонного резонансу в ближній інфрачервоній області [5]. Однією з переваг ППР-сенсорів в цій області є широкі можливості для дослідження біологічних об'єктів [6]. Перспективним може бути створення ППР приладів з на основі оптичного волокна з спеціальним покриттям та Ge фотодіодом.

Поєднання швидкодіючого p-i-n фотодіоду з можливостями сенсорів на основі оптичного волокна може мати для створення мікровагів, датчиків торкання, ліній охорони периметру важливих об'єктів.

1. *Юбилей первого отечественного фотодиода из германия [Електронний ресурс] Режим доступу: https://astrohn.ru/2018/03/29/anniversary_photodiode/*
2. *А. В. Федоренко, СПЕКТРАЛЬНА ФОТОЧУТЛИВІСТЬ ДИФУЗІЙНИХ Ge-p–i–n-ФОТОДІОДІВ / Технология и конструирование в электронной аппаратуре, 2020, № 3–4, 17-23 с.*
3. *Lamminpää A., Noorma M., Hyyppä T., Manoocheri F., Kärhä P., Ikonen E. Characterization of germanium photodiodes and trap detector / Measurement Science and Technology, № 17 – 2006, 908-912 p.*
4. *A.V. Fedorenko, I.O. Vorona, V.P. Maslov, Investigation of Ge p-i-n photodetector as a part of pulsed laser rangefinder prototype / Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 24 (1), P. 100-104 (2021)*
5. *Franzen, S., Losego, M., Kang, M., Sachet, E., & Maria, J.-P. (2015). Infrared Surface Plasmon Resonance. Introduction to Plasmonics, 143–167. doi:10.1201/b18229-7*
6. *V. Lirtsmana, M. Golosovsky, and D. Davidov. Infrared surface plasmon resonance technique for biological studies / Journal of Applied Physics 103, 014702 (2008)*

Вплив матеріалу призми сенсора на основі явища поверхневого плазмонного резонансу на його чутливість

Г.В. Дорожинська[1], Г.В. Дорожинський[2]

[1] Національний технічний університет України «Київський політехнічний інституту імені Ігоря Сікорського», пр. Перемоги,37, Київ 01033, Україна
[2] Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна
E-mail: gvdorozinsky@ukr.net

Прилади на основі явища поверхневого плазмонного резонансу (ППР) мають високу чутливість до низьких концентрацій досліджуваних речовин (аналітів), тому застосовуються для лабораторного аналізу в хімічній промисловості, в медицині і для екологічного моніторингу навколишнього середовища [1]. Основним функціональним елементом ППР-приладів є сенсор, який є первинним перетворювачем, та визначає основні їх метрологічні характеристики, зокрема його чутливість.

Одним з напрямків вдосконалення ППР-сенсорів, що активно розвивається, є застосування матеріалів призм з низьким (n < 1,6) показником заломлення (ПЗ) для збільшення чутливості при дослідженні рідин [2, 3]. Авторами [4] розроблено ППР-сенсор із призмою з монокристалічного матеріалу CaF_2 та показано збільшення чутливості в п'ять раз при переході з видимого в інфрачервоний діапазон довжин хвиль випромінювання. Одним з матеріалів, який залишився поза увагою дослідників ППР-сенсорів, є склокераміка Zerodur (Schott, Німеччина), яка має практично нульовий коефіцієнт теплового розширення та високий коефіцієнт пропускання в інфрачервоній області. Тому доцільно використовувати Zerodur в якості матеріалу для призм ППР-сенсора з джерелом випромінювання саме у інфрачервоному діапазоні довжин хвиль. Крім того цей матеріал має низький ПЗ (n < 1,6) та менше, ніж у кронів, значення dn/dλ. В нашій роботі були досліджені в інфрачервоній області спектра такі матеріали для призм:склокераміка Zerodur, найпоширеніші марки оптичних стекол з низьким ПЗ та для порівняння CaF_2, а також флінти N-SF2 й N-SF11.

В якості досліджуваних середовищ (аналітів) були обрані дистильована вода та водні розчини гліцерину. Аналіз проводився для інфрачервоного діапазону довжин хвиль збуджуючого поверхневий плазмон випромінювання із використанням матеріалів для призм з різними показниками заломлення, а саме: склокераміки Zerodur (n_D=1,5423), оптичних стекол N-FK51A (n_D=1,4865) і N-BK7 (n_D=1,5167) з низьким показником заломлення, монокристалічного матеріалу CaF_2 (n_D=1,4339), а також флінтів N-SF2 (n_D=1,6475) та N-SF11 (n_D=1,7845). Чисельне моделювання проводилося в середовищі MathCad з використанням формул Френеля і математичного формалізму матриць розсіювання Джонса для визначення впливу оптичних властивостей різних матеріалів призм на резонансні характеристики ППР-сенсора за умов зміни довжини хвилі випромінювання (980 нм, 1310 нм, 1550 нм – довжини хвиль комерційно доступних напівпровідникових лазерів інфрачервоного діапазону) та

зміни показника заломлення досліджуваного середовища. Чутливість ППР-сенсора визначали як відношення зміни кута мінімуму характеристики відбиття до зміни показника заломлення аналіту. Кут мінімуму характеристики відбиття визначали для різних концентрацій C водних розчинів гліцерину на довжині хвилі випромінювання 1550 нм з показником заломлення n_a. Розраховано кутову чутливість S_θ для різних матеріалів призм (рис. 1) для водних розчинів гліцерину.

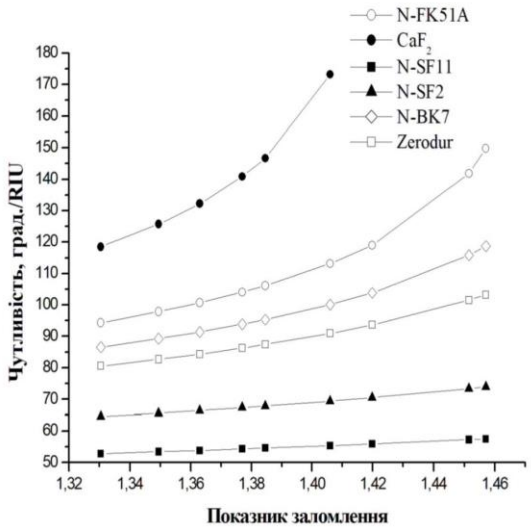


Рис.1. Залежність чутливості від показника заломлення водних розчинів гліцерину для різних матеріалів призм

На чутливість ППР-сенсора впливають оптичні характеристики матеріалу призми, причому найбільша кутова чутливість спостерігається для матеріалу CaF_2 (173 град./RIU для 60 % розчину гліцерину), а найменша – для N-SF11 (55 град./RIU для 60 % розчину). Висока чутливість для матеріалу з меншим n_p пов'язана з найменшою величиною різниці ПЗ призми n_p та аналіту n_a, відповідно до відомого формалізму для чутливості з джерела [5].

За результатами аналізу встановлено, що чутливість ППР-сенсора зростає втричі з 52,83 град./RIU до 173,16 град./RIU при зміні показника заломлення призми з n_D = 1,79 до n_D = 1,43. Також було встановлено, що збільшення довжини хвилі випромінювання підвищує як чутливість ППР-сенсора, так і температурну стабільність, незалежно від матеріалу призми. Результати дослідження можуть бути використані як для розробки нових ППР-сенсорів, так і для оптимізації режимів роботи існуючих, зокрема вибору оптимальної чутливості при заданому діапазоні вимірювання показника заломлення досліджуваної речовини.

1. Войтович И. Д., Корсунский С. Г. Сенсоры на основе плазмонного резонанса: принципы, технологии, применения // К.: Сталь, 2011. – 534 с.

2. Gupta G., Kondoh J. Tuning and sensitivity enhancement of surface plasmon resonance sensor // Sens Actuators, B. – 2007 - **122**. - P.381–388.

3. Brahmachari K., Ray M. Effect of prism material on design of surface plasmon resonance sensor by admittance loci method // Front. Optoelectron. - 2013. - **6**. - P. 185–193.

4. Herminjard S., Sirigu L., Herzig H. P., Studemann E., Crottini A., PellauxJ.-P., et al. Surface Plasmon Resonance sensor showing enhanced sensitivity for CO_2 detection in the mid-infrared range // Opt. Express. - 2009. - **17**. - P. 293-303.

5. Shalabney A., Abdulhalim I., Sensitivity-enhancement methods for surface plasmon sensors // Laser Photonics Rev. – 2011. – **5**, N 4. – P. 571-606.

Linearization of angular characteristics of the sun sensor for the polyitan-3 satellite

Anatoly Ivashchuk[1], Dusheiko Mychailo[1], Mykola Koliada[1], Oleksandr Masalskyi[2]

[1]*Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, department of electronics, Ukraine* k.s.kolyada@gmail.com
[2]*Vilnius Gediminas Technical University, Lihuania*

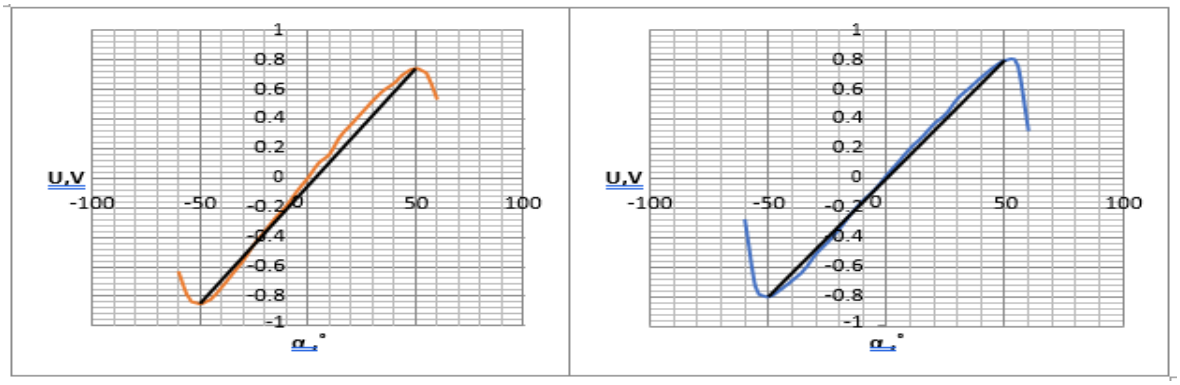
The Sun Angular Coordinate Sensor (sun sensor) of the PolyITAN-2 satellite had a number of inaccuracies in determining the Sun's coordinates, so the sensor needed modernization, that is, improved measurement accuracy [1]. Errors in determining the position of the spacecraft of this sensor are: nonlinear signals (angular characteristics), which are explained by an uneven change in the pitch of the displacement of the sunspot. The sensor support elements respond to the illumination change in two coordinate axes, which further increases the measurement inaccuracy.

In order to optimize the operation of the sensor and to resolve these inaccuracies, it is necessary to change the geometric dimensions of photosensitive elements and to investigate the effect of geometric dimensions and shape of the photocells on improving the determination of the coordinates of the sun.

The modification of the shape of the photosensitive elements was that the change in the shape of the photosensitive elements of the support and the working channels compensated the loss of power. This means that one side of each element is described by a function inversely proportional to the power loss.

Fig 1 shows the dependence of the voltage on the change in the angle of incidence of sunlight at the vertical position of the sensor. The deviation of the real characteristics from the expected are from -0.03 to 0.04 V, but they almost coincide with the real in the whole range of measurements of the angular characteristics.

When comparing the angular characteristics of the prototype sensor with the sensor mounted on the PolyITAN-2 satellite, we can conclude that the obtained characteristics of the prototype are almost linear.



a) b)

Fig 1. Dependence of differential voltage of working channels of photocells on the angle of inclination of light radiation: a) - sensor mounted on the satellite "PolyItan-2", b) - for the modified sensor.

[1] Yakimenko Y.I., Ivashchuk A.V., Fadeev M.S., Koval V.M., Dusheiko M.G., Kavraska N.M. Research report «Development of 2-coordinate device for determining angular Sun coordinates on nanostructured silicon films for spacecraft », –K., 2017. – 211p.

Детектор диму на основі плазмон-поляритонного фотодетектора

О.В. Штикало[1], Т.В. Семікіна[1], С.В. Мамикін[2]

[1] Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського, проспект Перемоги, 37, Київ 03056, Україна? E-mail: astrosasha013@gmail.com
[2] Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна

Відомі датчики, котрі є складовою систем пожежної небезпеки, поділяють на іонізаційні та фотоелектричні [1]. Іонізаційні використовують позитивні і негативні іони між зарядженими пластинами, потрапляння молекули горіння в область іонізованого середовища зменшує струм, що буде свідчити про детектування диму. Фотоелектричний застосовує джерело випромінювання і фотодіод, на яке випромінювання напрямлене. Перекривання світла димом зменшує струм на фотодіоді, що відповідно зчитується як сигнал пожежної небезпеки. Недоліком цієї системи, являється виконання аналізу лише за єдиним чинником – наявності елементів продуктів горіння. Для підсилення чутливості додатково встановлюють термометри до детекторів, що дозволяє аналізувати інформацію по двом каналам. Завдяки цьому відбувається зменшення імовірності хибного спрацьовування, але не в достатній мірі. Тому розробка системі пожежної небезпеки з низьким рівнем вірогідності хибних спрацювань є актуальною.

Метою роботи є розробка детектора диму на основі розробленого нами поляризаційно-чутливого плазмон-поляритонного фотодетектора на бар'єрі Шоткі і з застосуванням ефективної системи багатоканального детектора задимленості. Новизною роботи є розробка поляризаційно-чутливого плазмон-поляритонного фотодетектора, який реагує на монооксид вуглецю. Детектуюча система має збільшену чутливість завдяки застосуванню наступної конструкції: перший фотодетектор є поляризаційно-чутливим плазмон-поляритонним елементом; лазер з довжиною хвилі 650-800 нм, випромінювання якого падає на фотодетектор під певним кутом; другий фотодетектор, на який потрапляє відбите випромінювання. Довжина хвилі і кут падіння обирається шляхом узгодження та налаштування системи для досягнення найбільшої чутливості. Сигнали з фотодетекторів подаються на обчислювальний елемент – мікроконтролер, і відбувається поділ сигналу з поляризаційно-чутливого плазмон-поляритонного фотодетектора на сигнал зі звичайного фотодетектора. Ключовою властивістю фоточутливого детектора є налаштування системи таким чином, що при будь якій зміні сигналу на вході, відбувається одразу його детектування за рахунок збільшення чутливості шляхом поділу сигналу, а також розташування робочої точки на схилі характеристики залежності поляризаційної чутливості, яка розраховується як співвідношення струму фоточутливого детектора при падаючому p-поляризованому випромінюванні до струму фоточутливого детектора при падаючому s–поляризованому випромінюванні (Ip/Is). Під час детектування виникає плазмон-поляритонний резонанс на фоточутливому детекторі, а кількість відбитого випромінювання що потрапляє на звичайномий фотодетектор значно зменшується. Як результат спостерігається збільшення величини детектуючого сигналу. реєстрація

відбувається за рахунок проникнення поверхневого плазмон-поляритонного резонансу за межі шару золота на відстань кілька мікрон, яка дуже чутлива до стану поверхні, а саме до збільшення концентрації монооксиду вуглецю, діоксиду вуглецю або до частинок диму, розміри яких менші за проникаючу відстань, і одночасно не чутлива до частинок пилу, які її перевищують. Це призводить до зменшення імовірності виникнення хибної тривоги у запилених приміщення. Додатково до системи можна встановити термочутливий елемент, як додатковий інформаційний канал виявлення пожежних загроз.

Позитивним ефектом розробки буде зменшення вірогідності хибного спрацювання системи пожежної небезпеки.

1. *System Smoke Detectors. Application Guide// System Sensor.-2016.**-20.-**P. 4-16.*

Спосіб реєстрації резонансу в плазмон-поляритонних фотодетекторах

О.В. Штикало[1,2], Т.В. Семікіна[1,2], С.В. Мамикін[2]

[1] Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського, проспект Перемоги, 37, Київ 03056, Україна,E-mail: astrosasha013@gmail.com
[2] Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна

Явище плазмон-поляритонного резонансу (ППР) широко застосовується для побудови високочутливих сенсорів різноманітного призначення [1]. Відомі два основних способи збудження ППХ. З допомогою призми зв'язку [2] та дифракційної гратки [3]. В зазначених випадках спосіб реєстраії ППР полягає у вимірах інтенсивності відбитого поляризованого світла додатковим фотодетектором, і збудженню ППР відповідає різке зменшення його фотоструму. Відомий інший тип структур, де збуджується ППР – плазмон-поляритонні фотодіоди (ППФД) з межею поділу між металевим контактом і напівпровідником у вигляді дифракційної гратки [4-6], де спосіб реєстрації ППР полягає у вимірах їх фотоструму, що значно збільшується в момент збудження ППХ і має резонансну природу. При цьому так само як і в призмовому методі збудження, або з допомогою дифракційної ґратки, спостерігається різке зменшення інтенсивності відбитого світла. Метою даної роботи є спроба поєднати ці два способи вимірювання ППР по збільшенню фотоструму в ППФД, і по мінімуму в інтенсивності відбитого від його поверхні світла.

ППФД [7] складається з напівпровідникової підкладки, на яку нанесено шар металу, що має періодично-профільовану межу поділу метал/повітря у вигляді дифракційної ґратки, що сформована з допомогою методу інтерференційної літографії. ППФД вимірює фотострум, який ділиться на величину інтенсивності падаючого світла, виміряну незалежним каліброваним фотодетектором в околі ППР. При цьому автоматично досягається незалежність результатів від інтенсивності освітлення. Результат ділення збільшується як внаслідок збільшення фотоструму в умовах збудження ППР, так і внаслідок зменшення інтенсивності відбитого світла від поверхні ППФД в умовах ППР. Результат такого методу вимірювання резонансу пропорційний квадрату інтенсивності величини резонансу при вимірюванні в стандартних умовах, коли опорна інтенсивність світла отримується безпосередньо від освітлювача ППФД. Досягнуто підсилення інтенсивності сигналу ППР в 1.8 разів при зменшенні його півширини в 1.33 рази, що є важливим при використанні таких ППФД як основи для побудови сенсорів різноманітного призначення для промисловості, медицини, охорони навколишнього середовища.

1. *Войтович, И. and В. Корсунский, Сенсоры на основе плазмонного резонанса: принципы, технологии, применения. К.: Сталь, 2011.*
2. *Kretschmann, E. and H. Raether, Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light. Z. Naturforsch. a, 1968.* ***23****(12): p. 2135-2136.*
3. *Homola, J., Electromagnetic theory of surface plasmons, in Surface plasmon resonance based sensors2006, Springer. p. 3-44.*
4. *Brueck, S., et al., Enhanced quantum efficiency internal photoemission detectors by grating coupling to surface plasma waves. Applied Physics Letters, 1985.* ***46****(10): p. 915-917.*
5. *Berthold, K., W. Beinstingl, and E. Gornik, Frequency-and polarization-selective Schottky detectors in the visible and near ultraviolet. Optics letters, 1987.* ***12****(2): p. 69-71.*

6. Jestl, M., et al., Polarization-and wavelength-selective photodetectors. JOSA A, 1988. ***5****(9): p. 1581-1584.*
7. М.Л. Дмитрук, С.В.М., М.В. Соснова, О.В. Коровін, В.І. Минько, З. І. Казанцева, Поляризаційно-чутливий плазмон-поляритонний фотодетектор на основі бар'єра Шотткі, in 2006: Україна. р. Бюл. № 19.

Raman spectra enhancement of semiconductor chalcogenide films by using gold nanostructures

O.M. Hreshchuk[1], V.M. Rubish[2], V.M. Dzhagan[1], V.O. Yukhymchuk[1]

[1] *V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine, 45, Nauky Avenue, Kyiv 03028, Ukraine*

[2] *Institute of Information Registration Problems of the National Academy of Sciences of Ukraine, 88000, Uzhhorod, Zamkovi shody Street, E-mail: hreshchuk@gmail.com*

Nowadays there is intensively developing of optical techniques for detection of biological and semiconductor materials, especially SERS (surface-enhanced Raman spectroscopy). The main advantage of SERS is the possibility of detection of ultra-low quantities of biological objects or enhancement of the Raman signal from semiconductor thin films. The later one is quite challenging and there are only some articles in this field [1]. This work devoted to investigation of chalcogenide thin films, which have many practical applications in photonics, optoelectronics, information recording systems, etc. But there are some problems during characterization of thin films, because under nanometer threshold thickness Raman technique becomes insensitive. By using SERS it is possible to investigate vibrational structure of thin films by enhancement of the Raman signal due to involvement to the system of “plasmonic” gold nanoparticles.

In this work nanostructure gold films were prepared by using thermal vacuum deposition with flash annealing of gold film by using halogen lamp at temperatures (473-773 K) and at quite fast annealing speeds (30-300s). Worth notion, that this device is equipped with spectrometer for the in-situ control of the position of surface plasmon resonance in gold nanostructured films. Arrays with gold nanoparticles with different sizes (20-60 nm) were prepared. And they are characterized with surface plasmon resonance in visible range 520-575 nm.

On nanostructured SERS substrates - A_2S_3 and Se chalcogenide thin films with thickness of 30, 50 i 60 nm were deposited. Also, for comparing - reference substrates on glass. Raman spectra were recordered with laser wavelength – 532 nm for best resonance condition with gold nanostructures. Raman investigation of initial and annealed chalcogenide thin films deposited on glass have shown that there is not possible to registered Raman signal from film with such thickness. But on SERS substrates we can see good Raman signal of investigated material. With band and features that are character for such amorphous and glass-like chalcogenide films.

Raman spectra contain an intense broad band with a maximum at 343 cm^{-1}, a number of weak bands at 108, 135, 168, 188, 232, 260 and 486 cm^{-1} and features (in the form of a small shoulder) at 221, 308-310 and 362 cm^{-1}. As for glass and "thick" As_2S_3 film, the main band in the Raman spectrum of the composite structure "Au NP / As_2S_3 film" is due to vibrations of As and S atoms in trigonal pyramids AsS_3. The shoulder at 308-310 cm^{-1} is associated with deformation vibrations of the S-As-S bonds of the AsS_3 pyramids.

Therefore, it was shown that SERS technique is quite effective tool for investigation of chalcogenide semiconductor thin films. Complex investigation of such system was completed by using scanning electron microscope, optical absorption spectra measurements and Raman spectroscopy.

1. *Bo Yang, Sila Jin, Shuang Guo, Yeonju Park, Lei Chen, Bing Zhao, and Young Mee Jung. Recent Development of SERS Technology: Semiconductor-Based Study.* ***//*** *ACS Omega.- 2019.-* ***4****, N. 23.-P. 20101–20108.*

Секція 4

Напівпровідникова ІЧ- і НВЧ- техніка

Semiconductor infrared and microwave technology

Автоматичне детектування прихованих предметів з терагерцового сканеру

М.Ю. Ковбаса[1]

[1]*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна*

E-mail: nikolay.kovbasa@isp.kiev.ua

Системи терагерцового (ТГц) та суб-ТГц можуть виявляти не тільки металеві предмети, але й приховані діелектрики, такі як неметалеву зброю. Сканер, який працює на частоті 140 ГГц, був розроблений в Інституті Фізики Напівпровідників для виявлення прихованих предметів усередині плоских діелектричних пакетів, таких як поштові конверти [1]. Мета роботи - застосування сучасних згорткових нейронних мереж для автоматизації процедури прийняття рішень про безпечність/небезпечність об’єкту. Також показано можливість інтеграції сучасних розробок у комп'ютерному зорі до сканерів суб-ТГц та ТГц для виявлення прихованих загроз усередині поштових конвертів та інших видів пакувань.

Основу сканера складають 4 лінійки детекторів MOSFET, сучасної системи лінз PFTE для фокусування випромінювання 140 ГГц від джерел на основі IMPATT-діодів. Сканер забезпечує відношення сигнал/шум 20–40 дБ з просторовою частотою 0,25 мм$^{-1}$ та розміром пікселя - 1 мм, швидкість сканування 200 мм/с. Конверти з металевими ножами, таблетками, запальничками, пластиковими картками та лезами були підготовлені зйомки понад 1 кілометру даних. Весь набір даних був розбитий у відношенні 90 % для тренування 10 % для тестування з рівномірним розподілом присутності об’єктів на знімках. Архітектура мережі була обрана з переліку моделей Tensorflow Object Detection [2]. Ми підібрали відносно швидкі нейронні мережі: “ssd_mobilenet_v1_coco” (приклад на рис. 1) для виявлення прямокутних границь об’єкта та “mask_rcnn_inception_v2_coco” для виявлення точних границь об’єкта. Серія експериментів з небезпечними та звичайними композиціями всередині конвертів з навченою моделлю показує наступні результати у бінарній класифікації: точність 97,5% та f1 оцінка 97,9%. Найменшим відсканованим об'єктом була таблетка дротаверину (діаметр d = 7 мм, ширина b = 2 мм), яка детектується за допомогою розробленої автоматизованої системи.

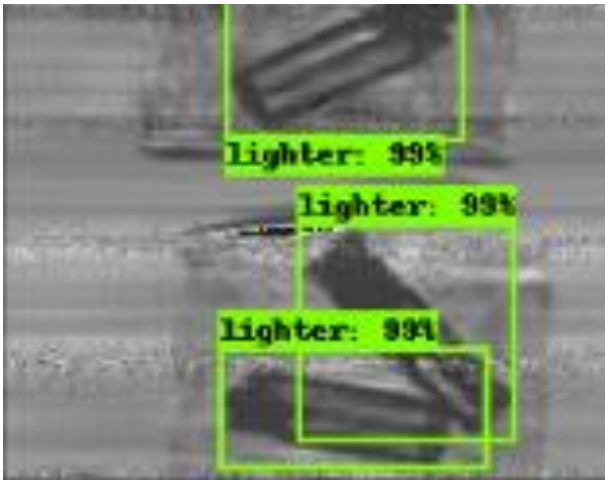


Рис1. Приклад детектування “ssd_mobilenet_v1_coco” границь трьох запальничок.

1. *Golenkov A., Shevchik-Shekera A., Kovbasa M., Lysiuk I., Vuichyk M., Korinets S., Bunchuk S., Dukhnin S., Reva V., Sizov F. THz linear array scanner in application to the real time imaging and convolutional neural network recognition // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.-2021.-24, N. 1.-P. 90-99.*
2. *Huang J., Rathod V., Sun C., Zhu M., Korattikara A., Fathi A., Fischer I., Wojna Z., Song Y., Guadarrama S., Murphy K. Speed/accuracy trade-offs for modern convolutional object detectors // 2017 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR).- 2017.-P.3296-3297.*

Розробка поверхневого покриття для фотодетектора середнього ІЧ діапазону на основі InSb

О.А. Кульбачинський, С.В. Сапон, О.В. Дубіковський

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ 03028, Україна
E-mail: s.kulbachynskyi@gmail.com

Датчики інфрачервоного (ІЧ) випромінювання широко використовуються як в цивільних так і у військових цілях, а саме в приладах нічного бачення , системах наведення та перехоплення ракет, пристроях медичної термографії та інфрачервоної астрономії тощо. Одним з найрозповсюдженіших чутливих елементів даних систем є діоди на основі антимоніду індію завдяки їх високій чутливості та максимуму поглинання ІЧ випромінювання, що знаходиться в області прозорості атмосфери (довжина хвилі 3-5.5мкм). Основним недоліком матеріалу є необхідність використовувати глибоке охолодження 77 К.

Одним з важливих елементів фотодіода є поверхневе покриття функції якого: ізоляція активних областей від їх металічної розводки до контактних розварочних площадок, пасивація поверхні, захист приповерхневого об'єму від механічних напружень, що виникають при розварці зовнішніх виводів, захист від впливу навколишнього середовища,

Також це покриття має бути просвітляючим в заданому діапазоні довжин хвиль. Зазвичай в якості пасивуючого покриття для діодів на основі InSb є його анодний окис - In_xO_y, Sb_xO_y (стабільні модифікації In_2O_3, Sb_2O_3) товщиною 50 нм з нанесеним на нього захисним шаром оксиду кремнію (SiO_x). Анодний окисел необхідний, для пасивації поверхні і через невелику товщину суттєво не впливає на просвітлювальні властивості покриття. Оксид кремнію компенсує механічні напруження, ізолює активну область діода від контактів, захищає від зовнішнього впливу. Однак така структура не є оптимальною оскільки накладає температурні обмеження на технологічний маршрут. Справа в тому, що при температурі більше 85°С анодний оксид деградує, утворюються області локалізованого заряду та провідні області. Також з часом відбувається деградація електричних властивостей та відшарування поверхні в наслідку поганої адгезії. Тому щоб збільшити стабільність кінцевого пристрою виникає необхідність заміни структури поверхневого покриття.

В якості пасивуючих шарів окрім анодного окислу можна використати $Si_xN_yH_z$. Тому нами було прийнято рішення провести нанесення на антимонід індію методом PECVD шару $Si_xN_yH_z$ (125нм) та діоксиду кремнію методом SOG. Однак в технологічний маршрут необхідно включити процес хімічної пасивації одномолярним розчином Na_2S, щоб усунути утворені природні оксиди антимоніду індію та для збільшення часу міжопераційного зберігання пластини. Методом мас-спектрометрії вторинних іонів (ВІМС) було проведено дослідження зразків з великим та малим вмістом оксидів (Рис.1.).

Згідно отриманих результатів спостерігається, що процес сульфідизації поверхні зменшує кількість природніх оксидів та діоксиду кремнію на границі розділу. А саме ці матеріали створюють шуми на кінцевій ВАХ приладу.

Товщина шарів та вибір матеріалу пасивуючого покриття впливає на значення відбивання та проникності випромінювання у фотодетекторі та

оскільки для різних цілей детектування необхідна різна довжина хвилі виникає необхідність у розробці комп'ютерної моделі для розрахунку значень відбивання та проникнення випромінювання в залежності від параметрів сформованого покриття. Методом кінцевих різниць у часовій області (FDTD) були проведені відповідні моделювання. Побудована модель розраховувалась з значенням кута падіння випромінювання 90°, товщиною шару $Si_xN_yH_z$ – 125нм, товщиною шару діоксиду кремнію від 0 до 4мкм, періодичними граничними умовами. Значення комплексних показників заломлення для матеріалів використовували з літературних джерел [1,2] та визначених методом еліпсометрії.

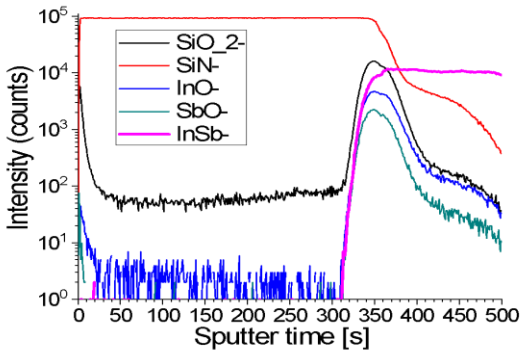


Рис.1 а. ВІМС розподіл елементів пасивуючої структури з великим вмістом оксидів.

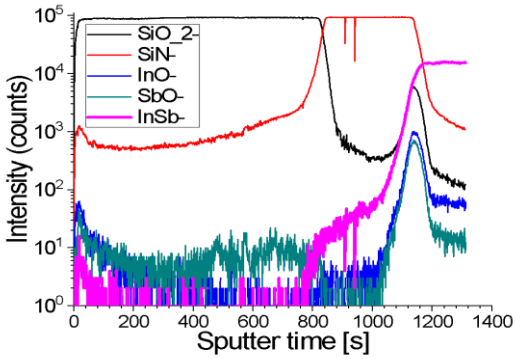


Рис.1 б. ВІМС розподіл елементів пасивуючої структури з малим вмістом оксидів.

Моделювання дозволило визначити залежності відбивання та проникності випромінювання для діапазону хвиль 3-5.5мкм від товщини діоксиду кремнію для структури $Si_xN_yH_z$ – кремнію діоксид (Рис.2.) та ін. Отримане оптимальне значення товщини шару діоксиду кремнію для заданої структури фотодіода становить 600 нм.

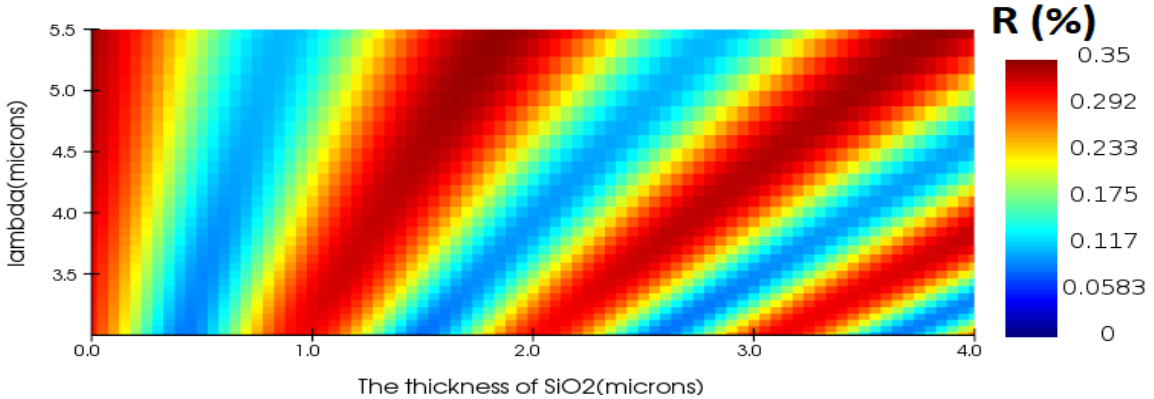


Рис.2. Графік залежності коефіцієнта відбивання від товщини силіцій оксиду в діапазоні 3-5.5мкм.

1. *Sadao Adachi. Optical dispersion relations for GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, AlxGa1−xAs, and In1−xGaxAsyP1−y.// Journal of Applied Physics -1989- 66:12, 6030-6040*
2. *J. Kischkat, S. Peters, B. Gruska, M. Semtsiv, M. Chashnikova, M. Klinkmüller, O. Fedosenko, S. Machulik, A. Aleksandrova, G. Monastyrskyi, Y. Flores, and W. T. Masselink. Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride.// Appl. Opt. -2012-51, 6789-6798*

Секція 5

Перспективні та інноваційні розробки

Promising and innovative developments

Theoretical study of Raman scattering in $MoS_{2x}Se_{2(1–x)}$ layered alloys

Yu. A. Romaniuk[1,2], S. Golovynskyi[1,2], B. Li[1], J. Qu[1]

[1] *Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education and Guangdong Province, College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, 518060, Shenzhen, PR China,E-mail: romanyuk_yu@ukr.net*
[2] *V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences, 03028, Kyiv, Ukraine*

Two-dimensional layered crystals have attracted great attention due to their unique properties and practical interests for the application in nano-optoelectronics. The main advantage of 2D materials is the dependence of their optical and electrical characteristics on the number of layers and on the strong intralayer interaction through covalent bond and the weak interlayer interaction through van der Waals attraction. The distinctive interatomic forces in layered structures manifest themselves with typical features in their phonon spectra, for example, the weak dispersion of phonon branches in some directions in the Brillouin zone and the appeared low-wavenumber interlayer modes. Therefore, the interlayer and intralayer interactions provide a route to manipulate macroscopic functionality of TMDs and are the keystone in understanding of the physics of the intra- and interlayer interaction between the layers [1-3].

TMD alloys consisting of different kinds of chalcogens (MXX', where X and X' are different chalcogens) have been successfully synthesized [2]. By introducing an additional doped chalcogen, the interactions in TMD alloys are significantly modulated, allowing engineering of their band structures and further enabling observation of many interesting phenomena [2].

Raman scattering spectroscopy has been proved to be a powerful technique able to insight into the complex interactions in TMDs. By types of Raman modes, the interactions in TMDs can be analyzed qualitatively and even quantitatively [3].

This work theoretically studies the effect of intralayer interaction on the Raman scattering in $MoS_{2x}Se_{2(1–x)}$ layered alloy, in particular, the change of intensity and position of the in-plane and out-of-plane mode bands as a function of the concentration of S or Se atoms. The theory of Raman scattering in the layered alloys is developed, where the Green's function method is used to obtain the Raman scattering intensity. The Raman intensity is a function of the concentration of S or Se atoms in the layers and also a function of the parameters of intra- and interlayer interactions. The modelling and numerical calculations show that the Raman spectrum mostly depends on the parameter describing the intralayer interaction between the unit cells containing S or Se atoms in the layer. The spectrum exhibits the two-mode character when the intralayer interaction is weak, while conserves the one-mode character when the intralayer interaction increases to be comparable to the wavenumber position of the bands. The developed microscopic theoretical approach is versatile and can also be applied to interpret Raman spectra and explain some of their features in bulk and two-dimensional layered alloys.

1. *Novoselov K. S., Mishchenko A., Carvalho A and Neto A. H. C.* 2D materials and van der Waals heterostructures // Science.-2016.**-353.-**P. aac9439.
2. *Li H., Han X., Pan D., Yan X., Wang H.-W., Wu C., Cheng G., Zhang H., Yang S., Li B., He*

H., and Wang J. Bandgap Engineering of InSe Single Crystals through S Substitution // Cryst. Growth and Des.-2018.**-18**.-P. 2899-2904.
3. *Yaremko A. M., Yukhymchuk V. O., Romanyuk Yu. A., Baran J., Placidi. M.* Theoretical and experimental study of phonon spectra of bulk and nano-sized MoS_2 layer crystals // Nanoscale Research Letters.-2017.**-12**.-P. 82-87.

Determination of optical band gap energy of the rubbed trilayer graphene nanostripes by using Tauc plot method

Kh.H. Gejagezyan[1], A.G. Shmavonyan[2], L.H. Misakyan[1], Gay.Sh. Shmavonyan[1], G.Sh. Shmavonyan[1]

[1] *National Polytechnic University of Armenia, Department of Microelectronics and Biomedical Devices, 105 Teryan street, Yerevan, 0009, Armenia, e-mail: gshmavon@yahoo.com*
[2] *Yerevan State University, 1 Alek Manukyan street, Yerevan, 0025, Armenia*

Graphene is a two-dimensional atomic sheet, which has unique electrical, mechanical, thermal and other properties [1-3]. The determination of the band gap energy of graphene sheet is important to get information on its conductivity, etc.

In this paper, band gap energy of triple layer graphene nanostripes, obtained by recently suggested substrates rubbing technology [1], was determined by using Tauc plot method [4].

Substrates rubbing technology [1] is simple (one-step), fast (120 seconds), cheap, transfer-free, highly productive (almost 100 %), ecologically clean and universal (any two-dimensional material can be obtained), which allows obtaining high-quality and large-size monolayer, few layer and multilayer two-dimensional atomic material unique nanostripes consisting of quantum dots, unique sheets consisting of nanostripes and two-dimensional heterostructures on any rigid and flexible inorganic and organic substrates. The sample was examined with Raman [1-3] and ultraviolet-visible spectroscopy (Fig. 1) at room temperature.

The Raman spectrum is characterized by three principle bands (G, D and 2D). As it is difficult to clearly determine the number of graphene layers obtained by substrates rubbing method from Raman spectrum [1], the band gap of graphene nanostripes was determined with help of Tauc plot.

The optical properties of the graphene sample obtained by rubbing dispersed in isopropanol were investigated by ultraviolet-visible absorption spectroscopy. Ultraviolet-visible spectra were recorded in the spectral range between 200 and 900 nm. Ultraviolet-visible spectrum of triple layer graphene nanostripes is shown in Fig. 1 a.

For the estimation of the optical band gap energy Tauc's plot [4], which is used for semiconductors, was derived from the ultraviolet-visible absorption spectra of graphene nanostripes for direct (Fig. 1 b) and indirect (Fig. 1 c) allowed transitions. For that reason the band gap was estimated by fitting the absorption coefficient and photon energy in Tauc's relation given in Eq. 1. There is a characteristic absorption band in the ultraviolet-visible spectra of graphene. In Fig. 1a it is shown that the ultraviolet-visible spectrum has an absorption peak at 230 nm corresponding to the graphene nanostripes [5, 6].

$$(\alpha h\nu)^n = A\cdot(h\nu - E_g), \quad (1)$$

where α is absorption coefficient, h - Plank's constant, ν - frequency of the radiation, A - material dependent constant, E_g – optical band gap energy, and n denotes the nature of the sample transition, n = 1/2 (direct allowed transition) (Fig. 1 b) or n = 2 (indirect allowed transition) (Fig. 1 c).

For the estimation of the optical band gap E_g energy of graphene nanostripes a tangent line is drawn to the point of inflection, which was found by taking the first derivative of the curve, and then the hν value at the point of intersection of the

tangent line (red line) and the horizontal hv axis is taken in the plots of the $\alpha h\nu^{1/2}$ (Fig. 1 b) and $\alpha h\nu^{2}$ (Fig. 1 c) vs. hv energy. The value of the interception tangent line on the hv axis gives the value of E_g (red line). For direct n=1/2 transition (Fig. 1 b) the results are not valid as the obtained value of the interception tangent line on the hv axis is $E_g < 0$ eV, and the results fit well with n=2 (indirect transition) and the calculated E_g value is 1.1798 eV (Fig. 1 b). This optical band gap energy value is in good agreement with values published in literature for reduced graphene oxide [7].

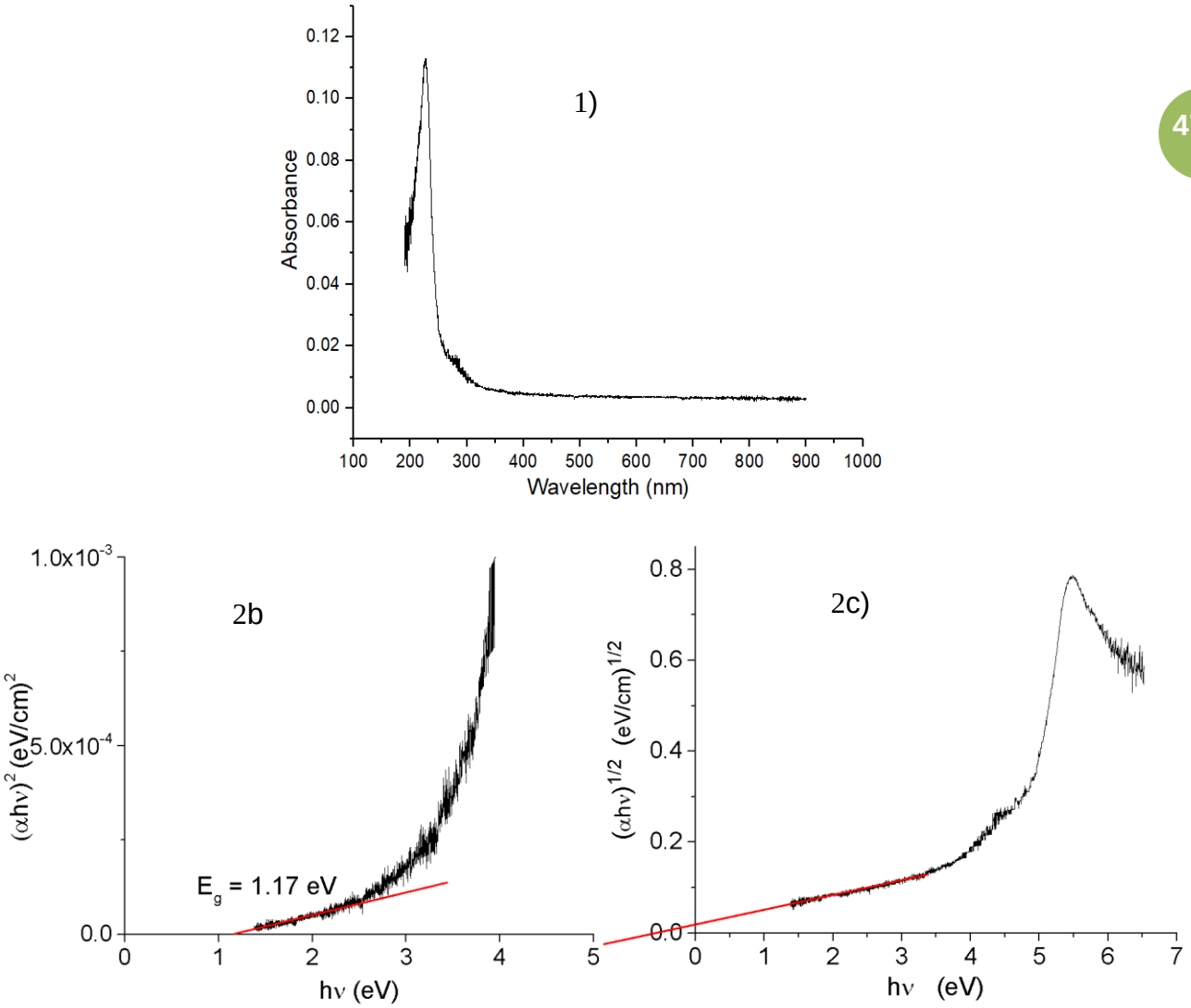


Fig. 1. (1) Ultraviolet-visible absorption spectrum of triple layer graphene nanostripes dispersed in isopropanol; (2) Tauc's plot derived from the absorption spectrum for the estimation of the graphene band-gap (2b) direct and (2c) indirect transition (E_g = 1.1798 eV).

Thus, the optical band gap energy of substarates rubbed triple layer graphene nanostripes was determined using Tauc plot, which was estimated around 1.1798 eV.

1. Shmavonyan G.Sh., Vázquez Vázquez C., López-Quintela M.A. Transl. Mater. Res.-2017.-**4**(2).-P. 025001.
2. Shmavonyan G.Sh., Sevoyan G.G., Aroutiounian V.M. Armen. j. phys.-2013.-**6**(1).-P. 1-6.

3. Shmavonyan G., Vázquez-Vázquez C., López-Quintela M.A. EuroSciCon Conference on Graphene and Carbon Nanotechnology, Nanoscience and Graphene Nanotechnology, November 25-27, Tokyo, Japan.-2019.-**5**.-2019.-P. 69.

4. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Phys. Stat. Sol. -1966.**-15**.-P. 627-637.

5. Hwang E.H., Sarma S.D. Phys. Rev. B-2008.**-77**.-P. 115449.

6. Matthew H., Benjamin S., Hanrahana B., Mailly B., Palacios T. Electrochim. Acta, -2012.**-65**.-P. 37-43.

7. Velasco-Soto M.A., Pérez-García, S.A., Alvarez-Quintana J., Cao Y., Nyborg L., Licea-Jiménez L. Carbon.-2015.-**93**.- 967-973.

Вплив параметрів кольоропередачі білих світлодіодів на результуюче світло RGBW-систем освітлення

Д.О. Калустова[1], Корнага В.І.[1], Рибалочка А.В.[1], Валюх С.І.[2]

[1]Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, просп. Науки, 41, м. Київ 03028, Україна, E-mail: dariakalustova@gmail.com
[2] Факультет фізики, хімії та біології, Університет Лінчепінг, Лінчепінг, Швеція, 58183

RGBW-системи освітлення є найбільш перспективними з точки зору створення комфортного світлового середовища, зокрема для відтворення природного білого світла. В таких системах виникає проблема неоднозначності вирішення задачі отримання білого світла з заданими координатами колірності (заданою корельованою колірною температурою) [1], і можлива нескінченна кількість варіантів спектральних характеристик результуючого світла з різними параметрами кольоропередачі, світлової віддачі, циркадного впливу тощо. Крім того, через широкий спектр світлових та колірних параметрів окремих світлодіодів існує велика кількість варіантів для їх комбінованого використання.

Проведено дослідження впливу спектральних характеристик білих світлодіодів на параметри результуючого світла тетрахроматичних RGBW-систем при використанні двох розроблених методів отримання білого світла:методу мінімізації внеску кольорової RGB-складової [2]; методу стабілізації пропорції внеску WR-компоненти у результуюче світло [3]. Досліджено три RGBW-системи, в яких використані однакові кольорові світлодіоди RGB, але різні білі світлодіоди з близькими значеннями корельованої колірної температури (CCT) порядку 3100 К та різними індексами кольоропередачі Ra (73, 82 та 95). Проведено комп'ютерне моделювання спектральних характеристик результуючого світла цих систем та розраховано Ra, індекс точності відтворення кольорів (Rf), індекс насиченості та світлову віддачу (η, лм/Вт).

Показано, що для забезпечення результуючого білого світла з високими значеннями параметрів кольоропередачі та світлової віддачі найбільш доцільно використовувати теплі білі світлодіоди з Ra близьким до 80. При використанні методу мінімізації внеску кольорової складової [2] це дозволяє отримати результуюче біле світло з Ra від 82 до 92 та Rf від 81 до 87 при світловій віддачі 133 – 166 лм/Вт в діапазоні CCT 3000 – 7000 К. При застосуванні методу стабілізації пропорції внеску WR-компоненти та фіксації співвідношення інтенсивності випромінювання білого та червоного світлодіодів на рівні 0,06, можна отримати результуюче світло з Ra 90 – 94 та Rf 87 – 90 при світловій віддачі 130 – 155 лм/Вт у тому самому діапазоні CCT. Для порівняння, використання в методі мінімізації кольорової складової білих світлодіодів з Ra вищим за 90 в цілому забезпечує вищі значення параметрів кольоропередачі результуючого світла, але до 25 відсотків менші значення світлової віддачі. А використання білих світлодіодів з Ra порядку 70 забезпечує найвищу світлову віддачу серед розглянутих систем, однак Ra результуючого світла становить менше 90.

1. *Kornaga V., Sorokin V., Rybalochka A., Oliinyk O., Kornaga N.* Color mixing models for smart lighting systems based on RGBW and WW LEDs // Semicond Phys Quantum Electron

Optoelectron. -2015.-**18**, N 3.-P. 302 – 308.
2. *KalustovaD., KornagaV., RybalochkaA., MukhinV., KornagaY., ValyukhS.* Red, green, blue, and white clusters for daylight reproduction // Opt Eng.-2020.-**59**, N 5.-P. 1 – 14.
3. *Kalustova D., Kornaga V., Rybalochka A., Yu Y.-J., Valyukh S.* Color temperature tunable RGBW clusters with 3 control channels // Photonics Lett Poland. -2020.-**12**, N 1.-P. 10 – 12.

Інноваційність процесу знезараження та очищення баластних вод: електрогідравлічний ефект

А.Г. Данилян[1], Н.Б. Тірон-Воробйова[2]

[1] Дунайський інститут Національного університету «Одеська морська академія», вул. Фанагорійська, 9, Ізмаїл 68607, Україна, E-mail: enginmarin@ukr.net
[2] Дунайський інститут Національного університету «Одеська морська академія», вул. Фанагорійська, 9, Ізмаїл 68607, Україна

У ранніх дослідах, поставлених ще в 50-х роках, показано хороші результати загибелі бактерій під дією електрогідравлічних ударів. Доведено, що під їх впливом у рідини з'являється потужне джерело ультразвукового ефекту.

Електрогідравлічний ефект (ЕГЕ) має могутній вплив на рідину, який можна порівняти з радіаційним хімічним ефектом високого ступеня іонізації.

У діапазоні 10-40 кГц звуковий тиск становить $2 \cdot 10^6$ Па, що і є основним фактором інтенсивної загибелі мікроорганізмів.

Під дією ультрафіолетового і рентгенівського випромінювання плазми каналу стримера з виділенням атомарного кисню відбувається повне спалювання всього органічного, що знаходиться у воді. Варіюючи показниками створення електрогідравлічного удару і вивчивши особливості інвазій, хвороботворних штамів, які перебувають в баластній воді, можна руйнувати будь-яку клітинну структуру живих організмів [1].

На думку науковців-розробників Дунайського інституту Національного університету «Одеська морська академія», вдалося підійти до 100 %-го знезараження та очищення баластних вод морських суден завдяки інтегруванню в запропоновану раніше схему очищення системи знезараження ефекту електрогідравлічного удару. Даний метод вперше використовується в устаткуванні подібного типу (системи управління водним баластом).

Знезараження стічних вод електрогідроударом зарекомендувало себе протягом тривалого періоду використання як ефективний і досить дешевий метод знищення бактеріальних колоній і патогенних штамів.

Перенесення даного методу в сферу діяльності Світового морського флоту обіцяє великі фінансові вигоди, значно підвищуючи рівень знищення інвазій, знезаражуючи і очищаючи баластні води.

Схематично створення ЕГЕ [2] побудовано таким чином: джерело живлення з конденсатором (С) як накопичувач електроенергії. напруга (U) на конденсаторі підвищується до значення, при якому відбувається мимовільний пробій повітряного формуючого проміжку, в цей момент вся енергія, накопичена в конденсаторі, миттєво надходить на робочий проміжок в рідині, де і виділяється у вигляді короткого електричного імпульсу великої потужності.

Надалі сам процес проходить при заданій ємності та напрузі, повторюючись з частотою, що залежить від потужності живильного трансформатора.

Дослідним шляхом було встановлено основні параметри ємності і напруги різних робочих режимів, які збільшують силу пробою або її знижують. Було встановлено наступні режими (С - електроємність, U – напруга):

- жорсткий: U> 50 кВ; С <0,1 мкФ;
- середній: 20 кВ <U <50 кВ; 0,1 мкФ <С <1,0 мкФ;

- м’який: U <20 кВ; C> 1,0 мкФ.

Діаметр іскри (стример) пропорційний потужності імпульсу, сам стример має досить щільну структуру, навколо якого спостерігається вивільнення теплової енергії з високою іонізацією рідини з появою підвищеної кавітації. Тиск на оболонці стримера досягає десятків тис. бар і більше, який різко знижується від оболонки до периферії в ємності з водою.

Схема доопрацьованої системи управління водним баластом принципово відрізняється від багатьох інших систем провідних світових фірм. У ній закладено два основних елементи, раніше ніколи не використані для знезараження і очищення баластних вод. Це система ЕГЕ і система саморозвантажувального фільтра тонкого очищення з застосуванням фільтрувальних дисків, що обертаються, з нановуглецевих трубок, вирощених штучним шляхом.

Запропонована система для використання її в Світовому морському флоті має незаперечні переваги: саморозвантажувальний фільтр з нановуглецевими вставками, який дозволяє робити відсів твердих елементів і мікроорганізмів в ізольованих баластних водах до 10 мікрон з низьким опором проходження води; інтегрування системи ЕГЕ для обробки баластних вод є дієвим елементом устаткування.

Енерговитрати системи складають 0,2-0,3 кВт на 1м^3, що цілком прийнятно для використання навіть на найбільших океанських суднах, де продуктивність відкачування баласту доходить до Q = 6 тис. м^3/год.

1. Proceedings of the VIII International Scientific and Practical Conference. International Trends in Science and Technology. Vol. 2, December 25, 2018, Warsaw, Poland. Данилян А.Г., Быковец Н.П., Тирон-Воробьева Н.Б. Новый подход в локализации инвазивных пришельцев в балластных водах морских судов. С. 10-15.

2. Юткин Л.Ю. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Ленинград: «Машиностроение», 1986. С. 246.