

Національна Академія наук України
Інститут фізики
Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова
Інститут проблем реєстрації інформації
Ужгородська лабораторія матеріалів оптоелектроніки
та фотоніки Інституту проблем реєстрації інформації
Ужгородський національний університет

Школа-конференція молодих вчених

СУЧАСНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО: ФІЗИКА, ХІМІЯ, ТЕХНОЛОГІЇ
(СМФХТ – 2019)

**Ужгород Водограй Україна,
27 - 31 травня 2019р.**

**ПРОГРАМА ТА
МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ**

**Ужгород
2019**

УДК 536:669
ББК 34

РЕДКОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

Наумовець А.Г.

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ РАДИ

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

ЗАСТУПНИКИ ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА

Крючин А.А. Уваров В.М.

Друкується за рішенням Оргкомітету СМФХТ–2019 і Вченої ради Інституту проблем реєстрації інформації НАН України

Матеріали Школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ – 2019)» – Ужгород: ФОП Сабов А.М., Україна – 270 с.

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

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

Організаційний комітет

Голова:

Наумовець А.Г. (Київ, Україна)

Заступники голови:

Крючин А.А. (Київ, Україна)

Уваров В.М. (Київ, Україна)

Вчений секретар:

Рубіш В.М. (Ужгород, Україна)

Беляєв О.Є., Беспалов С.А., Бродін М.С., Воєводін В.М., Височанський Ю.М., Гнатченко С.Л., Гріньов Б.В., Картель М.Т., Комісаренко С.В., Кошечко В.Г., Кучук-Яценко С.Л., Мальчевський І.А., Пехньо В.І., Петров В.В., Походенко В.Д., Рагуля А.В., Фірстов С.А., Чехун В.Ф.

Програмний оргкомітет:

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

Локальний оргкомітет:

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

National Academy of Sciences of Ukraine
Institute of Physics
G.V.Kurdyumov Institute for Metal Physics
Institute for Information Recording
Uzhgorod laboratory of optoelectronics and photonics materials of the Institute for
Information Recording
Technical center
Uzhgorod National University

School-conference of young scientists

MODERN MATERIAL SCIENCE: PHYSICS, CHEMISTRY, TECHNOLOGY
(MMSPCT – 2019)

**Uzhgorod Vodogray Ukraine,
27 - 31 May 2019**

**PROGRAM & MATERIALS
OF THE CONFERENCE**

**Uzhgorod
2019**

УДК 536:669
ББК 34

EDITORIAL BOARD

EDITOR-IN CHIF

Naumovets' A.H.

DEPUTY EDITOR-IN CHIF

Kryuchyn A.A., Uvarov V.M.

EDITORIAL BOARD MEMBERS

Bespalov S.A., Malchevskii I.A., Pop V.V., Rubish V.M.

Published by the decision of the Organizing Committee of MMSPCT – 2019 and the Academic Council of the Institute for Information Recording NAS of Ukraine

Materials of the School-conference of young scientists «Modern material science: physics, chemistry, technology (MMSPCT – 2019)» – Uzhgorod: PE Sabov A.M. , Ukraine – 270 p.

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

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

Organizing committee:**Chairmen:**

Naumovets' A.H. (Kiev, Ukraine)

Co-Chairmens:

Kryuchyn A.A. (Kiev, Ukraine)

Uvarov V.M. (Kiev, Ukraine)

Secretary:

Rubish V.M. (Uzhgorod, Ukraine)

Beljaev A.E., Bepalov S.A., Brodin M.S., Chekhun V.F., Firstov S.A., Gnatchenko S. L., Grinyov B.V., Kartel M.T., Komisarenko S.V., Koshechko V.G., Kuchuk-Yatsenko S.I., Malchevskii I.A., Pekhnyo V.I., Petrov V.V., Pokhodenko V.D., Ragulya A.V., Voevodin V.M., Vysochanskii Yu.M.

Program committee:

Kryuchyn A.A., Matolin V., Rizak V.M., Rubish V.M., Studenyak I.P., Uvarov V.M.

Local Organizing Committee:

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

Национальная Академия наук Украины
Институт физики
Институт металлофизики им. Г.В.Курдюмова
Институт проблем регистрации информации
Ужгородская лаборатория материалов оптоэлектроники
и фотоники Института проблем регистрации информации
Ужгородский национальный университет

Школа-конференция молодых ученых

СОВРЕМЕННОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: ФИЗИКА, ХИМИЯ,
ТЕХНОЛОГИИ
(СМФХТ – 2019)

**Ужгород Водограй Украина,
27 - 31 мая 2019 г.**

**ПРОГРАММА И
МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ**

**Ужгород
2019**

УДК 536:669
ББК 34

РЕДКОЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Наумовец А.Г.

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОГО СОВЕТА

Беспалов С.А., Мальчевский И.А., Поп М.М. Рубиш В.М.

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Крючин А.А. Уваров В.М.

Публикуется по решению Оргкомитета СМФХТ – 2019 и Ученого совета Института проблем регистрации информации НАН Украины

Материалы Школы-конференции молодых ученых «Современное материаловедение: физика, химия, технологии (СМФХТ – 2019)» – Ужгород: ФОП Сабов А.М., Украина – 270 с.

Материалы отображают содержание лекций отечественных и европейских ученых в области физики, химии и технологии новых функциональных материалов и докладов конференции по результатам фундаментальных и прикладных научно-исследовательских работ по актуальным вопросам в области современного материаловедения по различным направлениям: металлы, сплавы, керамика и композиционные материалы; полупроводниковые, диэлектрические, магнитные и стеклообразные материалы; наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии; размерные эффекты, самоорганизация и моделирование наноструктур; пленки, покрытия и поверхностные наносистемы; биофункциональные наноматериалы, наносистемы в биологии и медицине; полимеры, супрамолекулярные структуры, коллоидные системы, аэрогели; технология, диагностика и применение материалов различного назначения.

Издание рассчитано на научных работников, инженеров, преподавателей вузов, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

Организационный комитет

Председатель:

Наумовец А.Г. (Киев, Украина)

Заместители председателя:

Крючин А.А. (Киев, Украина)

Уваров В.М. (Киев, Украина)

Ученый секретарь:

Рубиш В.М. (Ужгород, Украина)

Беляев А.Е., Беспалов С.А., Бродин М.С., Воеводин В.М., Высочанский Ю.М.,
Гнатченко С.Л., Гринев Б.В., Картель М.Т., Комисаренко С.В., Кошечко В.Г.,
Кучук-Яценко С.Л., Мальчевский И.А., Пехньо В.И., Петров В.В., Походенко В.Д.,
Рагуля А.В., Фирстов С.А., Чехун В.Ф.

Програмный оргкомитет:

Крючин А.А., Матолин В., Ризак В.М., Рубиш В.М., Студеняк И.П., Уваров В.Н.

Локальный оргкомитет:

Рубиш В.М., Макар Л.И., Поп М.М., Ясинко Т.И.

**ΠΡΟΓΡΑΜΑ
PROGRAM
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ**

Неділя, 26 травня 2019

10⁰⁰ - 19⁰⁰ – Реєстрація учасників Школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2019)

13⁰⁰ - 14⁰⁰ – Обід

19⁰⁰ - 20⁰⁰ – Вечеря

Понеділок, 27 травня 2019

8⁰⁰ - 9⁰⁰ – Сніданок

9⁰⁰ - 15⁰⁰ – Реєстрація учасників Школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2019)

13⁰⁰ - 14⁰⁰ – Обід

15⁰⁰ - 15³⁰ – Відкриття Школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2019)

Запрошені лекції

Головуючий: Студеняк І.П.

15³⁰ - 16³⁰ – «Прямий лазерний запис мікрорельєфних структур на халькогенідному склі на станції лазерного запису дисків-оригіналів»,
член-кореспондент НАНУ Крючин А.А.

16³⁰ - 16⁴⁵ – Перерва

16⁴⁵ - 17⁴⁵ – «Нанорозмірні системи: дослідження і розробки в Національній академії наук України»
член-кореспондент НАНУ Уваров В.М.

17⁴⁵ - 18⁰⁵ – «Властивості Ті-вмісних фотокаталізаторів на основі нержавіючої сталі»

Санжак О.В., Бражник Д.В., Гончаров В.В., Зажигалов В.О., Азімов Ф.А.
18⁰⁵ - 18²⁵ – «**Obtaining the nanosized ZnMoO₄ by non-traditional methods**»
Sachuk O.V., Zazhigalov V.A., Diyuk O.A.

19⁰⁰ - 20⁰⁰ – Вечеря

14⁰⁰ - 19⁰⁰ – Стендові доповіді

Вівторок, 28 травня 2019

8⁰⁰ - 9⁰⁰ – Сніданок

Запрошена лекція

Головуючий: **Крючин А.А.**

9⁰⁰ - 10⁰⁰ – «Дослідження коливного спектру складних кристалів в концепції надпросторової симетрії»,
професор Небола І.І.

10⁰⁰ - 10²⁰ – Перерва

Усні доповіді

Головуючий: **Барабаш М.Ю.**

10²⁰ - 10⁴⁰ – «**Epoxy-composites with active microfillers, capable of thermo-hardening and thermo-plasticization after hard heating (200-300 ° C)**»
Starokadomsky D.

10⁴⁰ - 11⁰⁰ – «**Utilizing High-Quality Trapped Modes In All-Dielectric Metamaterials To Enhancement Of Quantum Dots Luminescence**»
Domina K.L., Khardikov V.V.

11⁰⁰ - 11²⁰ – «**Non-stoichiometric defects, dielectric and magnetic properties of Bi_{0.9}La_{0.1}FeO_{3-δ} multiferroics**»
Liedienov N.A., Wei Ziyu, Mengyun Yuan, Tatarchuk D.D., Didenko Y.V., Makoed I.I., Gudimenko A.I., Pashchenko A.V.

11²⁰ - 12⁰⁰ – Перерва на каву

Головуючий: **Влайков Г.Г.**

12⁰⁰ - 12²⁰ – «**Composite Materials with Immobilized Bioactive Compounds on Inorganic Matrices (clays, nanosilica)**»
Paientko V.V.

12²⁰ - 12⁴⁰ – «**Бінарні суміші іонна рідина – диметилсульфоксид як перспективні системи для розчинення целюлози**»
Батрак А.С., Калугін О.М.

12⁴⁰ - 13⁰⁰ – «**Влияние спекающей добавки MgO на структурные и оптические свойства прозрачной керамики иттрий-алюминиевого граната (Y₃A₅O₁₂)**»
Балабанов А.Е., Ворона І.О., Добротворська М.В., Кравченко Л.Ю., І. Matolinová, Матейченко П.В., Пархоменко С.В., Явецький Р.П.

13⁰⁰ - 14⁰⁰ – Обід

Усні доповіді

Головуючий: **Беспалов С.А.**

14⁰⁰ - 14²⁰ – «**З'єднання полімерних матеріалів з легкоплавкими металами**»
Ковальчук М.О., Юрженко М.В., Демченко В.Л., Колісник Р.В.

14²⁰ - 14⁴⁰ – «**Структура та антимікробні властивості срібловмісних нанокompозитів на основі біорозкладного полімеру полілактиду**»
Демченко В.Л., Юрженко М.В., Кобилінський С.М.

14⁴⁰ - 15⁰⁰ – «**Структура та властивості термітних латуней**»
Ю.Ю. Жигуц, В.В. Пасемко

15⁰⁰ - 15²⁰ – «**Властивості гібридних композитів природний мінерал/поліанілін**»
Сидорко М.С., Яцишин М.М.

- 15²⁰ - 16⁰⁰ – **«Природа магнітоелектричної взаємодії у кристалах $\text{DMAAl}_{(1-x)}\text{Cr}_{(x)}\text{S}$ »**
Семак С., Капустяник В., Еліяшевський Ю.
- 16⁰⁰ - 16²⁰ – Перерва на каву
Головуючий: Рубіш В.М.
- 16²⁰ - 16⁴⁰ – **«Релаксаційні процеси у наносистемах»**
Долгополова Д.А., Ликах В.О., Сиркін Є.С..
- 16⁴⁰ - 17⁰⁰ – **«Широкозонний напівпровідниковий кристал Tl_4CdI_6 – перспективний матеріал для детекторів жорсткого випромінювання: Зонна структура і щільності електронних станів»**
Лужний І.В., Хижун О.Ю., Бекеньов В.Л., Парасюк О.В.
- 17⁰⁰ - 17²⁰ – **«Вплив розмірних ефектів на термохромні властивості мікро- і нанокомпозитів на основі кристалів DEACC»**
Чорній Ю. В., Капустяник В. Б., Семак С. І.
- 17²⁰ - 17⁴⁰ – **«Дослідження процесу нанесення піровуглецевого покриття на дисперсні матеріали у електротермічному псевдозрідженому шарі»**
Сімейко К.В. Івачкін Я.О.
- 17⁴⁰ - 18⁰⁰ – **«Застосування модельних ліпідних мембран для дослідження дії компонентів фармпрепаратів»**
Будянська Л.В., Ващенко О.В., Касян Н.О., Лисецький Л.М.
- 18⁰⁰ - 18²⁰ – **«Numeric modeling of the dynamic and thermodynamic properties of palladium and nickel clusters and nanoparticles»**
Laptev D.V., Terentyev D., Dubinko V.I., Irwin K.
- 18²⁰ - 18⁴⁰ – **«Композиційний матеріал на основі стабілізованого діоксида цирконію і манганіта неодима з надлишковим марганцем»**
Новохацька А.О., Акимов Г.Я., Коваленко Л.Л.
- 19⁰⁰ - 20⁰⁰ – Вечеря
- 9⁰⁰ - 19⁰⁰ – Стендові доповіді

Wednesday, 29th of May, 2019

8⁰⁰ - 9⁰⁰ – Breakfast

Satellite conference of the project ACCELERATE of H2020 program

Chairman: Rizak V.M.

Invited lectures:

9⁰⁰ - 9³⁰ – **«THE UZHGOROD NATIONAL UNIVERSITY IS THE FIRST CERIC's REGIONAL OUTPOST IN THE FRAMEWORK OF ACCELERATE»**

M. Girod¹ & V. Matolin², S. Baghdadi¹, V. Rizak³

¹CERIC-ERIC , S.S. 14 - Km 163,5 in AREA Science Park , 34149 - Trieste (Basovizza), Italy

²Department of Surface and Plasma Science, Charles University in Prague, V Holešovickách 2, 18000 Prague 8, Czech Republic³

³Uzhhorod National University, Pidhirna st., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine

9³⁰ - 10⁰⁰ – **«"HORIZON 2020" IS A REAL OPPORTUNITY FOR SELF-REALIZATION FOR YOUNG SCIENTISTS OF UKRAINE»**

Tayisiya Symochko

Head of the National Contact Point of the EU Framework Program for Research and Innovation "Horizon 2020" at UzhNU

10⁰⁰ - 10³⁰ – **«MECHANISM OF INTERACTION OF ADENINE MOLECULES WITH TiO₂ SURFACE»**

V. Matolin¹ & A. Barta², G. Kukucska³, J. Koltai³ N. Popovych², S.Bercha¹, N. Tsud¹, T. Duchon¹, K. Veltruska¹, V. Rizak²

¹ Department of Surface and Plasma Science, Charles University in Prague, V Holešovickách 2, 18000 Prague 8, Czech Republic

² Uzhhorod National University, Pidhirna st., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine

³ Department of Biological Physics, ELTE Eötvös Loránd University, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest, Hungary

10³⁰ - 11⁰⁰ – **«ROTATIONAL MAGNETOCALORIC EFFECT - A NEW METHOD OF COOLING»**

Karol Flachbart

Institute of experimental physics, Slovak Academy of Sciences, SAS, Watsonova 1935/47, 040 01 Kosice, Slovak Republic

11⁰⁰ - 11³⁰ – **«DEVELOPMENT OF CATALYTIC SYSTEMS FOR HYDROGEN ECONOMY»**

Miroslava Kozejova¹, Vitalij Latyshev¹, H. You² and Vladimir Komanicky^{1*}

¹Institute of Physics, Faculty of Science, Safarik University, Kosice, 04001, Slovakia

²Materials Science Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, 60439, USA

11³⁰ - 12⁰⁰ – **«FORMATION OF THE SPACE CHARGE REGION IN CHALCOGENIDE FILMS UNDER ELECTRON IRRADIATION»**
Feher A.¹, Shylenko O.¹, Komanicky V.¹, Bilanych B.V.², Rizak V.M.², Bilanych V.S.²

¹Institute of Physics, Faculty of Science, Safarik University, Kosice, 04001, Slovakia

²Uzhhorod National University, Uzhhorod 88000, Ukraine

12⁰⁰ - 12³⁰ – **«TECHNOLOGICAL FEATURES OF OBTAINING OPTICALLY PERFECT NANOCOMPOSITE FILM STRUCTURES ON THE BASIS OF BACTERIORHODOPSIN»**

Korposh S. O.¹, Trikur I. I.², Sichka M.Y.², Tsoma I. Y.², Rizak V. M.²

¹The University of Nottingham, United Kingdom, University Park, Nottingham NG7 2RD;

²Uzhgorod National University, Ukraine, 88000, Uzhhorod, Voloshina Str., 54;

12³⁰ - 13⁰⁰ – «**PRESSURE-INDUCED STRUCTURAL CHANGES IN LIKB₄O₇ CRYSTALS: SYNCHROTRON EXPERIMENT AND AB INITIO CALCULATIONS**»

Dubrovinsky L.¹, Chobal I.², Pakhomova A.³, Chobal O.², Simonova D.¹, Kurnosov A.¹, Adamiv V.⁴, Rizak V.²

¹Bayerisches Geoinstitut, University Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany

²Uzhhorod National University, Uzhhorod 88000, Ukraine

³Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, D-22603 Hamburg, Germany

⁴Vlokh Institute of Physical Optics, Lviv 79005, Ukraine

13⁰⁰ - 14⁰⁰ – Lunch

Invited lecture

Chairman: **Bespalov S.A.**

14⁰⁰ - 15⁰⁰ – «**Amorphous chalcogenide films in nanophotonics and nanoplasmonics**», professor **Rubish V.M.**

15⁰⁰ – 19⁰⁰ Excursion

19⁰⁰ - 20⁰⁰ – Dinner

9⁰⁰ - 19⁰⁰ – Poster section

Четвер, 30 травня 2019

8⁰⁰ - 9⁰⁰ – Сніданок

Запрошена лекція

Головуючий: **Рубіш В.М.**

9⁰⁰ - 10⁰⁰ – **«Сучасні перспективні технології синтезу матеріалів комбінованими процесами»**,
професор **Жигуц Ю.Ю.**

10⁰⁰ – 10²⁰ – Перерва

Усні доповіді

Головуючий: **Мальчевський І.А.**

10²⁰ – 10⁴⁰ – **«Комбінована технологія: лазерне поверхневе зміцнення і СВС»**
Ю.Ю. Жигуц, А.С. Колесниченко

10⁴⁰ - 11⁰⁰ – **«Структура і властивості термітних бронз»**
Ю.Ю. Жигуц, В.Ю. Талабірчук, В.В. Поп

11⁰⁰ – 11²⁰ – **«Structural components and strength of ceramics based on zirconium dioxide»**
Brychevskyi M.M.

11²⁰ - 12⁰⁰ – Перерва на каву

Головуючий: **Жигуц Ю.Ю.**

12⁰⁰ - 12²⁰ – **«Синтез магнітних рідин на основі магнетиту, гемцитабіну і антитіла CD340 та дослідження їх властивостей»**

**Петрановська А.Л., Абрамов М.В., Опанащук Н.М., Павловська О.Ф.,
Кусяк Н.В., Горбик П.П., Лук'янова Н.Ю., Чехун В.Ф.**

12²⁰ – 12⁴⁰ – **«Особливості оптичного пропускання рідкокристалічних дисперсій анізотричних наночастинок»**
Самойлов О.М.

12⁴⁰ – 13⁰⁰ – **«The third sound as a generator of non-stationary thermal emf»**
А.М. Konstantinov, S.I. Shevchenko

13⁰⁰ - 14⁰⁰ – Обід

Усні доповіді

Головуючий: **Барабаш М.Ю.**

14⁰⁰ - 14²⁰ – **«Особливості електричних, термоелектричних і магнітних властивостей феромагнітних нанокompозитів Co/Al₂O₃ та Co/SiO₂, отриманих під дією зовнішнього магнітного поля»**

Байбара О.Є., Радченко М.В., Бугайова М.Е., Петросян Л.І., Стельмах Я.А., Крушинська Л.А.

14²⁰ – 14⁴⁰ – **«Структура поверхневих шарів лопаток авіаційного двигуна після лазерної обробки»**
Куш О. В., Гіржон В. В.

14⁴⁰ - 15⁰⁰ – **«Дослідження впливу параметрів режиму 3D друку на структуру та механічні властивості 3D моделей із полілактиду»**
Масючок О.П., Юрженко М.В.

15⁰⁰ – 15²⁰ – **«Полімерні композитні матеріали для зварювання закладним нагрівальним елементом конструкцій з пластмасс»**
Колісник Р.В.

15²⁰ - 16⁰⁰ – Перерва на каву

Усні доповіді

Головуючий: **Іваницький В.П.**

16⁰⁰ - 16²⁰ – **«Джерело безкрапельних високоіонізованих потоків плазми парів твёрдофазних матеріалів»**

Гладковський В. В., Борисенко А. Г.

16²⁰ – 16⁴⁰ – **«Застосування принципів ретикулярної хімії для розробки високоенергетичних матеріалів з низьким вмістом азоту»**

Каверін С.В.

16⁴⁰ - 17⁰⁰ – **«Підвищення зносо- та корозійної тривкості титану Grade 2 газовим азотуванням»**

Лавриць С.М., Шляхетка Х.С.

17⁰⁰ – 17²⁰ – **«Адсорбція Cr(VI) із водних розчинів композитами глауконіт/поліанілін»**

Нестерівська С.П., Макогон В.М., Яцишин М.М.

17²⁰ - 18⁰⁰ – **«Role of alkyl side chain length in molecular alignment during wet-coating of phenylene vinylene oligomers»**

A. Stankevich

18⁰⁰ – 18²⁰ – **«Вплив середовища та швидкості розготання потенціалу на формування наноструктур поліаніліну на Al-електроді»**

Влад Х.І., Яцишин М.М.

18²⁰ – 18⁴⁰ – **«Визначення коефіцієнту температуропровідності матеріалів за допомогою метода модуляційної поляриметрії»**

Мінайлова І. А., Матяш І.Є.

18⁴⁰ – 19⁰⁰ – **«Аналіз фононної компоненти в спектрах дихроїзму одновісно деформованого кремнію»**

І.Є. Матяш, І.А. Мінайлова.

19⁰⁰ - 20⁰⁰ – Вечеря

9⁰⁰ - 19⁰⁰ – **Стендові доповіді**

П'ятниця, 31 травня 2019

8⁰⁰ - 9⁰⁰ – Сніданок

Запрошена лекція

Головуючий: **Рубіш В. М.**

9⁰⁰ - 10⁰⁰ – **«Nature of ferroelectricity and pressure induced semiconductor to metal transition in Sn₂P₂S₆ type crystals»**,

Correspondent Member NAS of Ukraine **Yu. Vysochanskii**

(V. Naborets, K. Rushchanskii, M. Medulych, K. Glazyrin, Yu. Vysochanskii)

10⁰⁰ – 10²⁰ – Перерва

Усні доповіді

Головуючий: **Височанський Ю.М.**

10²⁰ – 10⁴⁰ – **«Армування матеріалу на основі кубічного нітриду бору мікрволокнами оксиду алюмінію»**

Румянцева Ю. Ю., Туркевич В.З., Бушля В. М.

10⁴⁰ - 11⁰⁰ – **«Оцінювання періоду зародження втомної тріщини на поверхні осі колісної пари залізничного вагона»**

Рудавський Д.В., Канюк Ю.І., Шефер М.С.

11⁰⁰ – 11²⁰ – **«Квантово-хімічне моделювання квазікристалів системи Al-Cu-Fe»**

Каверін С.В.

11²⁰ - 12⁰⁰ – **«Вплив екзомодифікованих сферичних карбонових наночастинок на макрофізичні характеристики розчинів»**

Березницький Я.О., Полункін Є.В., Пилявський В.С.

12⁰⁰ – 12²⁰ – **«Effect of high energy electron irradiation on structure and optical properties of TiO₂ films»**

Myroniuk D.V., Ievtushenko A.I., Maslyuk V.T., Strelchuk V.V., Kolomys O.F., Timofeeva I.I., Brus V.V.

12²⁰ – 13⁰⁰ – **Закриття школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2019)**

Стендові доповіді

Електродинаміка металдieleктрических поверхностных слоев

Влайков Г.Г., Барабаш М.Ю., Колесниченко А.А., Сезоненко А.Ю., Литвин Р.В., Рябов Л.В., Мартынчук В.Е.

Вплив β-циклодекстрину та його похідних на фотокаталітичну деградацію метилоранжу в присутності діоксиду титану

Бардадим Ю. В., Кобилінський С. М., Кобріна Л. В., Рябов С. В.

Influence of the constant magnetic field on the structure and properties of epoxy composites

Bardadym Yu., Sporyagin E., Naumenko O.

Modeling of the refractive properties in Tl_3NbSe_4 : an approach based on the generalized single-oscillator model

Bokotey O.V., Slivka A.G.

Optoelectronic properties of Tl_3VY_4 (Y= S, Se) chalcogenide crystals

Bokotey O.V., Slivka A.G.

Structure, characterization, and theoretical analysis of corderoite-type nanomaterials

Bokotey O.V., Slivka A.G.

Longitudinal magnetization dynamics in antiferromagnets: Spin Green functions approach

Boliasova O.O., Krivoruchko V.N.

Structural components and strength of ceramics based on zirconium dioxide

Brychevskiy M.M.

Застосування модельних ліпідних мембран для дослідження дії компонентів фармпрепаратів

Будяньська Л.В., Ващенко О.В., Касян Н.О., Лисецький Л.М.

Розрахунки зонної структури та оптичних властивостей кристала Cu_7Si_5I

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

Електричні властивості керамічних варисторів на основі оксиду олова

Гапонов О.В.

Електричні властивості керамічних варисторів на основі оксиду титану

Гапонов О.В.

High-temperature structural examination of $EuCo_{0.5}Ga_{0.5}O_3$ material by using X-ray synchrotron powder diffraction

Греб В., Vasylechko L.

Phase (x , T) and (p , T) diagrams of $\text{TIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystal in the compositional range $0 \leq x \leq 0.15$

Huranych P., Guranich P.P., Rosul R. R., Gomonnai O. O., Rubish V. M., Gomonnai A. V., Slivka A.G.

Evolution of laser-induced damage in doped $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}\text{Bi}_x$ film

Horvat H., Rigo I., Rizak V.M.

Аномальне зростання теплопровідності в молекулярних кристалах зі складною структурою

Горбатенко Ю.В., Романцова О.О., Кривчиков О. І., Королюк О. О.

Електрохімічні параметри аморфних сплавів на основі заліза у водних розчинах сульфатної кислоти

Герцик О.М., Гула Т.Г., Заверюха О., Пандяк Н.Л.

Структура та антимікробні властивості срібловмісних нанокompatитів пектин–Ag–хітозан

Демченко В.Л., Рябов С.В., Крук А.С., Москаленко О.В., Кобилінський С.М.

Синтез і властивості поліакрилат-кремнеземних протонопровідних мембран для паливних елементів

Жигайло М.

Розробка металевих наносферуватих фольг та їх використання для твердофазного з'єднання жароміцних нікелевих сплавів

Зяخور І.В., Завертаний М.С., Антіпін Є.В.

The properties of Ni-rich NiO films deposited by layer-by-layer growth method at magnetron sputtering

Ievtushenko A., Khyzhun O., Karpyna V., Olifan O., Tkach V., Lytvyn P., Kolomys O., Strelchuk V., Baturin V., Karpenko O.

Упорядочение нанобъектов темплантным синтезом

Влайков Г.Г., Барабаш М.Ю., Ивачкин Я.А., Колесниченко А.А., Сезоненко А.Ю., Литвин Р.В., Рябов Л.В., Мартыничук В.Е.

Computer integrated technologies in nanosystem modelling

Ivanyska G.M., Kovtunenکو V.S., Meshko P.O., Ryaboschuk M.M.

Одержання нанорозмірних плівок металів з контрольованою товщиною

Горват Ю.А., Дуркот М.О., Кіш Е.І., Кириленко В.К., Онопко В.В., Пісак Р.П., Тарнай А.А.

Розробка та дослідження полімерних покриттів з прогнозованими лікувальними властивостями

Кирилко А.Г., Гудзенко Н.В., Коновалова О.Ю., Гудзенко О.І.

Structure and properties of vacuum arc VN/MoN multilayer coatings

Klimenko I.O., Belous V.A., Bortnitskaya M.A., Kolodiy I.V., Vasilenko R.L., Kuprin A.S., Ovcharenko V.D., Gilewicz A., Warcholinski B.

Structural hierarchy and luminescence of ceramics based on magnesium aluminate

Klymkovych N., Hadzaman I., Popovych V.

Магнітні нанокompозити на основі активованого вугілля, імпрегнованого зшитим поліетиленіміном та йонами металів: антибактеріальні та адсорбційні властивості
Кобилінський С.М., Бардадим Ю.В., Кобріна Л.В., Рябов С.В.

Вплив розмірних ефектів на поляризованість металевої нанооболонки
Коваль А.О., Смирнова Н.А., Коротун А.В.

З'єднання полімерних матеріалів з легкоплавкими металами
Ковальчук М.О., Юрженко М.В., Демченко В.Л.

The third sound as a generator of non-stationary thermal emf
Konstantinov A.M., Shevchenko S. I.

Вплив наночастинок срібла на спектри електрон-фотонної емісії поверхонь лужно-галоїдних кристалів
Королевич Н.О., Конопльов О.М., Кузьма В.В.

Електронні та адсорбційні властивості кластерів ZnO легованих атомами благородних металів
Коваленко М., Бовгира О., Дзіковський В., Бовгира Р.

Нові склокерамічні оксидні матеріали для функціональних покриттів плівкових нагрівних елементів
Ковбасюк Т.М., Лемішка І.А., Гридова Г.А., Климків О.І.

Магнітні властивості феромагнітних кластерів розташованих в тонкому циліндрі
Кривчіков О.

Дослідження впливу умов іммобілізації олігонуклеотидів на сенсорній поверхні спектрометра поверхневого плазмонного резонансу на формування відгуку ДНК-сенсора
Кучеров А.І., Рачков О.Е.

Визначення пружних і пружньооптичних констант та коефіцієнтів екстинкції стеклок систем As-Sb-S(Se) методом мандельштам-бріллюєнівського розсіювання світла
Кунак С.

Thermal diffusivity and phase transitions in $(Pb_xSn_{1-x})_2P_2(Se_yS_{1-y})_6$ crystals
Liubachko V., A Oleaga., Salazar A., Vysochanskii Yu.

Dielectric and electric properties of 6CB liquid crystal with Me_7GeS_5I (Me=Ag, Cu) nanoparticles
Luchynets M.M., Poberezhets S.I., Pogodin A.I., Studenyak I.P., Kovalchuk O.V.

Вплив концентрації водню на електричні властивості керамічних паливних комірок
Лисуненко Н.О., Мокійчук В.М.

Матеріали системи $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$, стійкі до низькотемпературної деградації властивостей
Марек І. О.

Relaxation of mechanical stress and strain in chalcogenide glasses

Minkovitch V.V., Horvat A.A.

Нанотехнології недалекого майбутнього – від лазерів до гамма-лазерів

Мошкола І.Ю., Заяць Т.М., Симулик В.М.

Inelastic properties of multiwalled carbon nanotubes, colouring agents and polyethylene, polyvinyl chloride, porous polystyrene

Onanko Y.A., Charny D.V., Onanko A.P., Kulish M.P., Dmitrenko O.P., Pinchuk-Rugal T.M., Aleksandrov M.A.

Синтез магнітних рідин на основі магнетиту, гемцитабіну і антитіла CD340 та дослідження їх властивостей

Петрановська А.Л., Абрамов М.В., Опанашук Н.М., Павловська О.Ф., Кусяк Н.В., Горбик П.П., Лук'янова Н.Ю., Чехун В.Ф.

Синтез матеріалів з визначеною структурою в результаті взаємодії лазерних факелів

Жигуц Ю.Ю., Опачко І.І., Опачко І.І. (МОЛ.)

Concentrated suspensions formed from clay minerals/nanosilica as the base of children's toothpaste

Paientko V.V., Krasevec-Lyubchenko I.P., Skliarova I.A., E Skwarek.

Електричні властивості монокристалів $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$

Погодін А.І., Лучинець М.М., Студеняк В.І., Кохан О.П.

Синтез, вирощування та вивчення структурних параметрів кристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$

Погодін А.І., Ямковий О.О., Кохан О.П., Студеняк І.П.

Мікрораманівські дослідження стекол і аморфних плівок в системі As-Sb-S

Савчин Є.З., Поп М.М., Онопко В.В., Макар Л.І., Голомб Р.М., Горват Ю.А., Дуркот М.О.

Особливості оптичного пропускання рідкокристалічних дисперсій CeO_2

Самойлов О.М.

Механічні властивості кристалів $(\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I})_{100-x}(\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I})_x$

Скубенич К.В., Погодін А.І., Біланіч В.С., Студеняк І.П.

Quantum dots in biomedical applications: theoretical viewpoint

Vokotey O.V., Slivka V.A., Vokotey O.O., Slivka A.G.

Мікроструктурне проектування композитів системи

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$

Смирнова-Замкова М.Ю., Рубан О.К., Биков О.І., Марценюк І.С., Мосіна Т.В., Мелак Л.М., Дуднік О.В.

Розраховані величини зміни вільної енергії гібридизації 80-основних олігонуклеотидів та експериментальні результати спектрометрії поверхневого плазмонного резонансу
Соболевский М.С., Кучеров А.І., Рачков О.Е.

Властивості гібридних композитів природний мінерал/поліанілін
Сидорко М.С., Захарчук І.Б., Яцишин М.М.

Diagnostics of the technical state of the exploited oil pipelines
Shtoyko I.

Дослідження процесу нанесення піровуглецевих покриттів у електротермічному псевдозрідженому шарі
Сімейко К.В., Івачкін Я.О.

Поздовжні електромагнітні хвилі у плазмі, лазерних пучках та наносистемах
Сорокопуд А.М., Мішак А.А., Заяць Т.М., Симулик В.М.

Sb-doped Sn₂P₂S₆ photorefractive crystals in dynamic interferometry
Tsyhuka M., Grabar A.

Структурні фазові переходи в органічних кристалах
Троцький Є.М., Ликах В.О., Сиркін Є.С.

Одержання композиту залізо-вуглецеві нанотрубки
Ушакова Л.М., Семенов Ю.І., Картель М.Т., Махно С.М.

Корозійна тривкість стрічкових аморфних сплавів на основі Fe
Хрущик Х.І., Даниляк М.-О.М., Лопчак М.М., Івашко С.П., Бойчишин Л.М.

Діаграми стану систем на основі оксидів рідкісноземельних елементів як основа створення нових матеріалів
Чудінович О. В.

Закономірності впливу холодного ізостатичного пресування на властивості твердого сплаву ВК8
Шеремет В.І., Акімов Г.Я., Андрєєв І.В., Романенко Ю.М., Соловійова Т.О.

Температурні і частотні залежності діелектричних властивостей стекол в системах Ag-As-S(Se)
Шпак О.І.

Термооптические свойства стеклообразных сплавов системы As-S
Шпак И.И.

Розрахунок профілів розподілу електронних станів в області краю власного поглинання стекол Ag-As-Se
Шпак О.І.

Швидкісний метод формування масивів наночастинок металів
Ясірко Т.І., Чиж Р.В., Поп М.М., Пісак Р.П., Онопко В.В., Кириленко В.К.

Кінетика фазових перетворень в аморфних плівках системи As₂S₃-SbSI
Ясірко Т.І., Чичура І.І., Тарнай А.А., Онопко В.В., Мотрунич В.В., Козусенок О.В.

**ЗАПРОШЕНІ ЛЕКЦІЇ
INVITED LECTURES
ПРИГЛАШЕННЫЕ ЛЕКЦИИ**

Прямий лазерний запис мікрорельєфних структур на халькогенідному склі на станції лазерного запису дисків-оригіналів

Крючин А.А., Беляк С. В., Манько Д.Ю.

*Інститут проблем реєстрації інформації НАН України
вул. М. Шпака, 2, 03113 Київ, Україна*

Область застосування прямого лазерного запису набагато ширша, ніж тільки запис інформації на оптичні диски. Технологія прямого лазерного запису дозволяє виготовляти широкий набір малогабаритних плоских мікрорельєфних оптичних елементів для систем фокусування лазерного випромінювання, перетворення оптичних зображень та офтальмології [1-3]. Виготовлення мікрооптичних елементів із застосуванням прямого лазерного запису було запропоновано більше 20 років тому і ця технологія виявилась досить ефективною, розширюються області її застосування, вона постійно вдосконалюється в тому числі за рахунок використання фемтосекундних лазерів для експонування шарів фоточутливих матеріалів. Використання для прямого лазерного запису фемтосекундних лазерних імпульсів дозволяє створювати 3 D структури, в тому числі фотонні кристали. У технології прямого лазерного запису мікрооптичних елементів вони реєструються як безперервні мікрорельєфні структури за допомогою програмованого запису лазерним променем у шарі фоточутливого матеріалу. Метод прямого лазерного запису дифракційних оптичних елементів має суттєві переваги перед іншими технологіями формування фазових оптичних елементів завдяки точному контролю параметрів процесу формування елементів, гнучкості процесу виготовлення мікрооптичних елементів [3,4]. Прямий лазерний запис дозволяє здійснювати виготовлення дифракційних оптичних елементів з довільним рельєфним профілем, який необхідний для створення складних оптимізованих структур, розрахованих методами комп'ютерного проектування [1-3]. Дифракційні оптичні елементи отримані прямим лазерним записом широко використовуються для створення оптичних елементів фокусування оптичного випромінювання та виготовлення оптичних 3-D структур різного призначення [5].

На характеристики систем прямого лазерного запису значний вплив має вибір фоточутливих матеріалів. Мікрооптичні елементи можуть формуватися у шарі фоточутливого матеріалу або фоточутливий матеріал після запису використовується як маска для селективного травлення матеріалу підкладки. У прямому лазерному записі для формування дифракційних оптичних елементів широко використовуються неорганічні фоторезисти на основі халькогенідних напівпровідників [6-8]. Дифракційні оптичні елементи формуються безпосередньо у шарі неорганічного фоторезиста без обробки поверхні прозорої підкладки. Одними з переваг використання халькогенідних напівпровідників у виробництві мікрооптичних елементів шляхом прямого

лазерного запису є високий показник заломлення і широкий спектральний діапазон прозорості таких матеріалів. Інтерес до використання неорганічних резистів пов'язаний також з тим, що на халькогенідних напівпровідниках мікрорельєфне зображення прямим лазерним записом можна отримати різними методами: локальним випаровування матеріалу поглинаючого шару, внаслідок зміни об'єму матеріалу в зоні опромінення, фото-структурними перетворення з подальшим селективним хімічним травленням шару фоторезисту. Мікрорельєфні зображення на халькогенідних напівпровідникових плівках можуть формуватися під дією лазерних імпульсів різної тривалості. Фото-структурні перетворення в халькогенідних напівпровідниках дозволяють створювати багаторівневі мікрорельєфні зображення, які дозволяють отримати плоскі високоефективні фокусуючі мікроелементи. Вимоги до точності виготовлення мікрооптичних елементів значно зросли за останні роки і їх виготовлення вимагає переходу до субмікронного та нанорозмірного діапазонів розмірів елементів оптичних структур. Особлива увага приділяється створенню багаторівневих мікрорельєфних структур, кількість рівнів може складати декілька десятків. Лазерним променем можуть створюватися мікрооптичні елементи заданої конфігурації за допомогою амплітудної комп'ютерно контрольованої модуляції лазерного променя. Циркулярні сканувальні лазерні системи запису, якими є лазерні рекордери дисків-оригіналів, дозволяють формувати дифракційні оптичні елементи на великій площі. Для створення лінз Френеля, дифракційних оптичних елементів і мікрооптичних елементів методом прямого лазерного запису можуть використовуватися стандартні станції лазерного запису дисків-оригіналів з модифікованою системою керування лазерним променем. Проведенні дослідження показали можливість запис мікрорельєфних зображень на на плівках халькогенідних напівпровідників у режимі фото-структурних перетворень.

4. Висновки.

1. Прямий лазерний запис дозволяє здійснювати виготовлення багаторівневих дифракційних оптичних елементів з довільним рельєфним профілем.

2. Стандартні лазерні рекордери дисків-оригіналів можуть використовуватися як циркулярні скануючі лазерні системи прямого лазерного запису дифракційних оптичних елементів і мікрооптичних елементів на шарах фоторезистів.

3. У прямому лазерному записі для формування дифракційних оптичних елементів ефективно можуть використовуватися неорганічні фоторезисти на основі халькогенідних напівпровідників, які мають високий показник заломлення, широкий спектральний діапазон прозорості і формування зображень на яких здійснюється за рахунок різних фотоіндукованих процесів.

1. Gale, M. T. (1994). Fabrication of continuous-relief micro-optical elements by direct laser writing in photoresists. *Optical Engineering*, 33(11), 3556. doi:10.1117/12.179892

2. Koronkevich, V. P., Kiryanov, V. P., Korolkov, V. P., Poleshchuk, A. G., Cherkashin, V. V., Churin, E. G., & Kharissov, A. A. Fabrication of diffractive optical elements by direct laser writing with circular scanning (1995). 5th International Workshop on Digital Image Processing and Computer Graphics (DIP-94).p.290-297. doi:10.1117/12.199647
3. Wang, C. (2002). Fabrication of diffractive optical elements with arbitrary surface-relief profile by direct laser writing. *Optical Engineering*, 41(6), 1240. doi:10.1117/1.1476689
4. Lightman S., Gvishi R., Hurvitz G., Arie A. Comparative analysis of direct laser writing and nanoimprint lithography for fabrication of optical phase elements *Applied Optics*-2016,-v.55, Issue:34,p.9724-9731
5. Shan, M., & Tan, J. (2007). Modeling focusing characteristics of low F number diffractive optical elements with continuous relief fabricated by laser direct writing. *Optics Express*, 15(25), 17032. doi:10.1364/oe.15.017032
6. Schroeter, S., Vlček, M., Poehlmann, R., & Fišerová, A. (2007). Efficient diffractive optical elements in chalcogenide glass layers fabricated by direct DUV laser writing. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(5-6), 916–919. doi:10.1016/j.jpcs.2007.01.014
7. Petrov VV, Kryuchin AA, Kostyukevich SA, Rubish VM - Inorganic Photolithography Institute for Physics of Metals, NAS of Ukraine, Kyiv, 2007
8. Almeida, J. M. P., Paula, K. T., Arnold, C. B., & Mendonça, C. R. (2018). Sub-wavelength self-organization of chalcogenide glass by direct laser writing. *Optical Materials*, 84, 259–262. doi:10.1016/j.optmat.2018.06.068

Нанорозмірні системи: дослідження і розробки в Національній академії наук України

Уваров В.М.

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

Наведено результати виконаних в Національній академії наук України науково-дослідних робіт щодо створення та дослідження структури і властивостей поверхневих і багат шарових твердотільних наноструктур, фулереновмісних матеріалів і нанотрубок, графенових і супутніх матеріалів, наночастинок і нанопорошків, наноматеріалів для медико-біологічного застосування, обговорюються каталітичні наносистеми, нанокристалічні сплави, нанокompозити різної природи, складу та застосування. Приведено відомості про прикладне використання наукових розробок. Визначено можливі шляхи розвитку нанотехнологій та науки про нанорозмірні системи в Національній академії наук України.

Дослідження коливного спектру складних кристалів в концепції надпросторової симетрії

Небола І.І.

Ужгородський національний університет, 54 Волошина вул., 88000 Ужгород, Україна

Опис та вивчення складних кристалічних утворень, які містять значну кількість еквівалентних атомів та вакансій, що розміщені в багатоатомних кристалографічних орбітах, зручно здійснювати базуючись на ідеї надгратки. Для опису складних кристалів, як природних надграток, з використанням деяких негеометричних характеристик, зручно використовувати концепцію надпросторової симетрії, запропоновану А. Яннером і Т. Янссеном [1].

Введення в симетрійний розгляд додаткових фізичних параметрів за допомогою модуляційних функцій в $(3+d)$ -мірному базисі дозволяє розглядати складні кристалічні системи як “масово-збурений” стан протокристалу [2-4].

Визначивши $(3+d)$ -мірні надпростори і мотиви комірки, може бути побудована повна сукупність векторів модуляції, масових модуляційних функцій та виписані динамічні матриці основного стану коливної системи протокристалу та використавши визначений механізм трансформаційних перетворень для узагальненої динамічної матриці складного кристалу власні значення якої дозволяють побудувати закони дисперсії фононного спектру. Методика визначення силових постійних реалізується шляхом порівняння ходу теоретичного розрахунку дисперсійних кривих фононного спектру із значеннями експериментальних даних та розрахунками інших авторів.

Узагальнена динамічна матриця може бути сформована в еквідистантному або нееквідистантному наближенні для силових постійних. При еквідистантному наближенні універсальне силове поле моделюється заданням однакових силових постійних для атомів, що знаходяться на однакових віддальх. При нееквідистантному наближенні універсальне силове поле модифікується сортом взаємодіючих атомів.

Запропонована схема генезису структурного ускладнення кристалів кубічної сингонії з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою типу BaTiO_3 , кристалів тетрагональної сингонії з $(2a \times 2a \times 4c)$ -надграткою типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$, та перовськітних твердих розчинів типів $(A_{0.5}^I A_{0.5}^{II})\text{BO}_3$, $A(B_{0.5}^I B_{0.5}^{II})\text{O}_3$ і $(A_{0.5}^I A_{0.5}^{II})(B_{0.5}^I B_{0.5}^{II})\text{O}_3$ ($(A^I, A^{II}) = \text{Ba, Sr, Pb, Li, Na}$, $(B^I, B^{II}) = \text{Ti, Zr, Nb, Ta, Sc}$), пірохлорів типу $A_2B_2X_6Y$ з елементарною коміркою кристалів типу $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ що задається базисом в гранецентрованої кубічної комірниці $(4a \times 4a \times 0)$ в аналогічній комірниці можуть біти описані суперіонні сполуки типу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$.

З врахуванням збурень силового поля та масових характеристик, система рівнянь руху складного кристалу в суперпозиційній моделі має ненульові розв'язки при рівності нулеві визначника:

$$\left| \frac{1}{\rho_0} \rho_j^{(D)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}_i, b_i - b_j) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} - \omega^2 \frac{\rho_{(i-j)}}{\rho_0} \delta_{\alpha\beta} \right| = 0,$$

де $\rho_j^{(D)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}_i, b_i - b_j)$ - амплітуди модуляційних функцій динамічної матриці складного кристалу, амплітуди масової модуляційної функції, задані для модуляційних векторів $(b_i - b_j)$, визначаються співвідношенням виду:

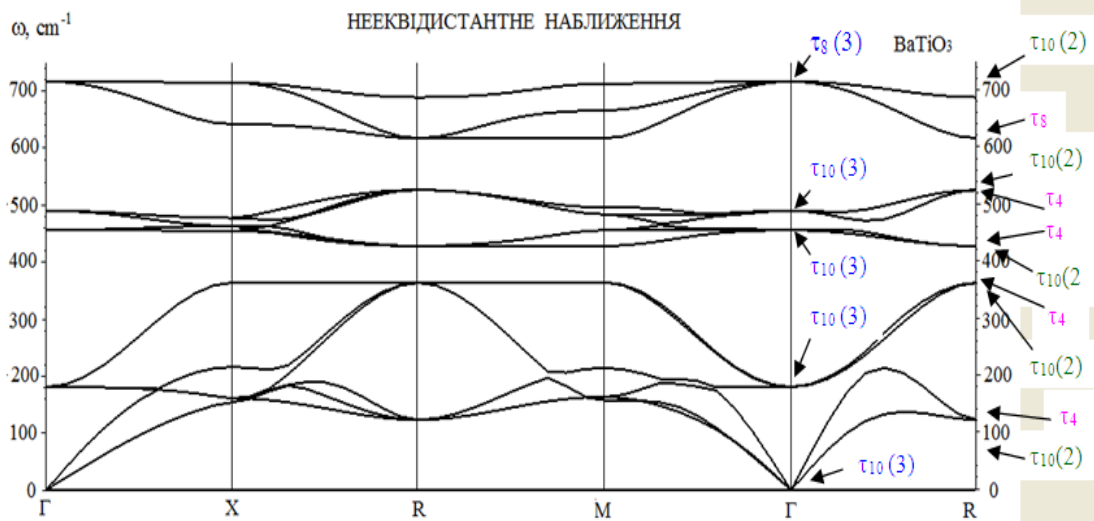
$$\rho_j^{(D)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}_i, b_i - b_j) = \sum_{i=1}^8 D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) e^{i(\mathbf{q}_i r_k)}, \quad \frac{\rho_{(i-j)}}{\rho_0} \delta_{\alpha\beta} - \text{матриця оператора дефекту маси;}$$

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) = \sum_{(n \neq 0)} \alpha_n \frac{n_\alpha n_\beta}{n^2} (1 - e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) \cdot \mathbf{n}}) - \text{динамічні матриці протокристалу, визначені}$$

у точках з $\Delta^* b_i^* = q_i [1]$, α_n - силова постійна між 0 і n сусідом, n_α, n_β - проєкції вектора n на осі α, β .

Матриця визначника є ермітовою, її власні значення дійсні, а з фізичних міркувань – додатні [4].

На рис, для прикладу, приведено фононний спектр кристалу BaTiO_3 в нееквідистантному наближенні розрахований з використанням силових постійних ($\alpha_1=212,8$ Н/м, $\alpha_{21[\text{Ba-O}]}=109,6$ Н/м, $\alpha_{22[\text{O-O}]}=19,43$ Н/м, $\alpha_{3[\text{Ti-Ba}]}=18,8$ Н/м, $\alpha_{41[\text{Ti-Ti}]}=4,1$ Н/м, $\alpha_{42[\text{O-O}]}=2,05$ Н/м, $\alpha_{43[\text{Ba-Ba}]}=2,05$ Н/м).



1. Janner A. Symmetry of incommensurate crystal phases. I. Commensurate basic structures / A.Janner, T. Janssen. // Acta Cryst.. – 1980. – A36. – P.399-408.
2. Небола И.И. Дисперсия фононного спектра сложных кристаллов типа NaCl в концепции сверхпространственной симметрии / И.И. Небола, Н.Р.Хархалис, В.А. Копцик.// Физика твердого тела. - 1987. - Т.29, №11. - С.3223-3232.
3. Небола И.И. Динамика решетки алмазоподобных кристаллов в концепции сверхпространственной симметрии / И.И. Небола, Н.Р.Хархалис, В.А. Копцик.// Физика твердого тела. - 1990. - Т.32, №4.- С.972-979.
4. Небола И.И. Генезис структуры и колебательных спектров кристаллов с $(sa \times sa \times sa)$ – сверхрешеткой / И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, В.Я. Киндрат.// Физика твердого тела. - 1993. - Т.35, № 7. - С.1852-1866.

Mechanism of interaction of adenine molecules with TiO₂ surface

V. Matolin¹, A. Barta², G. Kukucska³, J. Koltai³, N. Popovych², S. Bercha¹, N. Tsud¹, T. Duchon¹, K. Veltruska¹, V. Rizak²

¹ *Department of Surface and Plasma Science, Charles University in Prague, V Holešovickách 2, 18000 Prague 8, Czech Republic*

² *Uzhhorod National University, Pidhirna st., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine*

³ *Department of Biological Physics, ELTE Eötvös Loránd University, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest, Hungary*

In recent years, there has been increasing interest in the adsorption of organic molecules on crystalline substrates. This interest is driven by both the fundamental aspiration to investigate the elementary processes involved in the adsorption, diffusion and self-assembly of molecules on the surfaces and by the considerable diversity of practical applications of these systems. Among the various available substrates, metal oxides play a remarkable role, and titanium dioxide is often considered as a model surface. The popularity of titanium dioxide arises from wide range of practical applications, which range from catalysis, coatings, and the fabrication of sensors to usage in the optoelectronic and medical industries. Adenine is a part of many natural bioactive compounds, important intracellular intermediates and pharmaceuticals. Nitrogenous bases are the building blocks of the genetic code. By combining biotechnology and materials science we are given tremendous opportunities to create new materials and integrated components.

In this review, we will focus on the adsorption of a relatively large organic molecule, adenine, on vacuum-prepared single-crystalline TiO₂(110) surface. The thermal evaporation of adenine at 110°C took place in the preparation chamber (pressure 1×10^{-7} torrs). The compositions and structures of the TiO₂(110) surface have been investigated by synchrotron radiation photoelectron spectroscopies (SRPES) and low-energy electron spectroscopy (LEED). NEXAFS spectra were taken at the C and N K-edges using the carbon and nitrogen KVV Auger yields, at normal (NI, 90°), grazing (GI, 10°) incidence and magic (MA, 55°) angle of the photon beam with respect to the surface. In the NEXAFS spectrum, there is an angular dependence of the π^*/σ^* intensity ratio, so the adenine (not multilayer) molecular plane is not randomly oriented on the TiO₂(110) surface

The C 1s, N 1s, and O 1s core levels were acquired with photon energies of 410, 475, and 630 eV.

The well-established methodology of preparing TiO₂(110) single crystal surfaces is based on ultra-high vacuum cyclic sputtering with Ar⁺ (0.59 keV, 5-10 min) and annealing at 650-700 °C (30 min). In these processes, the crystals are reduced by introducing oxygen vacancies (This procedure typically leaves a percentage of bridging oxygen vacancies on the surface up to ~5–10%) with new states located in the intrinsic band gap. The concentration of vacancies can be tuned

by appropriately controlling the annealing temperature and the duration of sputtering time.

We also calculated the $\text{TiO}_2(110)$ surface introducing oxygen vacancy, relaxed with an adenine molecule. The present calculation was carried out on the ab initio density functional theory (DFT) level as implemented in the FHI-AIMS code. Result show in Figure 1.

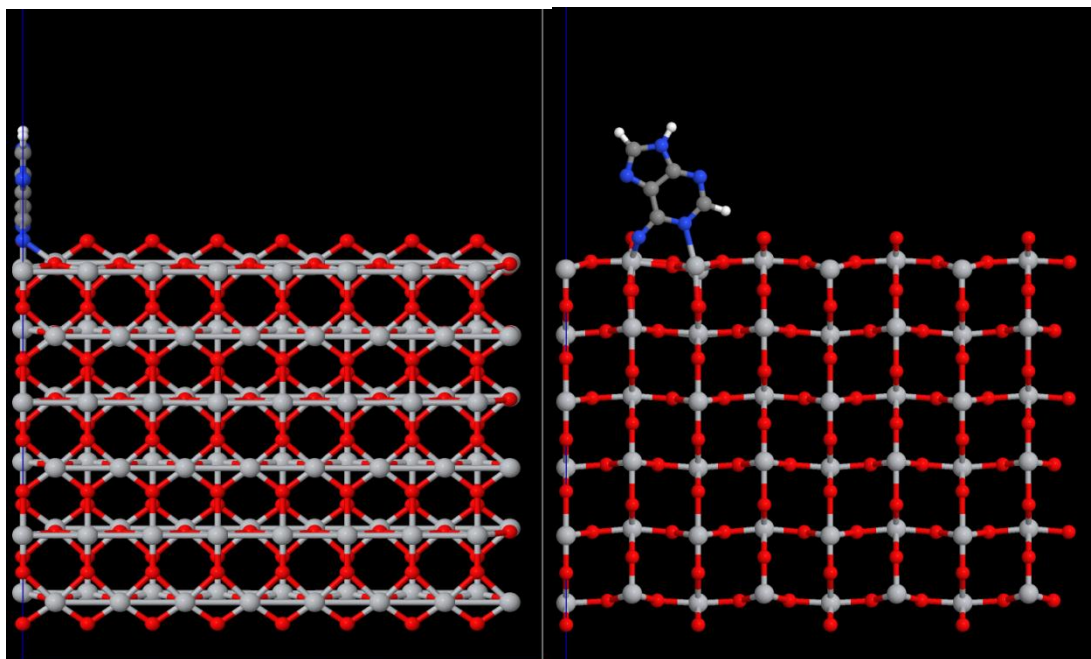


Fig 1. Orientation of adenine molecule on $\text{TiO}_2(110)$ surface, result of theoretical calculation with FHI-AIMS.

Deconvolution the result of calculation we can say if one adenine molecule is placed on $\text{TiO}_2(110)$ surface (with area of approximately $25\text{\AA} \times 25\text{\AA}$, equals to 100 unit cells) with an oxygen vacancy the molecule is oriented with the molecular plane perpendicular to the surface.

Formation of the space charge region in chalcogenide films under electron irradiation

Feher A.¹, Shylenko O.¹, Komanicky V.¹, Bilanych B.V.², Rizak V.M.², **Bilanych V.S.**²

¹Faculty of Science, Safarik University, Kosice, Slovakia,

²Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine

vbilanych@gmail.com

The features of the interaction of the electron beam with As-Se films have been studied. The kinetics of the formation of electron-induced surface relief in the dose range of $9.3 \cdot 10^3 - 9.3 \cdot 10^7 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ is established. The parameters of the interaction of As-Se films with an electron beam are calculated. It is shown that the observed point of inversion of the shape of the electronically induced relief can be caused by the crossover of the surface potential. On the films As-Se realized the process of manufacturing the image element by the method of dry electronic lithography.

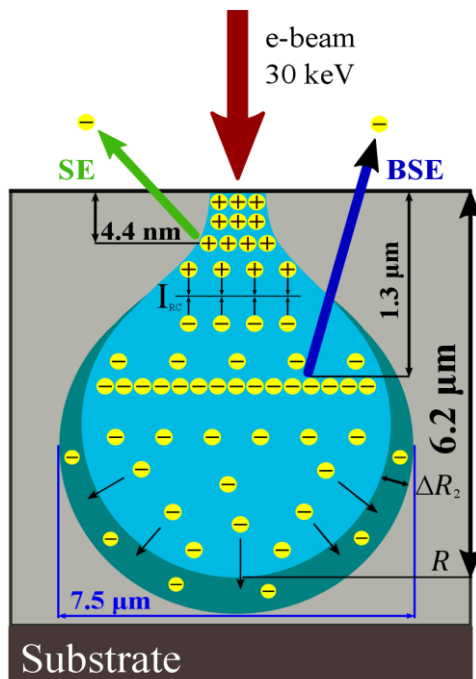


Fig.1. Schematic diagram of space charge region formed during interaction of primary electron beam with As-Se films. (SE—secondary electrons, BSE—backscattered electrons).

For the studies, amorphous As-Se films with a thickness of 4 μm were prepared. These films were obtained by the method of thermal evaporation in a vacuum of a glass of a similar chemical composition. The films were deposited at a rate of 10 nm/s on sapphire substrates.

The films were irradiated with a scanning electron microscope (SEM) Tescan, model VEGA. Accelerating voltage 30 kV, spot size $B = 0.64 \mu\text{m}$, electron beam current $I = 60 \text{ nA}$.

It was found that the kinetics of surface relief formation for As-Se films in the range from $9.3 \cdot 10^2$ to $9.3 \cdot 10^7 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ is characterized by three areas of radiation doses in which a relief of various shapes is formed with a continuous increase in the point dose of irradiation.

- 1). In the range $G < 1.2 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($t < 65 \mu\text{s}$) under the action of the electron beam, cones with a Gaussian profile are formed;
- 2). $1.2 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2} < G < 46.5 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($65 \mu\text{s} < t < 2.5 \text{ ms}$) - the dose range in which the height h_1 of the formed cones of the Gaussian type remains practically unchanged;
- 3). $46.5 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2} < G < 9.3 \cdot 10^4 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($2.5 \text{ ms} < t < 5 \text{ s}$) is the range of doses in which craters of the same type are formed with depth h_2 . Charge model has been used to explain various phenomena during electron beam interaction with studied films and parameters of this model are determined.

The R value of the interaction region for the As-Se film was calculated by the Kanaya and Okayama formula (6.2 – 6.5 μm). The surface charge Q was determined for As-Se films. It is shown that the surface of As-Se films is being negatively charged upon irradiation to some potential. Therefore the primary electrons are decelerated in the created field and their actual energy at the surface decreases from the primary value $E_0 = 30 \text{ keV}$. The residual surface potential equals about -6.5 kV in the region of formation of a small crater in the As-Se films at 5 μm a distance from the center of the previous irradiated region.

Amorphous chalcogenide films in nanophotonics and nanoplasmonics

Rubish V.M.

*Institute for Information Recording, NAS of Ukraine, 4, Zamkovi skhody St., 88000
Uzhgorod, Ukraine*

The properties of amorphous chalcogenide films can easily be modified by illumination with light from their absorption edge and can be restored following by thermal annealing. It opens up new possibilities of their practical applications, such as optical storage drives with high-density recording, fast and durable photosensitive drums for photocopying and photoresists for lithography, the elements of infrared laser equipment, photonic crystals, holograms and elements of integrated optics, electronic switches, etc. Significant attention has been recently paid to the possibility of using amorphous chalcogenides in nanophotonics and nanoplasmonics.

In chalcogenide films of certain compositions there is a photoplastic effect, which is accompanied by a giant mass transfer (mass-transport) of film material in a more or less illuminated area (depending on the chalcogenide films composition and the exposure conditions), which, in its turn, leads to the formation of a surface relief of submicron amplitude. The topographical surface changes which are obtained by using this method are limited by the lateral size due to the light diffraction phenomenon, which does not allow manufacturing of nanosized information elements.

One of the ways to overcome the diffraction barrier can be by use of near field of metallic nanoparticles (NPs) integrated into chalcogenide films – the formation of peculiar plasmon nanostructures. This field appear under illumination of such structure with light of a certain wavelength due to excitation of collective oscillations of free electrons in the NPs (surface plasmon resonance). The spatial distribution of this field can be controlled by appropriate changes in the size and geometry of nanoparticles. Thus, considerably more complex surface relief than by conventional interference lithography can be formed due to the interference of the light field of such plasmons and the change of the wavelength or polarization of the irradiating light.

The present report is devoted to investigation influence of near-field illumination on the formation of surface reliefs in chalcogenide films with integrated noble metal (Ag, Au) nanoparticles under the appropriate excitation of surface plasmon resonance by means of laser radiation.

The processes of photoinduced mass transfer in amorphous films of arsenic, antimony and germanium chalcogenides were investigated. It was established that the efficiency of light-induced lateral mass transfer and their direction depend on composition of chalcogenide films. It is shown that the direction of lateral mass transfer of a film material in the formation of surface reliefs, and, respectively, and the shape of relief, can be modified by the combination of recording beams polarizations and the beam of additional illumination. The rate of formation of a surface relief lattice depends on the chemical composition of the film, the power of

the recording laser, and its amplitude is limited only by the thickness of the output film.

The phenomenon of high temperature photoinduced mass-transfer in chalcogenide films was found, whose speeds are an order of magnitude higher than the values achieved at present, are promising for practical use in nanolithography, information recording systems, nanoplasmonics and nanophotonics.

On the basis of noble metal films, plasmon-active structures were obtained. Nanostructures various morphology (shape and dimensions of metallic nanoparticles, the distance between them and so on) of gold and silver films in the thickness of 2-25 nm were achieved by thermal processing, using atomic force microscope and colloidal lithography. The ordered arrays of noble metallic nanoparticles and arrays of randomly distributed Au(Ag)NPs were integrated into photosensitive amorphous chalcogenide films. The resulting photosensitive nanostructures was shown to be sensitive to band gap laser illumination and simultaneously excite surface plasmon resonance.

The changes of surface topography of “Au(Ag) nanoparticles/chalcogenide films” composites were investigated “in situ and real time”. It is shown that the rate of surface relief formation in such plasmonic structures is much higher (2-3 times) than in nominally pure (without metallic nanoparticles) chalcogenide films. Investigation of the evolution of surface relief in real-time by scanning probe microscopy methods showed that the changes in the topography of chalcogenide film free surface reflects the surface plasmons distribution.

It is shown that near-field illumination leads to nanostructurization of an amorphous film, and the shape of the resulting relief depends on the nanoparticles morphology and the polarization of the illumination light.

So, the topography of the surface of chalcogenide films and “Au(Ag) nanoparticles/chalcogenide film” composites can be changed by changing the chemical composition and thickness of the chalcogenide films, the nanoparticles morphology, the combination of the polarization of the recording beams and the beam of additional illumination, intensity and time of exposure.

Сучасні перспективні технології синтезу матеріалів комбінованими процесами

Жигуц Ю Ю.

*Ужгородський національний університет
88000, Україна, м. Ужгород, вул. Підгірна 46
e-mail: yuzhiguts@gmail.com*

Актуальність теми. Найактуальнішою проблемою сьогодення у техніці є не тільки створення нових матеріалів, але і покращення властивостей традиційних та удосконалення технологій їх виготовлення. Детальне вивчення вказаної проблеми дозволяє стверджувати, що вона може бути успішно вирішена за допомогою використання спеціально синтезованих сплавів, отриманих за допомогою комбінованих процесів, заснованих на горінні екзотермічних порошкових сумішей.

Ці методи дозволяють синтезувати наперед задану структуру із визначеними властивостями сплаву при формуванні вилівки, використовувати синтезований матеріал для екстреного ремонту виробів, відновлення поверхневих шарів деталей, та застосування синтезованого сплаву для економії литва у традиційних технологіях з використанням екзотермічних ливарних додатків.

Розроблені методи відрізняються від традиційних технологій цілою низкою очевидних переваг: відсутність потреби у потужних джерелах електроенергії; можливість застосування простого, дешевого ливарного обладнання; високою продуктивністю процесу (час синтезу сплаву може тривати від 30 секунд до декількох хвилин); можливість використання вторинних відходів виробництва, а саме млива графітових електродів, алюмінієвої або магнієвої стружки, залізної окалини, пус'єр – пилу з фільтрів промислових цехів при виготовленні марганцевих сплавів. Все це викликало нагальну потребу у проведенні вказаних у роботі досліджень.

Ці методи можна успішно застосовуватися і для економії металу на заводах крупносерійного і масового виробництва деталей та інструменту. Створення матеріалів на основі саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС) та комбінованих (металотермія+СВС) процесів, а також дослідження впливу нових технологічних способів отримання металу на мікроструктуру, хімічний склад, механічні властивості виготовлених виливків набули великого практичного значення. Їх використання у вже існуючих методах виготовлення виливків, наприклад у технології отримання сталевих виливків з термітними ливарними додатками, суттєво підвищують ефективність виробництва.

Мета дослідження. Головною метою дослідження було прогнозування структури та фазового складу синтезованих сплавів, встановлення впливу комбінованих технологій на властивості матеріалів та визначення найоптимальніших галузей використання цих сплавів. Крім роботи направлена на дослідження синтезованих матеріалів, а саме термітних чавунів, легованих

конструкційних і нержавіючих сталей, швидкорізальних сталей, твердих сплавів і карбідосталей, кольорових сплавів та ін.

Теоретична частина. Враховуючи необхідність прогнозування структури, фазового складу властивостей синтезованих сплавів, автори розробили принципи формування синтезованих сплавів та методики на основі яких встановлювалися адіабатичні температури горіння екзотермічній шихт та удосконалили методи геометричної термодинаміки для оптимізації і прогнозування наперед заданої структури та фазового складу.

1. Теоретичні основи реакції синтезу. При організації процесу синтезу чорних сплавів використовуються термітні реакції засновані на окисленні алюмінію і відновленні заліза: $Fe_3O_4 + Al \rightarrow Fe + Al_2O_3$, або метало термічні реакції взаємодії оксидів металів з окиснювачем та класичні реакції «безкисневого» горіння – СВС.

Для отримання необхідного складу сталі або чавуна у шихту вводились домішки вуглецю, легуючих елементів (феродомішки) і флюси.

Проведені мікроплавлення виявили закономірності засвоєння термітним металом вуглецю (у вигляді сріблястого графіту) та інших легуючих елементів, що необхідно для отримання потрібного хімічного складу термітної сталі при розрахунку екзотермічних шихт та синтезі сплавів. Деяке зниження засвоюваності вуглецю термітною сталлю від 2 до 4% його вмісту у шихті викликано тим, що із зростанням присадки вуглецю засвоюваність на початку знижується – частина вуглецю у шихті не встигає розчинитися у рідкій сталі і попадає у шлакову фазу. Подальше зростання присадки вуглецю підвищує рідкотекучість сталі і покращує умови для засвоєння карбону з шихти.

Методика визначення фазового складу синтезованих сплавів за допомогою методів геометричної термодинаміки. Проблема встановлення реальних внутрішніх температур горіння екзотермічних сумішей полягає у тому, що адіабатичні температури горіння сягають 2400-3500 К, а при використанні у комбінованих екзотермічних реакціях оксидів хрому – 6300 К, що перевищує яскравісну температуру поверхні Сонця. Для визначення реальної надзвичайно високої температури горіння неможливо використати пірометричні та телевізійні динамічні термометричні методи із-за можливості визначення тільки температури поверхні, що випромінює тепло, неможливо також застосування термометричних контактних методів із-за руйнування термодатчиків та у зв'язку із змінами положення фронту горіння у просторі та динамічними змінами температури у зразку.

Саме тому методи геометричної термодинаміки є найбільш доцільними для встановлення фазового складу сплаву. Потрібно враховувати також, що на даний час вони інтенсивно розвиваються і уточнюються.

Розроблювані авторами методики геометричної термодинаміки дозволяють чітко вказувати фазовий склад сплаву у залежності від хімічного складу компонентів реакції та температури. Отримані авторами дані підтверджуються експериментальними дослідженнями з встановлення фазового складу виконані у роботах [1,2].

Експериментальна частина. Експериментальні дослідження авторів викликані необхідністю підтвердження комплексу теоретичних досліджень. Ця робота здійснювалася для синтезу термітних сталей та чавунів різних класів, легованих сталей та чавунів, інструментальних матеріалів (високовуглецевих, швидкорізальних та високолегованих сталей), литих твердих сплавів та карбідосталей, кольорових сплавів (мідних, алюмінієвих та ін.).

Враховуючи дані дослідження було розроблено і здійснено отримання різних марок вуглецевих сталей в результаті алюмінотермічного відновлення залізної окалини із введенням в терміт додатково вуглецю і феросплавів.

На основі спеціальних сплавів екзотермічних шихт отримано термітні сталі 20ГЛ–35ГЛ, 30ГСЛ, 32ХО6Л–40ХЛ, 20Х5МЛ (із перліто-феритною структурою) і 20Х5ТЛ, 40Х9С2Л (із мартенситною структурою) [2,3].

За результати практичних даних встановлено, що введення більше 20% домішок у термітну суміш призводить до припинення розділення термітного сплаву і шлаку в умовах лабораторних термітних мікроплавлень при масі шихти до 300 г. При масі екзотермічної шихти від 0,5 до 50 кг вміст домішок у ній можна довести до 25...30%.

Дані аналізу механічних властивостей дозволяють зробити висновок, що термітна сталь не поступається за цими параметрами ливарній, а за ударною в'язкістю на 20% краща, що пов'язано із додатковим дорозкисненням і мікролегуванням алюмінієм.

Додавання термітної сталі до звичайної різко зменшує розмір зерна у литому стані. По цій же причині метал у піддодатковій зоні сталевих виливків отриманих із використанням технології термітних ливарних додатків високого температурного градієнту отримується більш дрібнозернистий, ніж при використанні ординарної технології [3].

Високий процентний вміст домішок і феросплавів надмірно "захоплює" екзотермічну реакцію і тоді розрахований склад шихти високолегованої термітної сталі, не дозволяє отримати оптимальну температуру горіння екзотермічної суміші.

У цьому випадку необхідно використовувати інше, відмінне від вищеприведеного, направлення синтезу легованих сталей.

Воно полягає у отриманні заданого хімічного складу сплаву не введенням певної кількості феросплавів, а складанням спеціальної екзотермічної шихти, у склад якої входять оксиди легуючих елементів (наприклад, Cr_2O_3 , CrO_3 , NiO , CuO , V_2O_5 та ін.) і залізна окалина відновлювані алюмінієм у ході алюмінотермічного процесу. Для отримання термітного високолегованого металу даним способом розроблена методика відповідних розрахунків і технологія синтезу. Наприклад, таким чином синтезована сталь 12Х18Н10Т на основі оксидів Fe, Ni, Cr [2,3].

Титан вводився у склад екзотермічної шихти не у вигляді TiO_2 , а у вигляді феротитану (30%-ного), що пов'язано із слабкою відновністю титану з його оксидів алюмінієм. Склад шихти: Cr_2O_3 – 17,2%; Fe_3O_4 – 50%; NiO – 6,6%; Al – 26,2%.

Вуглець і титан при введенні їх у металотермічну шихту переводять реакцію синтезу з класу металотермічних у клас комбінованих, тобто таких, що складаються з фази проведення металотермічної реакції і фази проведення реакції СВС. Хімічний аналіз взірців синтезованого металу показав погану відновність хрому з його оксидів.

При проведенні термітних плавок за запропонованим способом необхідно врахувати "активність" елементів, які складають металотермічну шихту. Говорячи про нерівномірність розподілу елементів у зливках, отриманих алюмінотермічним відновленням оксидів, не можна не вказати на послідовність взаємодії цих оксидів із алюмінієм. У початковий період проходить відновлення таких легковідновних елементів як Fe, Ni та ін., а важковідновні оксиди переходять у шлаковий розплав. Після, термітний метал, що вміщує надлишковий алюміній, проходячи через шар шлаку, відновлює і важковідновні оксиди.

Так, при синтезі сталі 12Х18Н10Т, спочатку проходить відновлення оксидів нікелю і заліза, а після хрому. Цим обумовлено недостатньо високий вміст Cr у отриманій термітній легованій сталі. Для покращення повноти відновлення всіх оксидів, необхідно проводити екзотермічні плавки з більш крупними масами шихти.

Продовжуючи дану роботу були проведені у дослідно-промислових умовах експерименти із використання вищеописаних складів шихт для термітних ливарних додатків виливків з легованих сталей [3].

При проведенні наступних експериментальних мікроплавлень синтезовано чотири типи високолегованих чавунів – ніхардів, аналогів промислових чавунів (типу I, II, III і спеціального). Хімічний склад отриманих сплавів показаний у табл. 1, підтверджує правильність результатів розрахунку шихти [4,5]. При цьому реакція синтезу проводилася як у кокільному типі реактора, так і з графітовим облицюванням для встановлення впливу режиму тепловідводу на механічні властивості ніхардів (табл. 2). Використання графітового тигля приводить до незначного підвищення міцності ніхарду. У цілому ж, умови мікроплавлень встановлюють настільки інтенсивний режим охолодження сплаву, що в принципі, вплив облицювання реактора перестає домінувати.

Таблиця 1. Хімічний склад термітних ніхардів (% за масою)

Синтезований ніхард	Вміст легуючих елементів							
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	S	P
Тип I	3,2–3,5	0,4–0,7	0,3–0,5	4–4,5	2–2,5	–	≤0,05	≤0,05
Тип II	2,7–3,2	0,4–0,7	0,3–0,5	4–4,7	2–2,5	–	≤0,05	≤0,05
Тип III	1–1,5	0,4–0,7	0,3–0,5	4–4,5	1,4–1,6	–	≤0,05	≤0,05
Сплав 3-2-1	3,2–3,5	0,4–0,7	1,2–2,0	3–3,5	1,5–2,0	0,8–1,0	≤0,15	≤0,40

Всі виливки з ніхардів не мали зовнішніх ознак усадкової раковини, розрізка виливок і макроаналіз підтвердили ці результати. Ліквіації хімічного складу за об'ємом виливків не виявлено.

Таблиця 2. Механічні властивості термітних ніхардів

Тип чавунів	Спосіб литва	σ_B	<i>НВ</i>	σ_u
		<i>МПа</i>		
I	В кокіль	270–320	570–640	470–890
	В графітовий тигель	280–320	600–670	490–710
II	В кокіль	380–450	590–630	560–770
III	В графітовий тигель	–	370–410	–
Сплав 3-2-1	В графітовий тигель	–	490–560	–

Синтезовані термітні зносостійкі чавуни – ніхарди, відносяться до хромонікелевих мартенситних чавунів. Імовірність графітизації виливків з ніхарду при синтезі сплаву алюмінотермічним шляхом значно зменшується у зв'язку із значним градієнтом температур і високими швидкостями тепловідводу.

Мікроструктурний аналіз показав, що в термітних чавунах зміст цементиту складає не менше 50%, що дає мікротвердість від 1000 до 1050 HV.

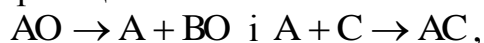
Добре відомо, що зносостійкість чавунів при абразивному зношуванні залежить від мікротвердості, форми, розташування і кількості структурних складових. Основними фазами в структурі ніхардів (як показав рентгеноспектральний аналіз), що найінтенсивніше впливають на зносостійкість, є цементит і більш зносостійкі карбіди Cr, Mo й ін.

Методами рентгеноструктурного аналізу в структурі цих чавунів виявлено, крім карбідів Fe_3C і $(Fe,Cr)_3C$, карбіди $(Fe,Cr)_7C_3$ й ін., що забезпечує мікротвердість – 15 ГПа. Мікротвердість карбідів $(Fe,Cr)_3C$ по HV 10,0-10,5 ГПа, $(Fe,Cr)_7C_3$ і $(Fe,Cr)_{23}C_6$ – 14,5–17,5 ГПа.

Необхідно відзначити, також і те, що механічні властивості термітного ніхарду вище, ніж відповідні властивості хромонікелевого промислового чавуна, у зв'язку із додатковим мікролегуванням алюмінієм, що обов'язково входить до складу шихти. Разом із тим у легованих термітних чавунах при збільшенні вмісту марганцю [4,5], незважаючи на високі температури синтезу, спостерігається погіршення рідкотекучості при збереженні усадки в межах 1,6–2,2 %. Для поліпшення ливарних властивостей і якості виливків з термітного ніхарду металотермічний реактор нагрівали до 150–200 °С.

Синтезовані чавуни погано обробляються різанням [5]. Ніхарди схильні навіть при обробці шліфуванням до утворення мікротріщин. Це приводить до необхідності використання для виливків низькотемпературного відпуску з витримкою 4–6 год. або нормалізації і наступного відпуску.

У продовження даної роботи вдалося успішно провести поєднання металотермічних та СВС-процесів для отримання вольфрамокобальтових твердих сплавів за схемою реакцій:



де А, В, С – елементи синтезу; О – окислювач (кисень та ін.); АС – продукти реакції (карбіди, силіциди та ін.); ВО – шлак.

Розроблена на базі вказаної схеми технологія дозволила виготовити "нетрадиційним" способом крім литих твердих сплавів (типу ВК3, ВК4, ВК6, ВК8, ВК15 [6–8], мікроструктуру одного з них показано на рис. 1, а), швидкорізальні сталі (P9, P6M5, P12) та ін.

Вперше синтезовано і так звані "карбідосталі" – матеріал, аналог твердого вольфрамокобальтового сплаву у структурі якого м'який і пластичний кобальт замінено на швидкорізальну сталь, мікроструктура одного з типів карбідосталі показана на рис. 1, б [7].

Дослідження мікроструктури та механічних властивостей отриманих сплавів дозволяють навести наступні результати, наприклад, для сталі P18: бал зерна 10, твердість HRC65, $\sigma_B=2600$ МПа, теплостійкість 640 °С.

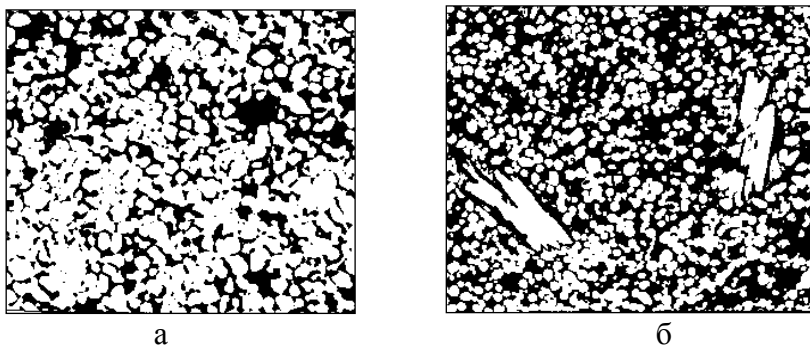


Рис. 1. Мікроструктура: а) твердого сплаву ВК4л, б) карбідосталі В(P18)15л з зв'язкою у вигляді швидкорізальної сталі P18 – 15% і карбідів вольфраму W_2C (дрібні глобулярної форми світлі включення) та WC (крупні гранчасті) – 85%, x250

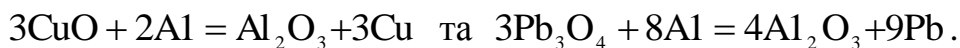
Доказом універсальності "комбінованих" технологій стало вирішення виробничої проблеми – синтезу високоперегрітих мідних сплавів бронз БрАЖ 10-4 та БрОЦС 5-5-5 в технології термітних ливарних додатків високого температурного градієнту [8,9].

Розрахований склад металотермічної шихти для мідних сплавів враховує коефіцієнти активності окремих компонентів реакції, що дозволило встановити адіабатичну температуру горіння суміші і провести корекцію хімічного складу шихти за рахунок введення млива стружки бронзи відповідного складу.

Для отриманих металотермією і комбінованими способами взірців, досліджувались мікроструктура, бал зерна, механічні властивості (твердість, міцність та пористість).

Теоретично розраховано, а у наступному апробовано у лабораторних та дослідно-промислових умовах два склади екзотермічних шихт для мідних сплавів.

Цей склад екзотермічної суміші відноситься до композицій, горіння яких генерує рідкий розплав, а той, у свою чергу, перемішуючись із сплавом у порожнині додатку передає йому велику кількість теплоти. При цьому утворений рідкий термітний сплав повинен бути аналогічним за хімічним складом сплаву залитому у форму. Екзотермічна шихта складається із таких компонентів: алюмінію, цинку, олова, оксиду міді (CuO) та свинцевого сурику (Pb_3O_4). Реакція взаємодії записується формулами:



У дослідно-промислових умовах була апробована технологія екзотермічних додатків з високим температурним градієнтом для бронзових виливків. Два типи екзотермічних сумішей для ливарних додатків випробувані на виливковій „корпус крана” Р6.010401-Б масою 2,55 кг з БрОЦС 5-5-5 ГОСТ 613-79 та „корпус” масою 3,75 кг з бронзи Бр АЖ 10-4.

Екзотермічна суміш вставлялась у порожнину додатку у вигляді металотермічного стержня. Маса додатку вилівка 0,4 кг і 0,7 кг відповідно.

При використанні даного типу суміші в результаті високої температури її горіння проходить розігрів сусідніх до екзотермічної шихти шарів бронзи і заповнення перегрітим рідким розплавом усадкової раковини. Небезпеку надлишкового перегріву сплаву зони під додатком вилівка та зміну його фізико-механічних властивостей вдалося запобігти завдяки пізнішому спрацюванню металотермічного заряду (приблизно через 1–1,5 хвилини після закінчення заливки сплаву у форму), що визначило розігрів верхньої частини додатку вилівка після початку кристалізаційних процесів у зоні під ним. Склад цієї металотермічної шихти для бронзи БрОЦС 5-5-5 ГОСТ 813-79 визначався з термохімічного розрахунку: Sn – 4,19% (гранульований), а також Al – 16,52%; CuO – 70,54% (порошковий). Адіабатична температура горіння екзотермічної суміші складала 3300 К.

В результаті металотермічної реакції – відновлення свинцю, міді та окислення алюмінію, виділяється значна кількість тепла, яка дозволяє отримати бронзовий сплав із значним перегрівом. Для зменшення температури горіння шихти у її склад вводили додаткову стружку бронзи БрОЦС 5-5-5 у кількості 100% (від маси), що "штучно" збільшує вихід сплаву з шихти.

Таким чином, вдалося запобігти надлишкового випалу дорогих компонентів екзотермічної шихти бронзового сплаву і знизити масу бронзового сплаву, що іде на ливарний додаток (на 60%).

Технологія виготовлення металотермічних стержнів полягала у додаванні до шихти 4,5% пудвербакеліту, 0,2% сульфанола та 5,5% води з наступною сушкою при температурі 150...200°C.

Іншим перспективним напрямом використання розроблених екзотермічних складів шихти, у основу яких покладено принцип одночасного відновлення декількох сполук, є розробка технології термітної плавки [9,10].

Ця технологія дає можливість виготовляти у важкодоступних районах, неспеціалізованих сільськогосподарських цехах та навіть польових умовах, виливки з мідних сплавів при відсутності "звичайного плавильного" обладнання та джерел електроенергії.

У результаті горіння спеціальної металотермічної шихти в реакторі утворюється рідкий високоперегрітий мідний сплав, який у наступному після вловлювання шлаку, зливається у форму вилівка.

Наступним кроком у цьому напрямі було синтез високоміцних чавунів на основі класичної термітної реакції. Додатковими інгредієнтами металотермічної шихти були вуглець, оксиди нікелю, хрому, молібдену та

надлишковий порошкоподібний алюміній (крім залізної окалини та основного алюмінію) [11,12].

Ще одним напрямом використання СВС синтезу є твердосплавне наплавлення матеріалів на сталеві або чавунні поверхні. Особливо перспективними з цієї точки зору виглядають технології, що поєднують у собі лазерне поверхневе зміцнення із наплавленням за допомогою СВС. Приклад такого використання комплексних технологій наведений нижче [13,14].

Замість світлопоглинаючої фарби було використано суміш порошків Ti (68%), вуглецю у виді сажі (18%) і Fe (14% за масою), яку наносили на поверхню сталі марок Сталь 10 і Сталь 20 з наступним підсушуванням на повітрі, утворюючи шар товщиною 80, 200 або 500 мкм.

Термохімічні розрахунки показали, що у такій суміші практично весь Ti взаємодіє за рахунок безкисневого горіння з вуглецем, утворюючи карбід TiC. Надлишок вуглецю і дуже невелика кількість титану легують залізо, утворюючи рідку сталь евтектоїдного складу, яка в умовах швидкого охолодження перетворюється у тростит в шарах товщиною 80 мкм.

Ці шари підпалювались променем CO₂- або аргонового лазера безперервної дії з поздовжньою накачкою типу "Кардамон" потужністю 850 Вт при щільності потужності 15–20 Вт·м⁻² (при діаметрі "плями" 0,3–2,0 мм). Швидкість сканування змінювалася у межах 10–20 мм·с⁻¹. У цілій низці досліджень для додаткового захисту наплавленої поверхні від окислення використовували фокусуючи насадку з можливістю додаткового обдування поверхні інертними та малоактивними газами (Ar, CO₂, N₂ та ін.). Після проведення експерименту вимірювали макро- і мікротвердість у легованому шарі, зоні термічного впливу і основному металі. На рис. 2 показана типова мікроструктура металу зміцненого шару, отриманого при щільності потужності 17 Вт·м⁻², діаметрі "плями" – 0,4 мм, швидкості сканування 12 мм·с⁻¹ та витратах аргону (для захисту Ti від окислення повітрям) – 0,5 л·с⁻¹. Товщина легованого шару ~500 мкм. Цей шар складається з ~50 % частинок TiC і ~50% (по об'єму) металічної зв'язки – інструментальної вуглецевої сталі типу У8. Двома вертикальними стрілками показано (рис. 2), що дві частинки TiC під час свого синтезу "пропалили" сталь і глибоко вкоренилися у зв'язку з високим локальним виділенням тепла.

Видно також, що в зоні інтенсивного теплового впливу мікроструктура сталі набула дуже дрібної стовпчастої будови з невеликим нахилом тонких дендритів (які майже не мають гілок) у сторону, протилежну напрямку сканування променем лазера. Нахиленою світлою стрілкою (зверху) показано направлення, вздовж якого вимірювалась мікротвердість алмазною пірамідою.

Як показали проведені дослідження, мікротвердість карбідів TiC майже у десятки разів вища твердості сталі.

Таким чином, у даній роботі вдалося організувати СВС-процес у порівняно тонкому шарі за рахунок використання технології ЛПЗ одночасно для вирішення двох завдань: для нагрівання, оплавлення і навуглецьовування заліза; для оплавлення частинок Ti і його "горіння" у вуглеці із утворенням карбідів TiC.

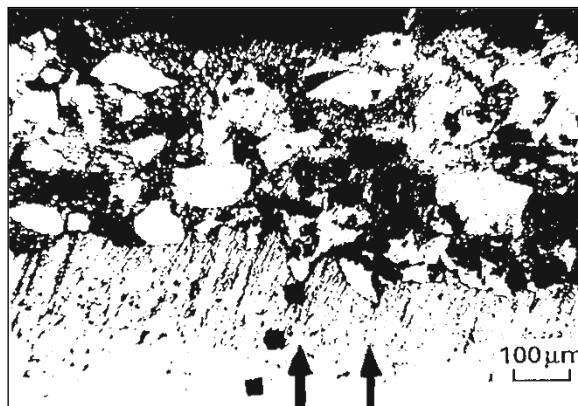


Рис. 2. Мікроструктура зміцненого шару з напівоплавленими частинками TiC після комбінованого її зміцнення ЛПЗ і СВС. Травлення виконувалось ніталем

Адіабатична температура безкисневого горіння еквіатомної суміші Ti-C дорівнює 3200 К. Фактична температура горіння вибраної суміші 68%Ti +18%C+14%Fe (% у масових частках) перевищує 1850 К, що забезпечує утворення на поверхні сталі твердо-рідкого шлікера розплав–TiC з великим інтервалом ліквідус-солідус. Утворення шлікера замість однофазного розплаву позитивно впливає на якість поверхні зміцненого шару після його повного твердіння і охолодження, а також на утримування цього шару навіть на нахилених площинах.

Важливо відмітити, що при вказаному безкисневому горінні ніяких неметалічних фаз і їх включень не утворюється. Зварювання зміцненого шару з основним металом автоматично отримується "металургійно", виключаючи необхідність пайки або інших способів з'єднання одного сплаву (наприклад, інструментального) з іншими (наприклад з основою різця).

Короткий огляд технологій синтезу матеріалів та їх застосування дає можливість судити про найближчі майбутні перспективи застосування СВС і комбінованих процесів. Незважаючи на підвищену ціну компонентів шихти розглянуті технології мають неабиякі переваги: відсутність складного дорогого обладнання (плавильних печей, потужних джерел електроенергії), повна автономність технологічного процесу (цю технологію можна використовувати на рухомих ремонтних платформах, у пересувних майстернях і навіть польових умовах), висока продуктивність та швидкодія (час синтезу сплаву складає декілька хвилин). Все це свідчить про можливість їх широкого застосування в найрізноманітніших умовах.

Висновки. Представлені результати проведених теоретичних і експериментальних робіт стосуються синтезу матеріалів комбінованими технологіями заснованими на металотермії і СВС. На основі розроблених методик розрахунку встановлено склади шихт та синтезовано різних типів сплавів. Виявлено особливості проведення металотермічних плавлення, досліджено механічні властивості і структура отриманих сплавів, встановлено коефіцієнти засвоюваності легуючих елементів у металотермічних і комбінованих процесах. Розроблено технологію термітного зварювання і наплавлення на деталь високотвердих поверхонь, а суміщення ЛПЗ і СВС у

одній операції дозволяє розв'язати цілий комплекс технічних проблем по отриманню матеріалів типу карбідосталі і твердих сплавів на поверхні металу.

Перспективи подальшого використання комбінованих технологій синтезу та синтезованих литих сплавів. Теоретичні, експериментальні та дослідно-промислові роботи виконані авторами дозволяють вирішити цілу низку проблем, пов'язаних із створенням матеріалів певного функціонального призначення та новітніх технологій їх синтезу у нетрадиційних умовах. Це дозволить усунути ряд найбільших технічних проблем, що стримують розвиток і використання комбінованих процесів у практику промислового виробництва. У найближчій перспективі необхідно:

1. Необхідно розробити типові технологічні процеси засновані на комбінованих процесах синтезу матеріалів.

2. Розширити практику застосування розроблених технологій для ливарних і зварювальних виробництв та ін.

3. Розробити типові обладнання для синтезу вказаних матеріалів.

4. Розробити методику застосування синтезованих сплавів для ліквідації екстремальних аварійних ситуацій за рахунок ремонту на рухомих залізничних платформах; на морських плавальних об'єктах як на поверхні, так і під поверхнею води; для космічних апаратів, що зазнали мікроруйнацій під час польоту; при необхідності виконання ремонтних робіт на бурових установках та в умовах територій за полярним кругом або й інших віддалених від енергопостачання територіях.

5. Розширення спектру синтезованих сплавів та встановлення їх структури і фазового складу для оптимального використання.

6. Підвищення ефективності використання лазерного поверхневого зміцнення та комбінованих процесів синтезу сплавів.

7. Встановлення найдоцільніших галузей використання синтезованих матеріалів.

1. Новые методы получения высокотемпературных материалов основанные на горении / А.Г.Мержанов, И.П. Боровинская, В.И. Юхвид и др. // Научные основы материаловедения. – М.: Наука. – 1981. – С. 193–206.
2. Жуков А.А., Новохацкий В.А., Жигуц Ю.Ю. Получение литых инструментальных сталей в результате горения термитных смесей//Литейное производство, – 1990. – № 7. – С. 6–7.
3. Жигуц Ю.Ю. Ресорно-пружинні термітні сталі // Машинознавство. Львів. – 2002. – №10. – С. 50–52.
4. Скиба Ю.Ю., Жигуц Ю.Ю. Технологія синтезу термітних високоміцних чавунів // Вісник СумДУ. – Суми. – 2002. – №2. – С. 98–102.
5. Жигуц Ю.Ю. Сірі і білі спеціальні термітні чавуни // Вісник НУ “Львівська політехніка”/Оптимізація виробничих процесів і технічний контроль у машинобудуванні та приладобудуванні. Львів. Вид-во НУ “Львівська політехніка”. – 2003. – № 480. – С. 148–153.
6. Жигуц Ю.Ю. Синтез литых твердых сплавов//Литейное производство, М.: – 1991. – № 11. – С. 5–6.

7. Жигуц Ю.Ю. Структура і властивості синтезованих твердих сплавів// Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів, –2003. – №1. – С. 109–110.
8. Жигуц Ю.Ю., Похмурський В.І. Одержання твердих сплавів із застосуванням металотермії та саморозповсюджувального високотемпературного синтезу // Матеріалознавство і мех. матеріалів. Праці наук. тов. ім. Шевченко. – Т.9. – 2003. – С. 131–137.
9. Zhigyts Yu. Yu. Thermit smelting of copper alloys // Acta Metallurgica Slovaca. Special issue. –1999., – № 2. – P. 418–421.
10. Жигуц Ю.Ю., Скиба Ю.Ю. Патент №20031212779. Екзотермічна суміш для металотермічних ливарних додатків бронзових виливків. Бюл. №9, – 2004.
11. Жигуц Ю.Ю. Патент №2001106813. Екзотермічна суміш для живлення виливків з високолегованих сталей//Бюл. №9, 2002.
12. Жигуц Ю.Ю. Патент №2001129089. Металотермічний реактор// Бюл. №1. – 2003.
13. Жигуц Ю.Ю., Скиба Ю.Ю. Патент №2001106677. Екзотермічна суміш для термітних ливарних додатків // Бюл. №11. –2002.
14. Жуков А.А., Жигуц Ю.Ю., Шилина Е.П., Мажумдар Дж. Датта. Обработка материалов ЛПЗ и СВС // Изв. ВУЗов. Черная металлургия, –М.:, –1998. – №5. – С. 60–63.

Nature of ferroelectricity and pressure induced semiconductor to metal transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ type crystals

Haborets V.¹, Rushchanskii K.², Medulych M.¹, Glazyrin K.³, Vysochanskii Yu.¹

¹*Institute for Solid State Physics and Chemistry, Uzhgorod National University, 54 Voloshyn St., 88000 Uzhgorod, Ukraine*

²*Peter Grünberg Institut, Quanten-Theorie der Materialien, Forschungszentrum Jülich GmbH and JARA, 52425 Jülich, Germany*

³*Photon Science, Deutsches Elektronen-Synchrotron, Notkestrasse 85, D-22603 Hamburg, Germany*

The $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ semiconductor at normal pressure undergoes second order phase transition between paraelectric ($P2_1/c$) and ferroelectric (Pc) phases. As pressure is raising above 0.6 GPa this transition becomes first order and above 1.5 GPa the paraelectric phase is stable in ground state [1,2]. At further compression, above 38 GPa, the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ compound undergoes semiconductor - metal transition. For $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ semiconductor with more covalent P-Se bonding the semiconductor - metal transition occurs at lower pressure, above 20 GPa, whereas in the case of $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ the metallic state can be reached above 50 GPa [3]. In these compounds pressure induced semiconductor - metal transitions are caused by the structural transformation to the new phase, as follows from drastically changed phonon spectra observed in the Raman scattering [3].

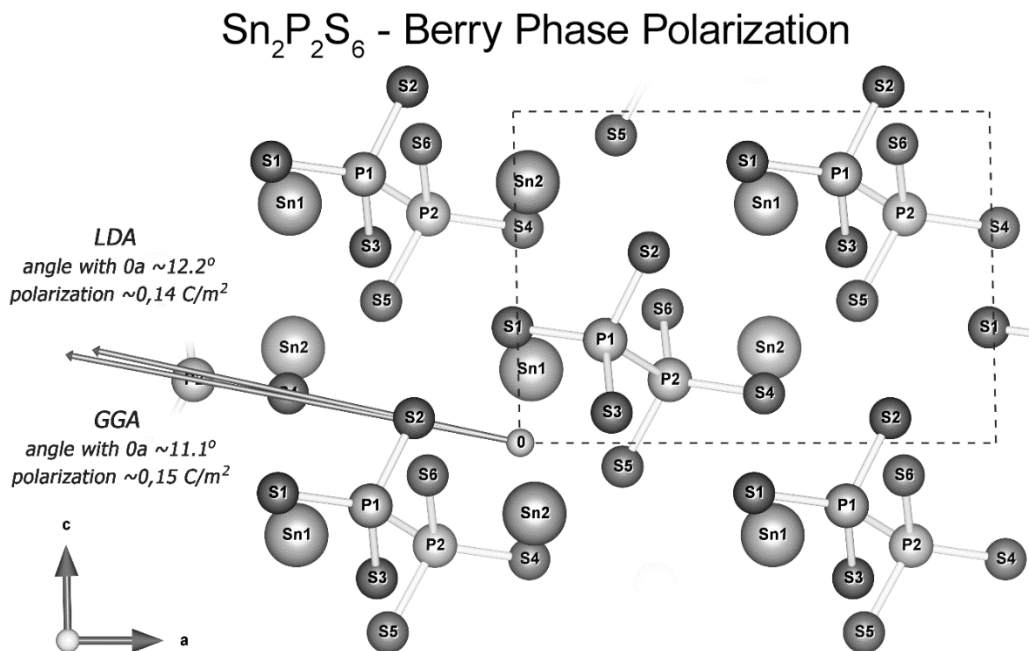


Fig. 1. Orientation of calculated spontaneous polarization vector in monoclinic symmetry plane of the ferroelectric phase.

The electron band structure and phonon spectra of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal have been theoretically investigated within GGA approximation of Density Functional Theory

(DFT) and were compared with the available experimental data. For better accuracy of determination of the band-gap values the bunch of more fitted for the task meta-GGA functionals were used. Determined by Berry phases method orientation of the spontaneous polarization vector (Fig. 1) at normal pressure agrees with experimentally observed one and it is close to $16 \mu\text{C cm}^{-2}$ in the ferroelectric phase of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. The most significant contribution to the accuracy of calculated value of spontaneous polarization is being contributed by taking into the account the semi-core electrons in the pseudopotentials of phosphorus, while for tin and sulfur their influence is minimal. That fact can reveal the very important role of deeper than valence electrons in the nature of P - P bonds in paraelectric and ferroelectric phases of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. The calculated pressure dependence of lattice parameters, ionic and electronic contributions into spontaneous polarization, clearly demonstrates the tricritical point presence near 0.6 GPa in accordance with the experimental data [1,2].

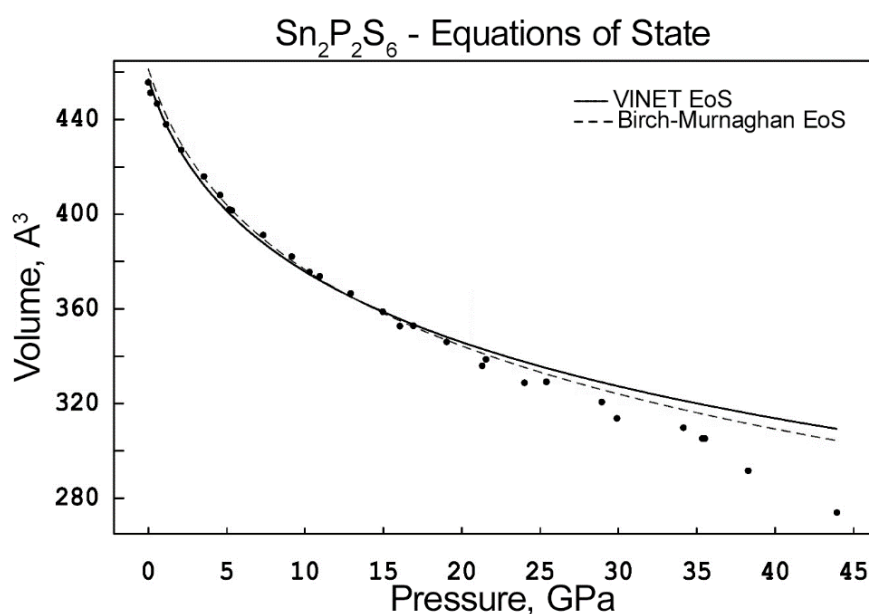


Fig. 2. Pressure dependence of monoclinic elementary unit cell volume.

To investigate pressure-induced changes in crystal structure of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ at the transition from semiconducting to metallic phase we performed high pressure x-ray diffraction experiments on the PETRA III P02.2 beamline at DESY, Hamburg. Monocrystalline samples were loaded into diamond anvil cell. Pressure was varied in the range from ambient to 55 GPa. We found significant changes in the diffraction pattern at the metal - insulator transition near 37.8 GPa. Detailed analysis of the diffraction patterns revealed conservation of monoclinic symmetry $P2_1/c$ in the entire pressure interval of the paraelectric semiconducting phase. The pressure dependence of the unit cell volume was fitted with the Birch – Murnagham and VINET equations of states in the range of pressures from ambient to 20 GPa. First equation of states better satisfies the experimental points of $V(P)$ dependence (Fig. 2). However, at higher pressures we observe deviation of experimental data from the extrapolated curves of the equation of states. This points on the increase of the non-linear effects related to electronic subsystem when the band gap is narrowed and on possible

structural transformations due to rearrangements in the chemical bonds. In the same range of pressures, we observed evidence of weak structural twinning and suggest the nucleation of the new metallic phase as the precursors to the bulk first order structural transition around 37.8 GPa. We also found a coexistence of the metallic and semiconducting phases at pressures above 37.8 GPa.

While the crystal structure can be reliably solved at all pressures below 37.8 GPa, at higher pressures the quality of reflections of the measured diffraction patterns decreases. This leads to uncertainty in the determination of the structure in the metallic phase. However, as the most probable candidates the dense packed orthorhombic phase with six coordinated phosphorous atoms (Fig. 3) might be considered. All structure solutions obtained from XRD experiments have P atoms on the empty octahedral sites, no matter of the symmetry, either as P - Sn₂S₄ or as P - S₆ octahedrons.

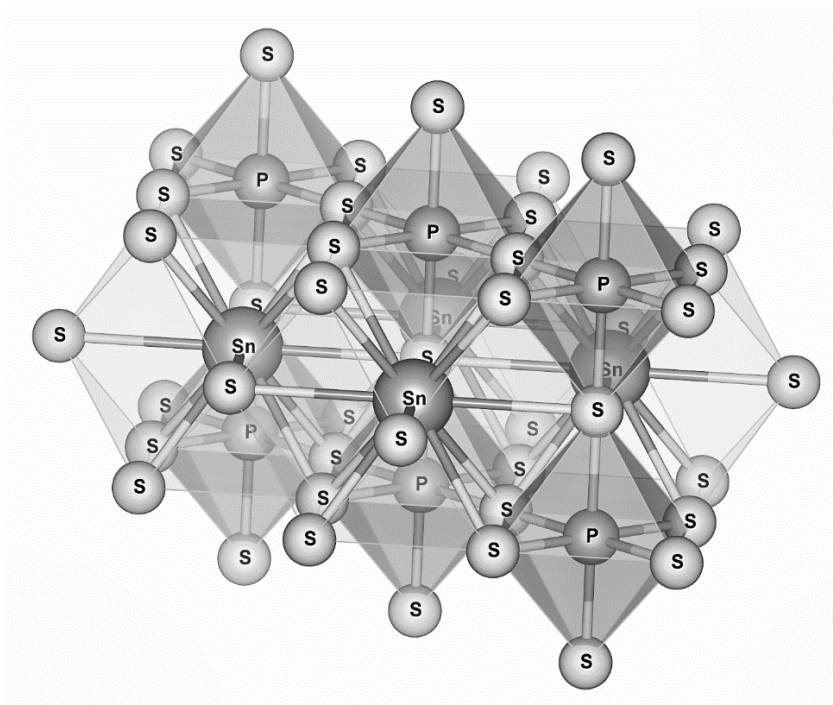


Fig. 3. High pressure metallic phase structure of Sn₂P₂S₆ compound with six coordinated phosphorous atoms (P - S₆).

The structural optimizations within DFT calculations and with *ab initio* Molecular Dynamics (MD) methods also predict lower enthalpy for low-volume orthorhombic structure above 37.8 GPa for which the atoms of phosphorus are coordinated by six sulphur atoms. In both methods of calculations the periodic boundary conditions were applied to minimize computational expenses. For geometry optimization within DFT the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) algorithm with variable cell was used. *Ab initio* MD simulations were carried with pressure driving from 0 to 200 GPa at different temperatures up to the 1100 K. The variable unit cell was described as a (Constant temperature, constant pressure) NVT ensemble in Nosé thermostat and Parrinello barostat, and for wavefunction extrapolation

method the alternating first and second order scheme was used. For both DFT and *ab initio* MD calculations the norm conserving pseudopotentials with GGA-PBE-for-Solids functional were used. By doing so we were able to use optimized unit cell geometries in calculations of phonon dispersions and densities of state using Linear response method, or density functional perturbation theory (DFPT). We were testing different transitional unit cell geometries obtained using both *ab initio* MD and DFT on stability of their phonon properties. Thus, with the help of phonon properties investigation we were able to filter out mechanically unstable candidates on phase transition.

Acknowledgment. *The research leading to this result has been supported by the project CALIPSOplus under the Grant Agreement 730872 from the EU Framework Programme for Research and Innovation HORIZON 2020.*

1. P. Ondrejko, M. Kempa, Y. Vysochanskii, P. Saint-Gregoire, P. Bourges, K. Rushchanskii, J. Hlinka. Phys. Rev. B, 2012, 86, 224106-1 - 224106-8.
2. P. Ondrejko, M. Guennou, M. Kempa, Y. Vysochanskii, G. Garbarino, J. Hlinka. J. Phys.: Condens. Matter, 2013, 25, 115901 – 115905.
3. S.V. Ovsyannikov, N.V. Morozova, I.V. Korobeinikov, V. Haborets, R. Yevych, Yu. Vysochanskii, V.V. Shchennikov. Dalton Trans., 2017, 46, 4245-4258.

**УСНІ ДОПОВІДІ
ORAL
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

Влияние спекающей добавки MgO на структурные и оптические свойства прозрачной керамики иттрий-алюминиевого граната (Y₃A₅O₁₂)

Балабанов А.Е.¹, Ворона И.О.¹, Добротворская М.В.¹, Кравченко Л.Ю.¹, Матейченко П.В.¹, Пархоменко С.В.¹, Явецкий Р.П.¹, Matolinová I.²

¹Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, Украина,

²Charles University, Prague, Czech Republic

Керамика иттрий-алюминиевого граната (YAG) является не только перспективным материалом для квантовой электроники и лазерной техники [1,2], но и привлекательным модельным объектом современной физики твердого тела для изучения процессов уплотнения и эволюции микроструктуры многокомпонентных поликристаллических систем при спекании. Двухвалентный ион Mg²⁺, инкорпорированный в структуру YAG, может выступать как спекающей добавкой [3], так и компенсатором заряда для преобразования валентного состояния некоторых легирующих ионов, например, хрома [4], что делает его перспективной функциональной добавкой для керамики YAG. В данной работе исследовано влияние спекающей добавки MgO на процессы консолидации, микроструктуру и оптические свойства прозрачной керамики YAG.

Установлено, что примесь MgO увеличивает диффузионную активность межзеренных границ, способствуя уплотнению керамики. Получены зависимости размеров кристаллических зерен от концентрации MgO. Показано, что добавка MgO способствует росту зерен при спекании: средний размер зерна возрастает с 14 до 20 мкм с увеличением количества MgO от 0.03 до 0.15 мас.%. Распределение зерен по размерам становится шире, и керамика с концентрацией MgO 0.15 мас.% содержит значительное количество остаточных пор и вторичных фаз вдоль границы зерна и внутри его объема (Рис.1).

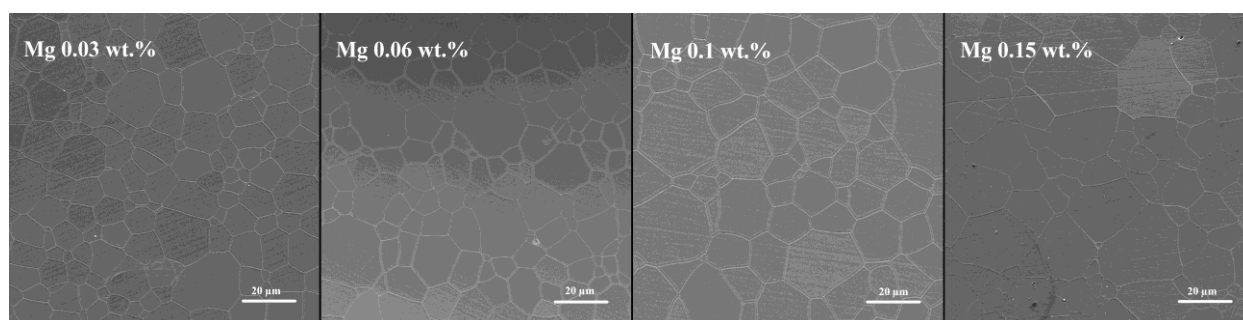


Рис.1.СЭМ-снимки микроструктуры керамики YAG с добавкой 0.03-0.15 мас.% MgO.

По данным рентгеноструктурного анализа все полученные керамики являются однофазными и имеют структуру граната. Оптическое качество полученных керамик сильно зависело от их микроструктуры. Керамика YAG

(0.03 и 0.06 мас.% MgO) с небольшим количеством пор и включений вторичной фазы имеет прозрачность, близкую к теоретическому пределу пропускания, определяемому отражением Френеля – около 80%, в отличие от керамики (0.1 и 0.15 мас.% MgO) которая демонстрирует прозрачность 75% и 47% соответственно.

1. Lupei, V. Ceramic laser materials and the prospect for high power lasers, *Opt. Mater.* 31(5) (2009), 701-706.
2. Ikesue, A. Polycrystalline Nd:YAG ceramics lasers. *Opt. Mater.* 19(1), (2002), 183-187.
3. Z. Lu, T. Lu, N. Wei, W. Zhang, B. Ma, J. Qi, Y. Guan, X. Chen, H. Wu, Y. Zhao, Effect of air annealing on the color center in Yb: Y₃Al₅O₁₂ transparent ceramics with MgO as sintering additive, *Opt. Mater.* 47 (2015), 292–296.
4. T. Zhou, L. Zhang, Z. Li, S. Wei, J. Wu, L. Wang, H. Yang, Z. Fu, H. Chen, D. Tang, C. Wong, Q. Zhang, Toward vacuum sintering of YAG transparent ceramic using divalent dopant as sintering aids: investigation of microstructural evolution and optical property, *Ceram. Int.* 43 (2017), 3140-3146.

Особливості електричних, термоелектричних і магнітних властивостей ФМНК $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та Co/SiO_2 , отриманих під дією зовнішнього магнітного поля

Байбара О.Є., Радченко М.В., Бугайова М.Е., Петросян Л.І.,
Стельмах Я.А.¹, Крушинська Л.А.¹

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича, Національна академія наук України, вул. Кржижановського 3, Київ, Україна. e-mail: baibaraoleksii@gmail.com

¹*Інститут електрозварювання ім. Е.О.Патона, Національна академія наук України, вул. Антоновича, 68, Київ, Україна.*

Серед магнітних матеріалів особливе місце займають феромагнітні нанокompозити (ФМНК), що представляють собою магнітні наночастинки (НЧ), розподілені в діелектричній матриці.

Отримання ФМНК під дією зовнішнього технологічного магнітного поля може надати змогу впливати на форму НЧ у процесі формування. Анізотропні за формою (несферичні) НЧ можуть бути корисними для магнітного запису. Матеріал, який містить витягнуті або плоскі частинки, легше піддається магнітному текстуруванню, тобто впорядкуванню напрямків магнітних вісей частинок.

Феромагнітні нанокompозити з феромагнітними наночастинками Co в діелектричних матрицях Al_2O_3 і SiO_2 вирощені методом двухтігельного електронно-променевого розпилення у вигляді тонких плівок товщиною від 0,8 до 3 мкм на полікорових підкладках. Для ФМНК $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ був проведений експеримент по осадженню плівок під дією зовнішнього технологічного магнітного поля $H_{\text{tech}} = 700 \text{ E}$, яке прикладали паралельно і перпендикулярно до орієнтації площини зразка (площини легкого намагнічування). Електричні, магнітні та термоелектричні властивості досліджені в області температур $5 \div 290 \text{ K}$ і в магнітних полях до 5 kE .

Скануюча електронна мікроскопія показала, що для ФМНК $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ спостерігаються НЧ Co з розмірами 10-20 нм, а в ФМНК Co/SiO_2 НЧ Co - з розмірами 7-13 нм. З ростом концентрації Co розміри НЧ зростають.

Досліджені температурні залежності питомого опору ФМНК з різними матрицями (рис.1). В координатах $\ln(\rho/\rho_{77}) \propto (1/T)^{1/4}$ в діапазоні температур 95 - 290 K для обох матриць питомий опір лінійний і пояснюється стрибковим механізмом перенесення електронів зі змінною довжиною стрибка по локалізованим станам (мотівський механізм). Для зразків ФМНК $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, вирощених в магнітному полі, спостерігалось зменшення порогу перколяції до 27 ат.% Co (без дії магнітного поля при вирощуванні - 43 ат.%), що пов'язано зі зниженням тунельних бар'єрів між наночастинками Co .

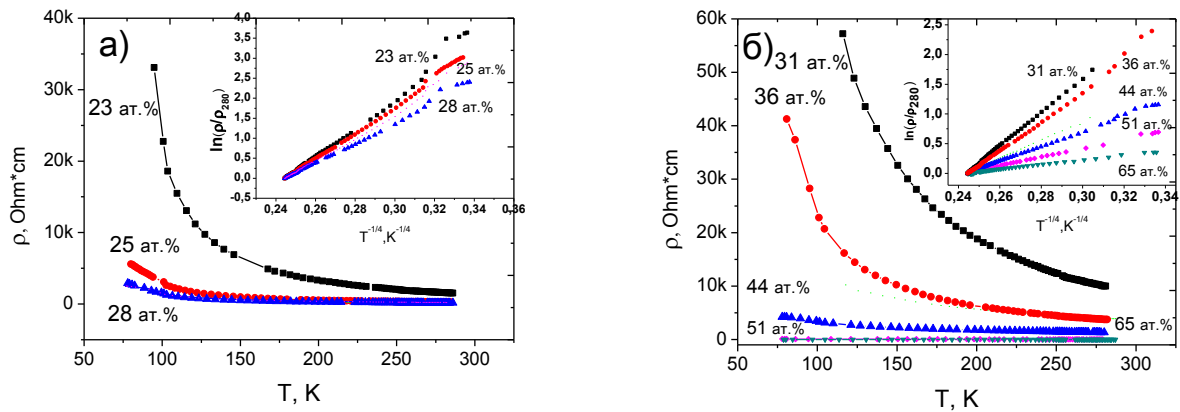


Рис.1. Температурні залежності питомого опору для $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а) та Co/SiO_2 (б) при різних концентраціях Co . На вставках показані ці залежності в мотивських координатах.

Нами вперше був виявлений ефект гігантської позитивної термоерс в магнітному полі для ФМНК $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при концентраціях Co нижче порога перколяції. Запропонований механізм виникнення гігантської позитивної термоерс в магнітному полі в умовах стрибкового типу провідності електронів по немагнітним центрам локалізації, заснований на ефекті зменшення розсіювання електронів магнітними центрами завдяки паралельному напрямку магнітних моментів електронів і цих центрів при включенні магнітного поля [1].

Для матриці SiO_2 виявлена негативна магнітотермоерс, яку можна пояснити хімічною взаємодією Co і SiO_2 . При цьому створюється суміш нанорозмірних феромагнітних силіцидів кобальту і антиферомагнітного CoO , що може викликати просторові флуктуації їх магнітних моментів, які призводять до збільшення розсіювання електронів.

За допомогою магнітних характеристик ФМНК з різними матрицями визначена температура переходу в стан спінового скла. Для матриці SiO_2 вона зрушена в бік високих температур (50 K). На відміну від $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ФМНК Co/SiO_2 продемонстрував значно меншу коерцитивну силу, що також є результатом впливу силіцидних фаз кобальту і антиферомагнітного CoO . Для ФМНК $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ виявлено, що температура переходу у стан спінового скла T_{sg} нижча для плівок, вирощених в технологічному магнітному полі.

1. G.V.Lashkarev, M.V.Radchenko et al., Phys. Stat. Sol. (b), 254, 1700153 (2017)

Бінарні суміші іонна рідина – диметилсульфоксид як перспективні системи для розчинення целюлози

Батрак А.С., Калугін О.М.

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
майдан Свободи, 4, Харків, Україна*

Після першої публікації стосовно нітрату етиламонію, датованою ще XIX століттям, іонні рідини (ІР, в англійській літературі *room temperature ionic liquids (RTILs)*) набули своєї популярності лише протягом останніх двох десятиліть. Завдяки поєднанню низки унікальних властивостей, серед яких можна назвати порівняно невисокі температури плавлення у поєднанні з термічною стійкістю, нехтовно малий тиск насиченої пари, широке електрохімічне вікно, нетоксичність, негорючість [1, 2] іонні рідини привернули до себе пильну увагу дослідників. Стрімко зросла кількість публікацій, присвячених їх застосуванню у різних сферах науки й техніки: від потреб аналітичної хімії [3, 4], електроосадження металів [5, 6], до участі як у якості каталізатора [7] так і реакційного середовища в органічному синтезі [1].

Перспективним напрямком, у тому числі у термінах «зеленої» хімії, є вивчення розчинної здатності ІР по відношенню до біополімерів [8], зокрема целюлози, як одного з найпоширеніших природних полімерів. Складність переробки целюлози, як відомо, полягає у тому, що цей природний полімер не розчиняється ні у воді, ні в органічних розчинниках. Використання сумішей іонна рідина – молекулярний розчинник (МР) дещо розширює можливості систем у порівнянні з чистими ІР. Беручи до уваги відносно високу в'язкість ІР [9], системи ІР+МР у суміші з целюлозою (Ц) характеризуються нижчою в'язкістю, ніж ІР+Ц.

В роботі виконано огляд останніх досягнень, що стосуються спроб розчинення целюлози у змішаних розчинниках ІР+МР. Наведено перелік останніх досліджень стосовно вивчення особливостей взаємодії у таких системах та розуміння самого процесу розчинення, проте допоки детально не вивчено характер взаємодії між ІР, МР та целюлозою. Найбільшу ефективність у даному питанні продемонстрував диметилсульфоксид (ДМСО) як співрозчинник.

Сформульовано основні тенденції щодо максимальної ефективності розчинення целюлози у залежності від аніону ІР, довжини бокового вуглеводневого ланцюга катіону та пропорції ІР:МР. Наведено результати, отримані різними методами, від даних щодо реології таких систем (ІР+МР+целюлоза) й до молекулярного моделювання взаємодій між компонентами суміші.

Наведено порівняння розчинності целюлози у сумішах ІР+МР та чистих ІР. Було виявлено, що співрозчинник (МР) підвищує ефективність ІР при розчиненні целюлози [10].

За результатами огляду вибрано ІР, що у комбінації з ДМСО є найперспективнішими для розчинення целюлози. Наведено стислі викладки щодо фізико-хімії бінарних сумішей ІР+ДМСО для розширення кола інформації стосовно розуміння процесу розчинення та прогнозування ефективності такого процесу.

1. Sudhan S. P. N., Ahmed R. N., Kiyani H. and Mansoor S. S. Ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide: A green reaction media for the efficient synthesis of 3-methyl-1,4-diphenyl-1,4,5,7-tetrahydro-pyrazolo[3,4-d]pyrimidine-6-ones/thiones using phthalimide-n-sulfonic acid as catalyst. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2016. P.
2. Bešter-Rogač M., Hunger J., Stoppa A. and Buchner R. 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate in water, acetonitrile, and dichloromethane: Molar conductivities and association constants. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2011. Vol. 56, № 4. P. 1261-1267.
3. Liu J.-f., Jiang G.-b., Liu J.-f. and Jönsson J. Å. Application of ionic liquids in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2005. Vol. 24, № 1. P. 20-27.
4. Pandey S. Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts. *Analytica Chimica Acta*. 2006. Vol. 556, № 1. P. 38-45.
5. Abbott A. P. and McKenzie K. J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2006. Vol. 8, № 37. P. 4265-4279.
6. Ismail A. S. Electrodeposition of aluminium–copper alloy from 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquid. *Egyptian Journal of Petroleum*. P.
7. Karthikeyan P., Aswar S. A., Muskawar P. N., Sythana S. K., Bhagat P. R., Kumar S. S. and Satvat P. S. A novel l-amino acid ionic liquid for quick and highly efficient synthesis of oxime derivatives – an environmental benign approach. *Arabian Journal of Chemistry*. P.
8. Prasad K. and Sharma M. Green solvents for the dissolution and processing of biopolymers. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2019. Vol. 18, P. 72-78.
9. Xu A., Cao L., Wang B. and Ma J. Dissolution behavior of cellulose in il + dmsol solvent: Effect of alkyl length in imidazolium cation on cellulose dissolution. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2015. Vol. 2015, P. 4.
10. Kasprzak D., Krystkowiak E., Stępnia I. and Galiński M. Dissolution of cellulose in novel carboxylate-based ionic liquids and dimethyl sulfoxide mixed solvents. *European Polymer Journal*. 2019. Vol. 113, P. 89-97.

Залежності макрофізичних характеристик етанольних розчинів від концентрації сферичних карбонових нанокластерів

Березницький Я.О.^{1,2}, Полункін Є.В.¹, Пилявський В.С.¹, Негреско І.І.³

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1;

²Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Україна, 04655 Київ, вул. Григорія Сковороди, 2;

³Національний авіаційний університет
Україна, 03058 Київ, проспект Космонавта Комарова, 1

Використання етанолу в якості компонента моторних палив стає все більш актуальним в зв'язку з підвищенням екологічних вимог та необхідністю зменшення парникового ефекту, але етанольні палива мають деякі незадовільні експлуатаційні характеристики. Раніше були встановлені можливості покращення експлуатаційних властивостей сумішевих етанол-вмісних палив за рахунок введення мікродоз сферичних карбонових нанокластерів різної будови [1].

До цих об'єктів відносяться сферичні вуглецеві структури (carbon nano onions - CNOs), які складаються з порожнистого сферичного ядра фулерену, оточеного концентричними графеновими шарами (великими фулеренами) зі збільшенням діаметра. Саме тому їх називають «нано-цибулею», «цибуле подібним вуглецем», багат шаровими фулеренами, багат шаровими сферичними вуглецевими кластерами [2].

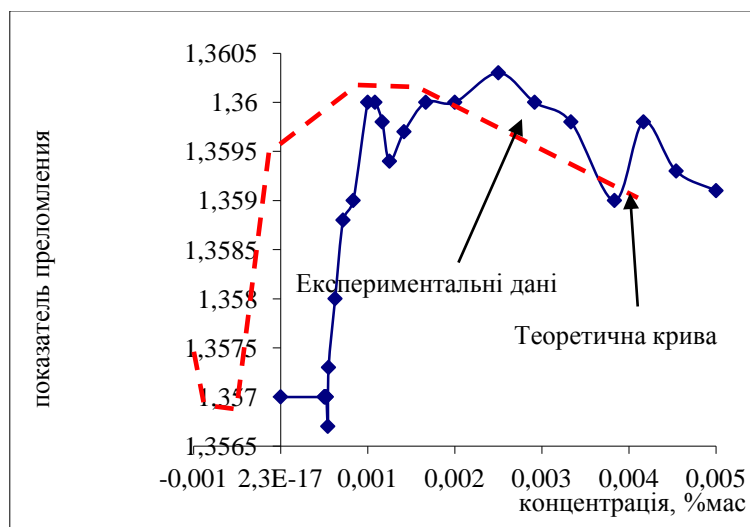
Синтез сферичних карбонових наночасток проводиться високочастотним розрядно-імпульсним методом, який створює нерівноважну плазму за рахунок високої частоти прямування коротких високовольтних імпульсів-розрядів у кілогерцевому діапазоні в середовищі вуглеводневих газів. При цьому забезпечення великих градієнтів температур і тисків (необхідних умов нановуглецевого синтезу) реалізується в результаті високої швидкості введення енергії в плазменні канали.

Нерівноважна плазма, яка генерується розрядами з кілогерцевою частотою повторення, дозволяє залучати до процесу синтезу досить великі об'єми газу, тобто здійснювати об'ємну дію (накачування енергії) на газове середовище. В якості вихідної сировини для одержання нановуглецевих матеріалів використовували вуглеводневий газ [3]. Синтезовані CNOs були хімічно модифіковані, екстраговані та фракційовані методом фільтрації.

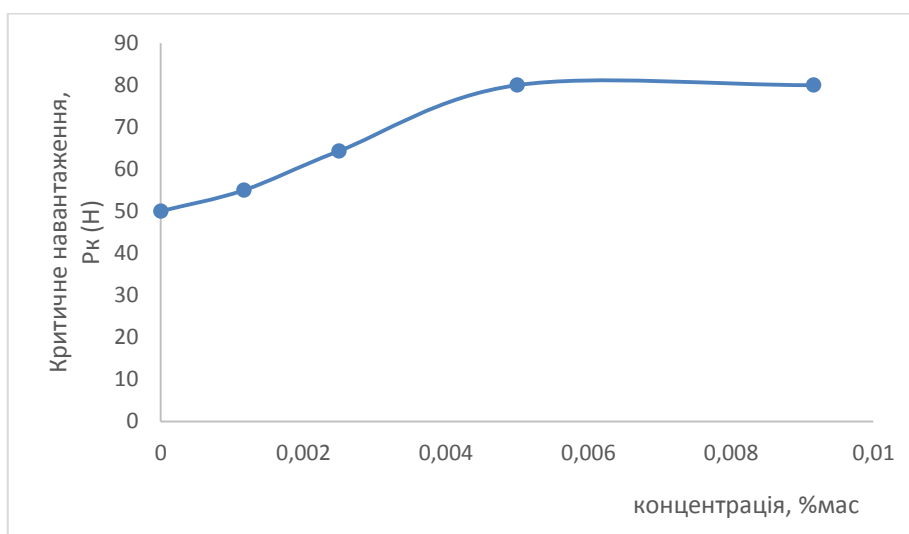
Метою роботи було дослідження зміни показника заломлення, поверхневого натягу та несучої здатності етанольного розчину в залежності від вмісту синтезованих сферичних карбонових нанокластерів.

Показник заломлення вимірювався рефракметрично, поверхневий натяг – за методом П.А. Ребіндера, несуча здатність – на чотирьох кульковому трибометрі.

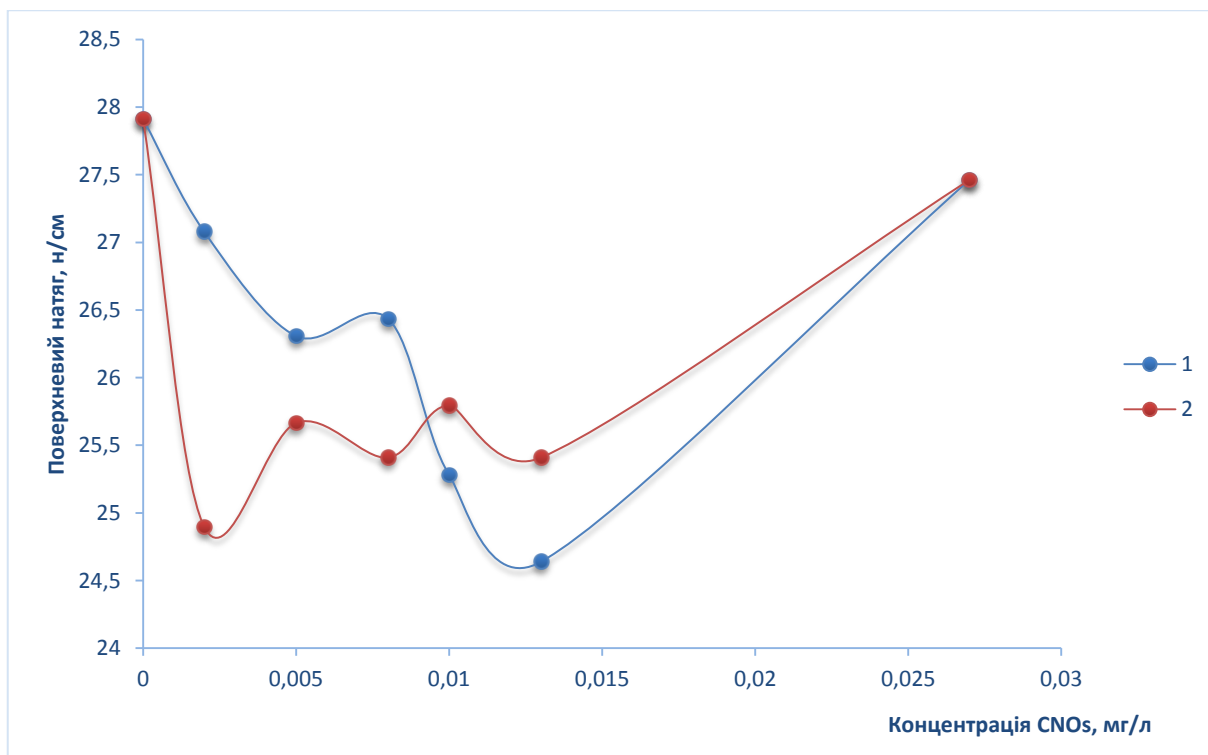
За результатами роботи встановлено, що залежності мають немонотонний характер: в області малих концентрацій спостерігається зменшення поверхневого натягу і збільшення несучої здатності та показника заломлення, а при перевищенні порогової концентрації 0,01 % мас. залежності змінюються на протилежні. Цю інверсію залежностей можна пояснити перетвореннями надмолекулярної будови розчину: порушенням сітки водневих зв'язків та утворенням супрамолекулярних доменів під впливом введених наночасток.



Мал. 1. Концентраційна залежність показника рефракції етанольного розчину від вмісту сферичних карбонових нанокластерів



Мал. 2. Зміна динамічної міцності етанолу при введенні мікродоз синтезованих карбонових нанокластерів



Мал. 3. Зміна поверхневого натягу етанолу в залежності від концентрації сферичних нанорозмірних карбонових кластерів. 1 – розчин етанолу з CNOs щойно виготовлений; 2 – розчин етанолу з CNOs через добу витримки

Встановлено симбатний немонотонний характер зміни фізико-хімічних властивостей (показник рефракції, поверхневий натяг, динамічна міцність) етанольних розчинів від концентрації в них нанорозмірних полісферичних карбонових кластерів. Показано виникнення екстремумів на цих залежностях при наднизьких концентраціях наночастинок в області одиниць–десятків ppm. Виявлені залежності пояснено перебудовою надмолекулярної структури розчину під впливом нанокластерів.

1. Santiago, D., Rodríguez-Calero, G. G., Palkar, A., “Platinum electrodeposition on unsupported carbon nano-onions,” *Langmuir* 49 (2012): 17202–10.
2. Гайдай О. О. Поліпшення експлуатаційних властивостей етанольних моторних палив мікродозами карбонових сфероїдальних нанокластерів / О. О. Гайдай, В. С. Пилявський, Є. В. Полункін. // *Science-based technologies*. – 2016. – №29. – С. 3–8.
3. Белый Н.М., Богуславский Л.З., Зелинская Г.М. и др. Структурно-энергетические аспекты синтеза углеродных наноматериалов высоковольтными электроразрядными методами // *Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы*, 2013, Т. 56, №. 7, С. 98–104.

Вплив середовища, швидкості розгортання потенціалу на морфологію наноагрегатів поліаніліну на Al-електроді

Влад Х.І., Яцишин М.М., Решетняк О.В.

*Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: kristinavlad1998@gmail.com*

Використання активних металів як от Fe, Ni, Cu та ін., як електродів для електрохімічного синтезу наноструктурованого поліаніліну (ПАН), є актуальним питанням нанохімії електропровідних полімерів (ЕПП) [1]. Поліанілін важливий представник ЕПП і його активно досліджують як можливий компонент захисних покриттів для антикорозійного захисту багатьох металів та сплавів, наприклад алюмінію та сплавів на його основі. Цікавим може бути використання Al в якості електрода (Al-електрод) для формування наноструктурованого ПАН. Серед методів електрохімічних синтезів ПАН найбільш популярним є потенціодинамічний метод (циклічна вольтамперометрія) окиснення аніліну (Ан) в кислотних розчинах, в основному, неорганічних кислот, як от HCl чи H₂SO₄ [1].

Осадження ПАН на Al-електроди проводили потенціодинамічним методом з 0,25 М водного розчину Ан в 1,0 М H₂SO₄ в межах -200–1200 мВ впродовж різного числа циклів і за різних швидкостей розгортання потенціалів (20, 25, 50 і 75 мВ/с). Морфологію плівок ПАН на поверхні Al-електрода, досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора (РЕММА-102-02). Встановлено, що за швидкості розгортання потенціалу 20 мВ/с утворюються пластинчасті (рис. 1, а), за 25 мВ/с – стрижнеподібні (рис. 1, б), за 50 мВ/с замкнуті фібрилярні (рис. 1, в), а за швидкості 75 мВ/с – плівкові (рис. 1, г) структури ПАН.

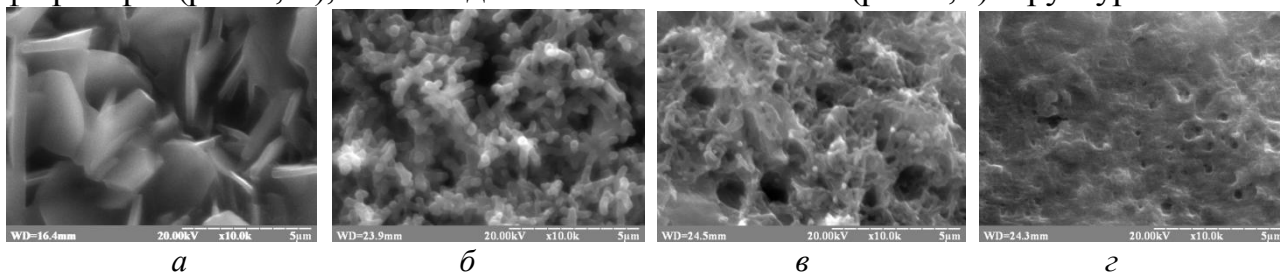


Рис. 1 – РЕМ-зображення Al-електрода з плівками ПАН. Концентрації речовин, М: Ан – 0,25, H₂SO₄ – 1,0. Швидкість розгортання потенціалу, мВ/с: а – 20; б – 25, в – 50, з – 75. Збільшення $\times 10\,000$

Зменшення швидкості розгортання потенціалу Al-електрода призводить до збільшення часу електрохімічного окиснення аніліну і відповідно до формування чітко окреслених, геометрично правильних наноструктур поліаніліну.

1. Кунтий, М. Яцишин, Г. Зозуля, О. Добровецька, О. Решетняк / за редакцією О. Кунтого та О. Решетняка. Монографія. – Львів: Видавництво Національного університету “Львівська політехніка”, 2019. – 271с. (в друці).

Джерело безкрапельних високоіонізованих потоків плазми парів твердофазних матеріалів

Гладковський В. В., Борисенко А. Г.

Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

Формування функціональних металевих плівок для потреб нано- опто- і мікроелектроніки вимагає використання джерел безкрапельних плазмових потоків різних твердофазних матеріалів. У широко використовуваному дуговому розряді в парах матеріалу катода, наявні фізичні процеси є такими, що роблять неминучою присутність в створюваних потоках плазми краплино-кластерної фази матеріалу катода [1-3]. Дослідження свідчать, що ці потоки містять краплі катодного матеріалу, розміри яких становлять від одиниць до десятків мікрон. Зокрема, плазмові потоки, які створюються за допомогою вакуумної дуги з катодом із титану, містять краплі діаметром до 20 мікрон. При цьому, частка крапель діаметром понад 2 мікрони в загальному масопереносі перевищує 90% [2]. Тому такі потоки виявляються непридатними для вирішення ряду технологічних завдань і додатково вимагають розробки та використання різних методів їхньої фільтрації, або розробки альтернативних методів генерації безкрапельних потоків плазми.

Фільтрація потоків не завжди сприяє повному видаленню крапельної фази, але завжди призводить до значного послаблення інтенсивності потоків плазми на виході з цих джерел [3]. Разом з тим, безкрапельні потоки плазми твердофазних матеріалів здатний генерувати несамостійний дуговий розряд з випаровуванням анодним електродом [4]. Випаровування може здійснюватися за допомогою електронів, що емітуються з розжареного катода, або з інших джерел.

В роботі представлені результати досліджень нової модифікації джерела потоків плазми різних металів на основі несамостійного вакуумного дугового розряду з підвищеними струмами розряду, наведені основні характеристики дугових розрядів в парах різних робочих матеріалів та основні параметри створюваних потоків плазми металів. Показано, що розряд з розжареним катодом має стабільну дифузійну прив'язку на аноді розряду, яка обумовлює випаровування матеріалу анода з широкої зони. Як свідчать експерименти, режим локального випаровування робочого матеріалу з поверхні анода в цьому типі розряду практично відсутній, або принаймні його реалізація дуже ускладнена. Для різних робочих матеріалів показано, що цей розряд також дозволяє регулювати направлену енергію та долю іонів в створюваних потоках плазми, що може бути використано як додаткові засоби керування процесами зародження і росту осаджуваних плівок з метою цілеспрямованого впливу на їхні властивості та структуру [5]. При цьому, інтенсивність потоку плазми на виході з джерела практично залишається незмінною.

Відзначені вище особливості вакуумного дугового розряду в парах матеріалу анода свідчать як про доцільність і актуальність вивчення його властивостей,

так і про необхідність розробки і вивчення різних конструкцій джерел плазми, що створюються на його основі.

На рисунку 1 наведено фото отриманої за допомогою цього експериментального пристрою титанової плівки. Враховуючи відкладені по осях розмірні величини можна сказати, що це фото свідчить про повну відсутність крапель в потоці плазми, що осаджується. Можна також говорити про те, що мінімальна товщина отримуваних суцільних плівок не перевищує 7 нм. Таким чином, наведені результати досліджень показують, що використовуване джерело плазми дозволяє створювати високоіонізовані безкрапельні плазмові потоки та дозволяє керувати значенням коефіцієнта іонізації потоку в досить широких межах.

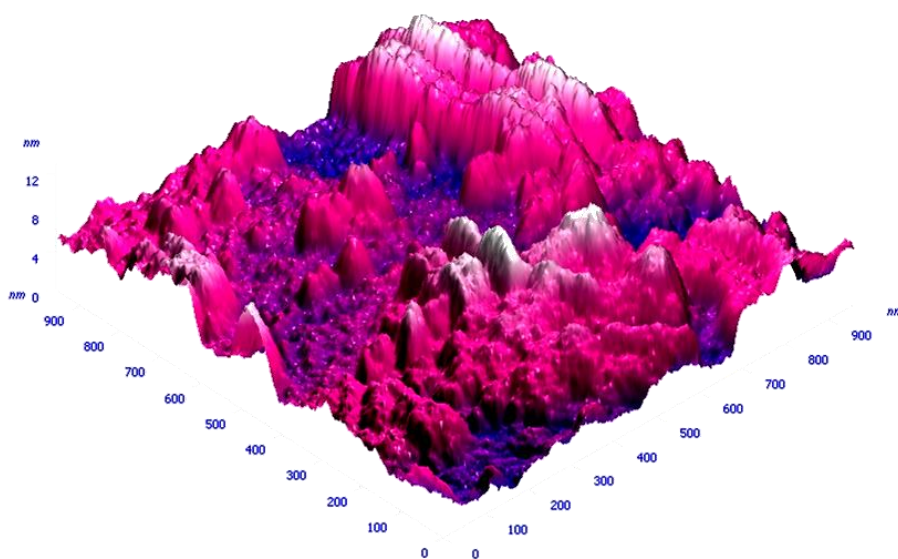


Рис. 1. Фото мікроділянки поверхні плівки

1. Kimblin C. W. // J. Appl. Phys. – 1973. – Vol. 44, № 7. – P. 3074-3081.
2. Аксенов И.И., Коновалов И.И., Кудрявцева Е.Е. и др. // ЖТФ. – 1984. – Т. 54, Вып. 8. – С. 1530-1533.
3. Anders A. Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation. — New York: Springer, 2008, ISBN 978-0-387-79107-4
4. Borisenko A.G., Saenko V.A., Rudnitsky V.A. // IEEE Trans Plasma Science. -1999 August. – Vol.27, No.4. –P. 877-881.
5. Гусева М.Б. // Соросовский образовательный журнал.- 1998. - №10. –С. 106-112.

Utilizing high-quality trapped modes in all-dielectric metamaterials to enhancement of quantum dots luminescence

Domina K.¹, Khardikov V.²

*School Of Radiophysics, Biomedical Electronics and Computer Systems,
V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine*

¹k.domina@karazin.ua, ²khav77@gmail.com

Metasurfaces are resonant 2D periodic structures with period smaller than wavelength of incident electromagnetic wave. Recently, these structures attract growing interest which related to the prospects for their practical applications [1]. In the all-dielectric metasurfaces each particle behaves as an open dielectric resonator sustaining a set of eigenmodes associated with strong displacement (polarization). A resonance in the metasurface arises due to electromagnetic coupling between the incident wave field and a particular eigenmode.

The resonance of metasurfaces is associated with increased intensity of near field. This effect opens prospects to design highly desirable tunable sub-wavelength metasurfaces that can provide more efficient employment of materials which exhibit pronounced nonlinear characteristics or properties of gain media. In particular, recently it was shown that metasurfaces could be used to enhancement of quantum dot luminescence [2].

Further we study a particular class of all-dielectric metasurfaces which allow obtaining the strongest resonant response due to the excitation of so-called ‘trapped modes’ [3]. Such modes appear in metamaterials provided that their unit cell possesses certain structural asymmetry. In the case of metasurfaces composed of nanodisks, trapped mode is the TE_{01q} mode of the cylindrical resonator. The disc displacement current of such mode flows in a round way thus the optimal design of introduced asymmetry should be sought by selecting a suitable coaxial-sector notch (see Fig.1a). In this study we analyze the efficiency of the QD layer luminescence enhancement via its coupling with disk metasurface in trapped-mode regime. Fig.1b represents the geometry of the structure under study. Parameters of QD layer are chosen in accordance with those used in the paper [2]. Such choice allows comparing

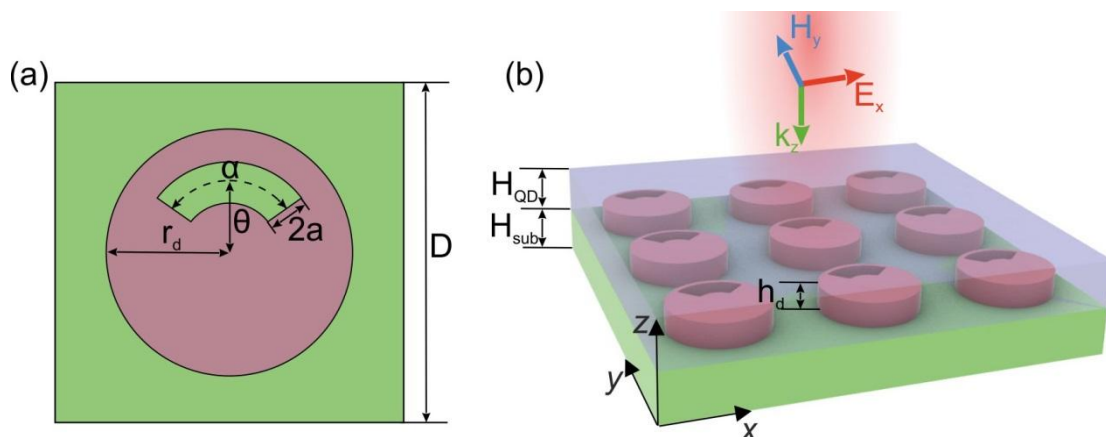


Fig.1. Geometry of periodic cells of metasurface (a) and gain metasurface under study (b).

$r_d=187.5$ nm, $\alpha=90^\circ$, $\theta=r_d/2$, $a=50$ nm, $h_d=220$ nm, $H_{QD}=250$ nm, $H_{sub}=250$ nm

theoretical results with experimental one. To model of PbS QDs the uniform gain media with frequency dependent negative conductivity is used:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0(1+i\omega\tau)}{1+\omega_0^2\tau^2+2i\omega\tau-\omega^2\tau^2} \quad (1)$$

Here σ_0 characterizes the inversion population level, ω_0 is the center frequency of the emission spectrum, and τ is a time constant used to incorporate its width. The fitting procedure yields $\sigma_0 = -500$ S/m, $\omega_0 = 1.41 \cdot 10^{15}$ s⁻¹ (corresponding to a center wavelength of QD emission of 1334 nm), and $\tau = 18.62 \cdot 10^{-15}$ s. In order to take into account an effect of saturation, the coefficient $1/(1+I/I_s)$ is added to (1), where $I = |\vec{E}|^2$ and I_s is saturation intensity. The geometrical parameters of the metasurface are chosen in such way as to provide trapped mode excitation at the frequency of QDs emission. Results of modeling of the metasurface coated with the QDs layer are represented on Fig.2. Therefore, it can be concluded that using trapped mode resonance provides a huge luminescence enhancement. Accounting the effect of saturation does not change qualitative character of QD layer luminescence and provides good quantitative characteristics with respect to experiments. Thus these results are prospective to develop the light amplifier and generator.

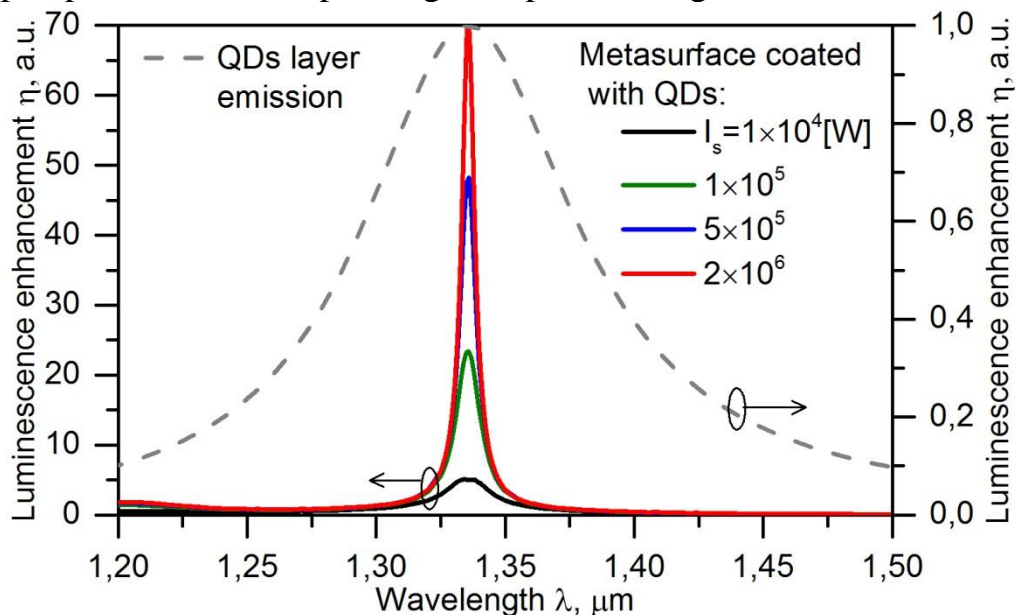


Fig.2. Wavelength dependences of luminescence enhancement of PbS QDs layer coating the resonant all-dielectric metasurface (see Fig. 1) for different value of saturation intensity

1. Engheta, N., & Ziolkowski, R. W. (Eds.). (2006). *Metamaterials: physics and engineering explorations*. John Wiley & Sons.
2. Staude, I., Khardikov, V. V., Fofang, N. T., Liu, S., Decker, M., Neshev, D. N., ... & Kivshar, Y. S. (2015). Shaping photoluminescence spectra with magnetoelectric resonances in all-dielectric nanoparticles. *ACS Photonics*, 2(2), 172-177..
3. Prosvirnin, S., & Zouhdi, S. (2002). Resonances of closed modes in thin arrays of complex particles. In *Advances in Electromagnetics of Complex Media and Metamaterials* (pp. 281-290). Springer, Dordrecht.

Структура та антимікробні властивості срібловмісних нанокompatитів на основі біорозкладного полімеру полілактиду

Демченко В.Л.^{1,2}, Юрженко М.В.^{1,2}, Кобилінський С.М.²

¹Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України
вул. Казимира Малевича, 11, м. Київ, 03680, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
02160, Україна, м. Київ, Харківське шосе, 48
e-mail: dvaleriyl@ukr.net

Для створення антимікробних препаратів із наночастинками срібла використовують полімерні матриці на основі різних полімерів як синтетичного, так і природного походження. У даному контексті, безперечно, найбільш придатними є полімери природного походження, наприклад полі(молочна кислота), яка є біорозкладним полімером, що виробляється бактеріальним бродінням органічних субстанцій, таких як цукровий буряк або кукурудзяний крохмаль.

Метою роботи було вивчення особливостей структурної організації та антимікробної активності нанокompatитів на основі полілактиду, хітозану й наночастинок срібла, отриманих новим методом – термохімічним відновлення іонів срібла в полімерних плівках.

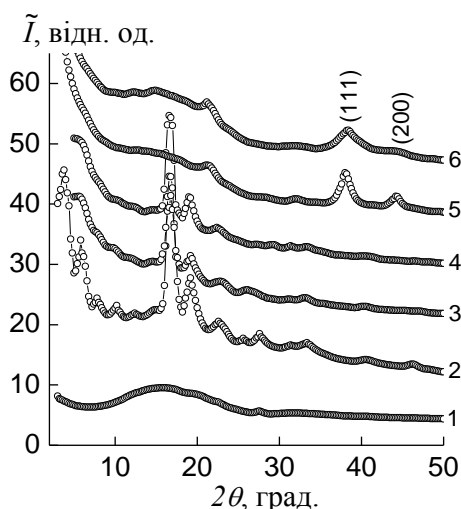


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми полілактиду (1), полілактиду, підданого температурі 100 °C (2), полілактид-хітозан-4%Ag, підданого температурі 60 °C (3), 150 °C (4), 160 °C (5) і 170 °C протягом 5 хв.

Методом рентгеноструктурного аналізу показано, що введення пальмітату срібла та азотовмісного полімеру – хітозану (який є відновником іонів срібла) до полілактидної матриці з подальшим нагріванням таких зразків приводить до формування срібловмісних нанокompatитів. Виявлено, що оптимальна температура відновлення становить 160 °C за тривалості відновлення 5 хв.

Показано, що отримані срібловмісні нанокompatити демонструють високу антимікробну активність щодо штамів *S. aureus* та *E. coli*.

Автоколивання у наносистемах

Долгополова Д.А.¹, Ликах В.О.², Сиркін Є.С.³

¹Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, майдан Свободи 4, м. Харків
e-mail: d.a.dolgorolova@gmail.com

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул.Кирпичова 2, Харків

³Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна
Національної академії наук України, Проспект Науки, 47, Харків

Будь-яка автоколивальна система має тіло, що коливається, джерело енергії та ланцюг зворотного зв'язку. Амплітуда та період автоколивань не залежать від початкових умов, а визначаються тільки параметрами системи, при цьому коливання є незатухаючими. Автоколивальні системи є суттєво нелінійними за своєю природою [1].

Прикладами автоколивальних систем є геотермальні гейзери, системи з терморегуляцією, биття серця, землетруси, скрип крейди по дошці, музичні інструменти, ходики годинника, прапор, що майорить на вітрі, RC-ланцюг з релаксаційними коливаннями.

У даній роботі розглядається приклад автоколивань у наносистемах з точковим контактом, зануреним в електроліт. За рахунок присутності електроліту точковий контакт може розчинятися і в системі спостерігається ефект циклічного перемикання зі зміною опору наноконтакта на порядки [2].

Аналіз показує, що в точковому контакті при його розчиненні може виникати електричний дуговий розряд. Розглядаються умови виникнення автоколивань в цій системі.

Розглянуто макроскопічний аналог електричної дуги в ланцюзі точкового контакту - це RC-ланцюг з неонову лампою, в якій виникають релаксаційні коливання (Рис.1). Зовнішній опір R у наносистемі виникає поза контактом. Ємність C виникає в області наноконтакта. Неонова лампа є аналогом електричної дуги в точковому контакті.

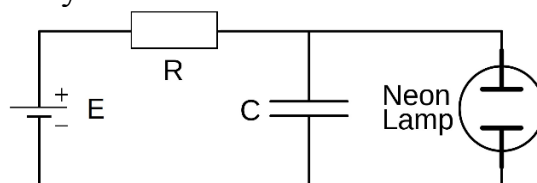


Рис.1 Схема з неонову лампою

У схемі без неонову лампи при підключенні до джерела живлення конденсатор почне заряджатися та його напруга буде зростати монотонно, поки не досягне напруги джерела. При відключенні від джерела живлення напруга на конденсаторі так само монотонно буде падати до нуля за експоненціальним законом.

Порушення монотонності та виникнення релаксаційних коливань відбувається при підключенні неонову лампи, бо вона має нелінійну характеристику та вносить необхідну нелінійність в систему. У лампі

запалюється дуга, при цьому виникають коливання заряду та послідовні зриви та підйоми струму на конденсаторі.

У такій системі можливі 2 принципово різних режими горіння: режим стійкого горіння та режим виникнення релаксаційних коливань.

При малому зовнішньому опорі R одразу після приєднання лампи до конденсатора вона запалиться, і після цього напруга на лампі та струм через неї почнуть зменшуватися. Зменшення напруги буде тривати, поки не буде досягнуто стійкого стану рівноваги, в якому схема і залишиться. В цьому випадку відбудеться зрив струму через конденсатор, і конденсатор буде виступати в ролі розриву ланцюга, тобто струм через нього текти не буде.

При опорі більше критичного характеристика лінійної частини схеми потрапляє на нестабільну спадаючу частину характеристики лампи, що призводить до виникнення релаксаційних коливань. Після першого запалювання або гасіння неонові лампи в схемі встановиться періодичний процес. При цьому коливання будуть складатися з двох процесів, що чергуються: зарядженню конденсатора через опір при погашеній лампі та розрядженню конденсатора через палаючу неонову лампу.

Зручно аналізувати такий коливальний процес за допомогою фазового портрету (Рис. 2).

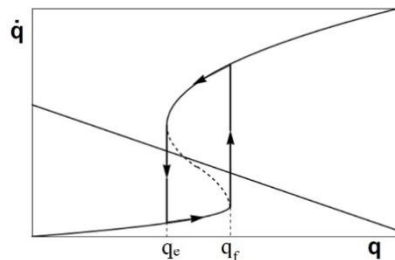


Рис.2. Фазовий процес у системі з неонові лампою.

q_c – заряд конденсатора при гасінні лампи, а q_f – при запаленні.

На Рис.2 фазовий портрет вказано стрілками; S-подібна крива – характеристика неонові лампи; пряма лінія – характеристика заряду-розряду конденсатора.

1. А. А. Андронов, А. А. Витт, С. Э. Хайкин, Теория колебаний (Наука, Москва, 1981).
2. А. Р. Pospelov, А. І. Pilipenko, G. V. Kamarchuk, V. V. Fisun, I. K. Yanson, E. Faulques, J. Phys. Chem. C, 2015. 119(1): p. 632-639.

Застосування методів ретикулярної хімії для розробки високоенергетичних матеріалів з низьким вмістом азоту

Каверін С.В.

*Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, вулиця Жуковського, 66,
serhiikavirin@gmail.com*

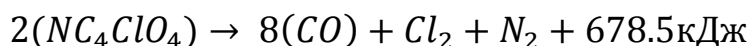
Ретикулярна хімія вважається заснованою у 2007 році командою хіміка О. М. Ягі [1]. Суть цього розділу хімії полягає у побудові органічних або метало-органічних кристалів з використанням координаційних комплексів (метал-органічних або органічних) та органічних лігандів. Перевагами такого підходу є можливість майже довільно контролювати густину та питому площу поверхні отриманих структур використовуючи різні комбінації координаційних комплексів та лігандів.

З самого початку розвитку ретикулярної хімії синтезовані структури (MOF, COF, ZIF) розглядалися лише як матеріал для селективної адсорбції або фільтрації газів (переважно H_2 або CO_2), або як каталізатор, якщо у синтезі були застосовані ліганди з каталітичними функціональними групами.

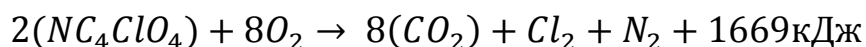
За останні декілька років також з'явилося багато досліджень [2, 3] направлених на використання даних методів для отримання матеріалів з високою ентальпією згорання. Серед досліджених речовин можна виділити домінуючу особливість – висока температура розпаду у них досягається за допомогою включення до складу значного числа нітро- та азидо- груп. Такі функціональні групи належать до класу функціональних груп відомих як експлозифори, тобто підвищують чутливість отриманого матеріалу до зовнішніх впливів, таких як нагрів або механічний шок.

У даному дослідженні перевіряється припущення про можливість синтезу аналогічних за властивостями речовин, у яких джерелом енергії є напружені потрійні зв'язки $C\equiv C$ та присутні у гратці іони $[ClO_4]^-$.

Ефективність перелічених принципів була досліджена за допомогою програмного середовища MORAC2016 на прикладі структури NC_4ClO_4 (Рис. 1). Для приведеної речовини були розраховані енергії зв'язків $C\equiv C$ та $N-C$, які є рівними 1,73 еВ та 3,9 еВ ($167 \frac{кДж}{моль}$ та $377 \frac{кДж}{моль}$) відповідно. Була оцінена ентальпія реакції за шляхом:



та у присутності кисню:



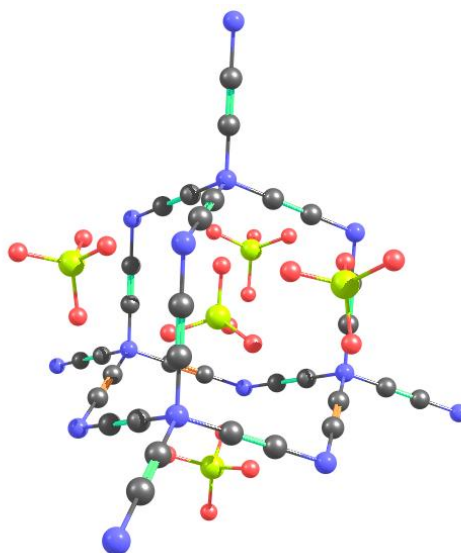


Рис. 1. Елементарна комірка NC_4ClO_4 .

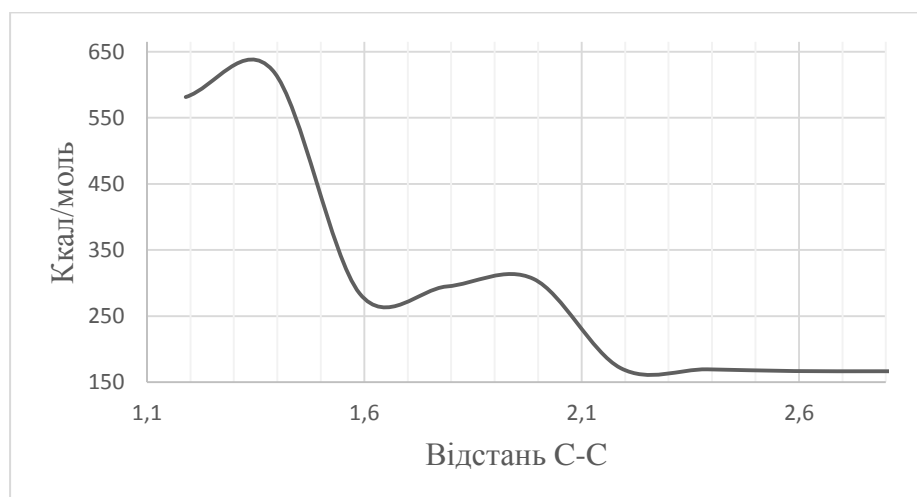


Рис. 2. Графік залежності енергії системи у процесі розриву зв'язку $\text{C}\equiv\text{C}$.

На основі проведених розрахунків вважається раціональним більш детальний аналіз властивостей енергетичних ковалентних органічних каркасів з потрійними зв'язками $\text{C}\equiv\text{C}$ у якості основного джерела енергії.

1. Hani M. El-Kaderi, Joseph R. Hunt et.al. Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks. *SCIENCE*. 2007. Vol. 316. P. 268-272.
2. Zhaoqi Guo, Yu Wang, Xuemin Liu, Cong Zhang. Auxiliary ligand-directed synthesis of 3D energetic coordination polymer from discrete complex: enhanced energy density, thermal stability and energy performance. *CrystEngComm*, 2019, 21, 462.
3. Yongxing Tang, Chunlin He, Lauren A. Mitchell. Potassium 4,4'-Bis(dinitromethyl)-3,3'-azofurazanate: A Highly Energetic 3D Metal–Organic Framework as a Promising Primary Explosive. *Angew. Chem.* 2016, 128, 5655 –5657.

Квантово-хімічне моделювання квазікристалів системи Al-Cu-Fe

Каверін С.В.

*Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, вулиця Жуковського, 66,
serhiikavirin@gmail.com*

Квазікристалічні матеріали були вперше отримані у лабораторії в 1984 році Д. Шехтманом, та сколихнули наукове суспільство. Їх характерною особливістю є локальна атомна структура, яка генерує дифракційну картину зіставлену з піків δ -функції, та є несумісною з поняттям трансляційної симетрії, на якому була побудована кристалографія до тих пір.

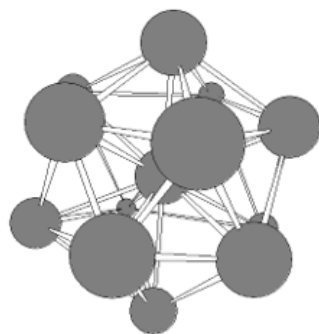
Численні дифракційні дослідження дозволили зробити висновки про групи симетрії систем такого типу, та класифікувати їх, виділивши полігональні та ікосаедричні квазікристалічні системи. Однак, за результатами дифракційного експерименту не можливо зробити висновки щодо конкретної локальної атомної конфігурації та підтвердити чи спростувати коректність побудованих математичних моделей.

У представленому дослідженні були використані методи квантово-хімічного моделювання для визначення локальної атомної будови ікосаедричної квазікристалічної фази системи Al-Cu-Fe зі складом близьким до $Al_{62.7}Cu_{25.9}Fe_{11.4}$, також відома як ψ фаза.

Спираючись на принципи описані у статті [1] за допомогою програмного середовища MORAS2016 були побудовані та проаналізовані наступні кластерні моделі:

- ікосаедричні кластери Al_{12} та Al_{13} , аналіз геометрії яких показав схильність Al_{12} до переходу у стан, більш схожий на Al_{13} з атомом в центрі ікосаедра та вакансією на поверхні (рис. 1);
- кластер Al_9Fe , приведений у статті [2] у якості першої оболонки заліза у структурі апроксиманта Al-Cu-Fe (рис. 2);
- додекаедр з атомів алюмінію з атомом заліза у центрі $Al_{20}Fe$ (рис. 3), що був побудований з метою отримання оболонки (координаційної сфери) заліза; структура виявилася нестабільною.

Al13



Al12

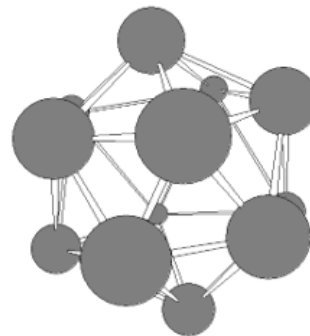


Рис. 1. Ікосаедричні кластери Al_{12} та Al_{13} .

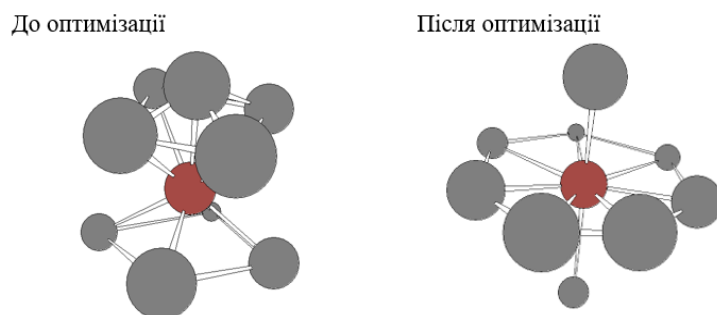


Рис. 2. Кластери Al_9Fe .

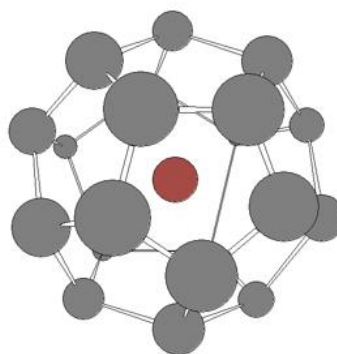


Рис. 3. Кластер $Al_{20}Fe$.

Після аналізу даних експерименту [3] у сукупності з інформацією зі статті [1] були зроблені наступні висновки щодо правил побудови оболонок ікосаедричних кластерів:

- Квазікристал складається з однакових кластерів, кожен з яких має такі ж властивості (хімічний склад, електронні властивості, симетрія), як і вся система.
- Кластери складаються з концентричних оболонок, кожна з яких має тип симетрії I_h .
- Еквівалентні позиції в оболонці зайняті однаковими атомами.

Аналіз досліджених кластерів показав схильність атомів алюмінію утворювати зв'язки за допомогою s -та sp^3 -гібридних орбіталей та нехарактерний для металів розподіл зарядів (-0,4 е...+0,6 е).

1. Puyraimond F., Quiquandon M., Gratiás D. Atomic structure of the (Al, Si)CuFe cubic approximant phase. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*. 2002. №58. P. 391-403.
2. Polozhentsev O. E., Bryleva M. A., Kravtsova A. N., Kochkina V. K., Soldatov A. V. Icosahedral Phase Formation in an Al–Cu–Fe Quasicrystal. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*. 2015. Vol. 79 No. 9. P. 1173-1179.
3. Abe E., Takakura H., Tsai A. Ho arrangement in the Zn_6Mg_3Ho icosahedral quasicrystal studied by atomic-resolution Z-contrast STEM. *Journal of Electron Microscopy*. 2001. vol. 50(3). P. 187–195.

Полімерні композиційні матеріали для зварювання закладним нагрівальним елементом конструкцій з пластмас

Колісник Р.В., Юрженко М.В., Кораб М.Г., Масючок О.П., Буйнова Є.О.

Відділ зварювання пластмас, Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, Україна, Київ 03680, вул. Казимира Малевича

В даній роботі розроблено новітній закладний нагрівальний елемент на основі електропровідного полімерного композиту, який, в свою чергу, був сформований з поліетилену високої густини та різної концентрації електропровідного вуглецевого нанонаповнювача. Цільовим напрямком застосування вищевказаних нагрівальних елементів є автомобіле- і авіабудування для з'єднання деталей у важкодоступних місцях, у випадках, коли неможливо здійснити нагрівання поверхонь, що зварюються, іншими способами.

Для оцінки електропровідних властивостей в роботі досліджувалася інтенсивність нагрівання композитів в залежності від прикладання різних значень напруги. Отримані значення використовували як індикатор максимальної температури, якої можна досягнути при прикладанні визначеного значення напруги до композитів різного складу. Проведено дослідження електричних та теплофізичних властивостей зразків з вивченням їх теплової ефективності в якості нагрівальних елементів в залежності від співвідношення полімерного матеріалу/наповнювача. Як результат, в процесі нагрівання виявлено наявність РТС – ефекту, який призводить до збільшення опору композиту при підвищенні його температури та негативно впливає на його електропровідність, і, відповідно, здатність до зварювання. Виконано експериментальне зварювання найбільш типових зварних з'єднань з подальшими механічними випробуваннями і дослідження морфологічної структури зруйнованих з'єднань. Встановлено, що при напустковому з'єднанні руйнування відбувається по основному матеріалу, що говорить про утворення якісного зварного з'єднання.

В майбутньому розроблені полімерні композитні матеріали можуть використовуватися не лише як закладні нагрівальні елементи для зварювання, а й як основа для електропровідного філаменту для 3D друку функціональних виробів.

Оцінювання періоду зародження втомної тріщини на поверхні осі колісної пари залізничного вагона

Канюк Ю.І., Рудавський Д.В., Шефер М.С.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, Львів, Україна

Значне механічне навантаження на осі колісної пари залізничного транспорту нерідко призводить до зародження поверхневих гострокінцевих дефектів. Такі тріщиноподібні дефекти часто можуть зароджуватися за наявності різного типу гладких мікрораковин на пошкоджених ділянках осі. Висока концентрація та циклічна зміна механічних напружень на таких ділянках є причиною зародження та розвитку втомних тріщин. Тривалість періоду N_i зародження втомної тріщини у такому випадку нерідко може становити значну частину довговічності (залишкової довговічності) осі колісної пари. Тому проблема оцінювання періоду зародження втомної тріщини є ключовою для визначення залишкового ресурсу осі в цілому. В роботі запропоновано розрахункову методику оцінювання періоду зародження втомної тріщини біля вершини поверхневої мікрораковини. Для цього було розглянуто задачу про визначення періоду зародження втомної тріщини біля вершини мікроконцентратора напружень у вигляді мікрораковини на поверхні осі колісної пари (рис. 1).

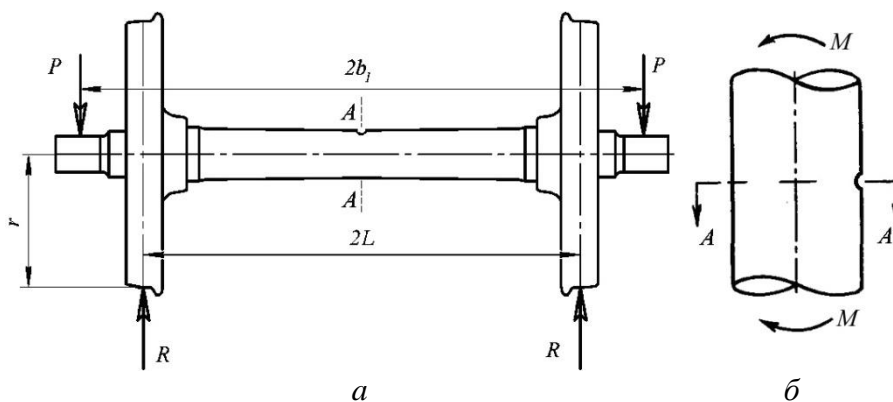


Рис. 1. Схема навантаження колісної пари (для колії шириною 1520 мм) із поверхневою мікрораковиною в серединному перерізі $A-A$ осі (а) та силова схема навантаження частини осі із поверхневою мікрораковиною (б).

Для спрощення розрахунків вважали, що форма мікрораковини є близькою до сплюсненого півсфероїда радіусом r_0 із деяким сталим та достатньо малим радіусом заокруглення вздовж контуру його вершини ρ , а тріщина зароджується біля такого мікроконцентратора напружень одним стрибком та набуває форму півдискової. Коефіцієнт інтенсивності напружень для такої тріщини визначали за формулою [1]

$$K_{I_{max}} = 4M \cdot \pi^{-1} r_0^{-3} \sqrt{\pi \cdot b} F_1, \quad (1)$$

де M – згинний момент; F_1 – деяка безрозмірна поправкова функція. Отримані табличні дані функції F_1 апроксимували із достатньою точністю параболічною залежністю у діапазоні $b/r_0 = 0,1 \dots 1,0$.

$$F_A(\varepsilon, \eta) = (-1,0368\varepsilon^2 + 1,0839\varepsilon + 0,2840) \cdot \eta^2 + (1,1278\varepsilon^2 - 1,8659\varepsilon + 0,2680) \cdot \eta - 0,3918\varepsilon^2 + 0,6596\varepsilon + 0,3876, \quad (2)$$

де $\varepsilon = b/a$, $\eta = b/r_0$.

Згинальний момент $M \approx 2,8 \cdot 10^{-2}$ МН·м у середній частині осі (рис. 1, а) розраховували для максимально допустимого навантаження вагона за відомою формулою опору матеріалів [2]:

$$M = P \cdot (b_1 - L). \quad (3)$$

Розрахований період зародження мікротріщини в кількості циклів навантаження–розвантаження (один оберт осі) у зоні передруйнування осі колісної пари становив $N_i = 1,9 \cdot 10^6$ циклів, що відповідає $\approx 6\,000$ км пробігу залізничного вагона. Розрахунки були проведені за таких вихідних даних: тиск колісної пари на рейки $P = 245$ кН, розміри мікрораковини $r_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ м та $\rho = 1 \cdot 10^{-3}$ м.

Отже, проведені розрахунки показали, що порівняно невеликі за розмірами поверхневі раковини (радіус до 1 мм) на осі колісної пари за порівняно малий пробіг вагона ($\approx 6\,000$ км) можуть перетворитися у гострокінцеві тріщиноподібні дефекти, які перейшовши у стадію росту магістральної втомної тріщини можуть призвести до повного руйнування осі.

1. Мураками Ю. Справочник по коэффициентам интенсивности напряжений: в 2-х т. Пер. с англ. под ред. М.: Мир, 1990. Т. 2. 1016 с.
2. Беляев Н. М. Соппротивление материалов. М.: Наука, 1976. 608 с.

Комбінована технологія: лазерне поверхневе зміцнення і СВС

Жигуц Ю.Ю., Колесниченко А.С.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, Ужгород, Україна

При ЛПЗ важливою проблемою є зниження втрат променистої енергії за рахунок її відбиття оброблюваною поверхнею металу. У проведеному дослідженні, у ролі світлопоглинаючої фарби була використана суміш порошків Ti (68%), вуглецю у виді сажі (18%) і Fe (14% по масі). Суміш змочувалася розчином 2% латексу у бензині, наносилася на поверхню сталі марки 10 і 20 і підсушувалася на повітрі, утворюючи шар товщиною 80, 200 або 500 мкм.

Термохімічні розрахунки показали, що у такій суміші практично весь Ti взаємодіє за рахунок безкисневого горіння з вуглецем, утворюючи карбід TiC. Надлишок вуглецю і дуже невелика кількість титану легують залізо, утворюючи рідку сталь евтектоїдного складу, яка в умовах швидкого охолодження перетворюється у тростит в шарах товщиною 80 мкм.

Ці шари підпалювались променем CO₂-лазера безперервної дії з поздовжньою накачкою типу "Кардамон" потужністю 850 Вт при щільності потужності 15-20 Вт·м⁻² (при діаметрі "плями" 0,3-1,0 мм). швидкість сканування змінювалася у межах 10-20 мм·с⁻¹. Після проведення експерименту вимірювалася макро- і мікротвердість у легованому шарі, зоні термічного впливу і основному металі.

На рис. показано поперечний розріз мікрошліфа. В зоні інтенсивного теплового впливу мікроструктура сталі набула дуже дрібну стовпчасту будову з невеликим нахилом тонких дендритів (які майже не мають гілок) у сторону, протилежну напрямку сканування променем лазера.

У напівпроплавленій зоні видно високотверді (~HV2000) карбіди TiC, які займають до 50% об'єму всього шару карбідосталі. Світлою стрілкою показано направлення, вздовж якого розташовано лунки від індентора мікротвердоміра.

Таким чином, у даній роботі вдалося організувати СВС-процес у порівняно тонкому шарі за рахунок використання технології ЛПЗ одночасно для вирішення двох задач: для нагріву, оплавлення і науглецьовування заліза; для оплавлення частинок Ti і його "горіння" у вуглеці з утворенням карбідів TiC.

Ця реакція сильно екзотермічна і супроводжується великим зниженням вільної енергії Гіббса (1) та (2) [1-3].

$$\Delta G^{\circ} = -183,0246 + 0,01008 \cdot T \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ (при } T = 298-1155\text{K)}; \quad (1)$$

$$\Delta G^{\circ} = -186,9709 + 0,01325 \cdot T \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ (при } T = 1155-2000 \text{ K)}. \quad (2)$$

Адіабатична температура безкисневого горіння еквіатомної суміші Ti-C дорівнює 3200 К. Фактична температура горіння вибраної суміші 68%Ti +18%C+14%Fe (% у масових частках) перевищує 1850 К, що забезпечує утворення на поверхні сталі твердо-рідкого шлікера розплав-TiC з великим інтервалом ліквідус-солідус. Утворення шлікера замість однофазного розплаву позитивно впливає на якість поверхні зміцненого шару після його повного

твердіння і охолодження, а також на утримування цього шару навіть на нахилених площинах. Важливо відмітити, що при вказаному безкисневому горінні ніяких неметалічних фаз і їх включень не утворюється.



Рис. Мікроструктура поперечного розрізу мікрошліфа сталі після комбінованого її зміцнення ЛПЗ і СВС (травлення виконувалось ніталем)

Заміна частини заліза у СВС-суміші ферохромом різко підвищує корозійну стійкість отриманої карбідосталі і зменшує її окислювальне зношування у процесі експлуатації.

Висновки

1. Суміщення ЛПЗ і СВС у одній операції дозволяє вирішити цілий комплекс технічних задач по отриманню високотвердих матеріалів типу карбідосталі і твердих сплавів на поверхні металу.
2. Новий комплексний технологічний процес дозволяє нарощувати зношені поверхні деталей машин, апаратів і приладів на висоту 0,5 мм.

1. Жигуц, Ю. Ю. Технології отримання та особливості сплавів синтезованих комбінованими процесами [Текст] / Ю. Ю. Жигуц, В. Ф. Лазар. — Ужгород : Видавництво «Інватор», 2014. — 388 с.
2. Жигуц, Ю. Ю. Методика розрахунку складу екзотермічних шихт на основі термохімічного аналізу [Текст] / Ю. Жигуц, В. Широков // Машинознавство. — 2005. — № 4. — С. 48 - 50.
3. Zhiguts, Yu. Special grey and white termite cast irons [Текст] / Yu. Zhiguts, V. Lazar // British Journal of Science, Education and Culture, "London University Press". — 2014. — № 2 (6). — V. 1. — P. 201 - 207.

Структура поверхневих шарів лопаток авіаційного двигуна після лазерної обробки

Кущ О.В., Гіржон В.В.

*Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, вулиця Жуковського, 66,
olyakushh@gmail.com, vgirzhon@gmail.com*

З 50-х років минулого сторіччя титан та його сплави почали широко використовувати в авіаційній промисловості. Перехід на титанові сплави в турбобудуванні пов'язаний з унікальним комплексом фізико-механічних властивостей цих сплавів. Проте разом з позитивними характеристиками титанові сплави мають властивості, які обмежують їх застосування в якості конструкційних матеріалів: низькі значення твердості та зносостійкості. У зв'язку з цим актуальним на сьогодні є використання нових методів поверхневого зміцнення, які дозволили б підвищити експлуатаційні характеристики поверхні готових виробів. Одним з таких методів є лазерна обробка, яка дозволяє отримати структуру поверхневих шарів у високонерівноважних умовах [1].

Тому метою роботи є вивчення фазового складу поверхневих шарів реальної титанової лопатки газотурбінного двигуна зі сплаву ВТЗ-1 після лазерної обробки.

За об'єкт дослідження було обрано сплав ВТЗ-1 – двофазний ($\alpha+\beta$)-жароміцний сплав мартенситного класу, який широко використовується для виготовлення лопаток авіаційних двигунів.

Згідно з дифрактометричними даними у вихідному стані сплав був двофазним: твердий розчин на основі α -Ті з періодами ГЩУ ґратки $a = 0,2951$ нм, $c = 0,4682$ нм та твердий розчин на основі β -Ті з періодом ОЦК ґратки $a = 0,3306$ нм.

Після лазерного оплавлення (ЛО) в атмосфері аргону дифракційні максимуми від ґратки α -фази стали дещо ширшими, що може свідчити як про підвищення ступеня дисперсності зразків, так і про виникнення внутрішніх напружень у ґратці. Відображень від ґратки β -фази не спостерігалось. Оскільки $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення в процесі швидкого охолодження розплаву відбулося повністю та проходило переважно за мартенситним ($\beta \rightarrow \alpha'$)-механізмом.

Для зняття внутрішніх напружень та для розпаду α' -фази зразки відпалювалися. Дійсно, було зафіксовано двофазний стан α -Ті + β -Ті.

Після лазерної обробки в середовищі азоту, окрім α - та β -фаз в зоні лазерної дії (ЗЛД) фіксувався ще й кубічний нітрид титану типу TiN.

Необхідно зазначити, що відбулося деяке зменшення параметрів ґратки α -Ті після ЛО в аргоні, що може бути пояснено формуванням пересиченого твердого розчину заміщення алюмінію, молібдену та хрому в титані, оскільки їх атомні радіуси є меншими за атомний радіус титану.

Підвищення ж параметрів ґратки α -Ті після обробки в азоті. Може бути викликано тим, що частка атомів азоту могла проникати в міжвузловини ГЩУ ґратки, утворюючи твердий розчин втілення азоту в α -Ті.

Металографічно також було зафіксовано двофазну структуру. Об'ємна частка α -Ті не перевищувала 65 %.

Аналіз поперечного перерізу зони лазерної дії дозволив чітко виділити дві підзони: оплавлення, яка мала голчасту структуру та термічного впливу, яка була двофазною та збідненою β -Ті.

Інтегральні значення мікротвердості в зоні лазерного оплавлення в середовищі аргону були дещо нижчими від вихідних, що пояснюється мартенситним характером $\beta \rightarrow \alpha'$ -перетворенням, яке може приводити до зниження значень мікротвердості [2].

Після ЛО в середовищі азоту значення мікротвердості в ЗЛД зросли в 1,8...2,0 рази, це можна пов'язати з декількома факторами: зростанням ступеня дисперсності структури; утворенням високоміцного дисперсного нітриду титану; формуванням пересиченого твердого розчину впровадження азоту в α -Ті та зменшенням відносної кількості фази α -Ті.

Лазерне оплавлення поверхні є ефективним методом поліпшення механічних властивостей поверхневих шарів титанових сплавів, однак така обробка має суттєвий недолік – зростання шорсткості поверхні зразків. Це означає, що для експлуатації виробу потрібно застосовувати ще й фінішну обробку. Тому наступним кроком роботи була лазерна обробка сплаву ВТЗ-1 в режимах передоплавлення поверхні.

Після такої обробки рентгенографічно в ЗЛД зафіксувалося три фази: α -Ті, β -Ті та кубічний нітрид титану. Дифракційні максимуми від ґратки α -Ті дещо розширилися та змістилися в сторону більших кутів. Причиною цього може бути утворення твердого розчину впровадження азоту та кисню в α -Ті, що підтверджується зростанням параметрів ГЩУ ґратки.

Металографічний аналіз показав наявність лише зони термічного впливу.

Значення мікротвердості в зоні термічного впливу зросли в 1,3...1,4 рази, що пов'язано з утворенням нітридів титану та формуванням пересиченого твердого розчину впровадження азоту та кисню в α -Ті.

Таким чином, лазерна обробка в різних газових атмосферах та режимах є ефективним способом зміцнення поверхневих шарів, оскільки значення мікротвердості зростають в 1,3...2,0 рази (в залежності від режиму та атмосфери обробки), а також в деяких режимах дозволяє уникнути фінішної обробки, оскільки шорсткість поверхні залишається близькою до вихідної, що в свою чергу дозволяє підвищити продуктивність процесу, зменшити електрозатратність, тощо.

1. Filip R. Alloying of surface layer of the Ti-6Al-4V titanium alloy through the laser treatment. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 15 (1-2): 174-180 (2006).
2. Badkar D. S., Pandey K. S., Buvanashakaran G. Laser Transformation Hardening of Unalloyed Titanium Using Nd: YAG laser. *International Journal of Material Science*. 3 (4): 239-250 (2009).

Numeric modeling of the dynamic and thermodynamic properties of palladium and nickel clusters and nanoparticles

Laptev D.V.¹, Terentyev D.², Dubinko V.I.³, Irwin K.⁴

¹ B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of NAS of Ukraine,
47 Lenin Ave., 61103 Kharkov, Ukraine

² NSC Kharkov Institute of Physics and Technology, Kharkov 61108, Ukraine

³ SCK•CEN, Nuclear Materials Science Institute, Boeretang 200, Mol, 2400, Belgium

⁴ Quantum Gravity Research, Los Angeles, USA

e-mail: laptev@ilt.kharkov.ua

Hydrogen possesses a unique combination of properties, which predetermines its wide industrial application and, on the other hand, creates a number of technical problems in managing hydrogen involving processes. In this work palladium (Pd) and nickel (Ni) clusters and nanoparticles and their hydrides have been considered. Pd is a material with a strong affinity to hydrogen owing to both its catalytic and hydrogen absorbing properties [1,2]. The absorption of hydrogen produces two different phases, both of which contain palladium metal atoms in a face centered cubic (fcc, rocksalt) lattice, which is the same structure as pure palladium metal. At low concentrations up to PdH_{0.02} the palladium lattice expands slightly, from 388.9 pm to 389.5 pm. Above this concentration the second phase appears with a lattice constant of 402.5 pm. Both phases coexist until a composition of PdH_{0.58} when the alpha phase disappears. Neutron diffraction studies have shown that hydrogen atoms randomly occupy the octahedral interstices in the metal lattice (in the fcc lattice there is one octahedral hole per metal atom). The limit of absorption at normal pressures is PdH_{0.7}, indicating that approximately 70% of the octahedral holes are occupied. The absorption of hydrogen is reversible, and hydrogen rapidly diffuses through the metal lattice. Metallic conductivity reduces as hydrogen is absorbed, until at around PdH_{0.5} the solid becomes a semiconductor.

In this work, the metal clusters of Pd and Ni with icosahedral (ICO) and cuboctahedral (CUBO) morphologies have been considered as well as their hydrides nanoparticles and bulk lattices. The size and the total energy dependence on the number of atoms in the cluster has been obtained. It is shown that ICO cluster of Pd and Ni have smaller sizes than CUBO clusters with the same number of atoms. Ni clusters have smaller sizes than Pd clusters with the same number of atoms and morphology. The obtained dependency of total energy of cluster on number of atoms is almost linear for Pd and Ni clusters with ICO and CUBO morphologies. The analysis of numerical values shows that Ni ICO clusters have lower total energies than CUBO clusters with the same number of atoms, whereas in the case of Pd the result depends on the cluster size: Pd small clusters (13, 55, 147) with ICO symmetry have lower total energy, while large clusters (309 and larger) with CUBO symmetry have smaller total energy. The melting process of PdH and NiH nanoparticles has been modeled. Analysis of the radial distribution function of metal hydride nanoparticles shows the disappearing of long-range order with increasing

temperature. The computed temperature dependency of total energy shows the start of melting process at melting temperature.

1. A. I. Gusev, Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies, Moscow, 416p. 2007
2. V. Dubinko, D. Laptev, D. Terentuev et.al., Comp.Mater.Sci. 158, 389 (2019).

Non-stoichiometric defects, dielectric and magnetic properties of $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ multiferroics

Liedienov N.A.^{1,2,3}, Yuan Mengyun¹, Ziyu Wei¹, Tatarchuk D.D.⁴, Didenko Y.V.⁴, Makoed I.I.⁵, Gudimenko A.I.⁶, Pashchenko A.V.^{1,2,3}

¹State Key Laboratory of Superhard Materials of Jilin University, Changchun, China

²International Center of Future Science of Jilin University, Changchun, China

³Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin, NASU, Kyiv, Ukraine

⁴National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky KPI", Kyiv, Ukraine

⁵A. S. Pushkin Brest State University, 224016 Brest, Belarus

⁶V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NASU, Kyiv, Ukraine

Bismuth ferrite multiferroics refer to multifunctional materials and demonstrate magnetoelectric, magnetocaloric, magnetodielectric, magnetostriction, piezoelectric, pyroelectric, and other galvanomagnetic effects. They can be used for creating magnetic sensors and memory elements, and other devices of microelectronics and spintronics [1].

The ceramic $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ samples were prepared by a rapid liquid-phase sintering method [2]. A mixture of high purity La_2O_3 ($\geq 99.5\%$), Bi_2O_3 ($\geq 99.5\%$) and Fe_2O_3 ($\geq 99.5\%$) powders in stoichiometric ratio was pressed into tablets ($\text{Ø} = 8$ mm, $h = 3$ mm) under pressure $P = 200$ MPa and ($\text{Ø} = 6.3$ mm, $h = 3$ mm) under $P = 400$ MPa. The obtained samples were sintered in the air at a temperature of $t_{\text{ann}} = 850$ °C for 480 s.

According to X-ray diffraction data (see Fig. 1 (a)), all ceramic $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ samples independently of P are single-phase and show a rhombohedral $R3c$ type of distortion. The lattice parameters vary from $a = 5.5730$ Å and $c = 13.8480$ Å for a

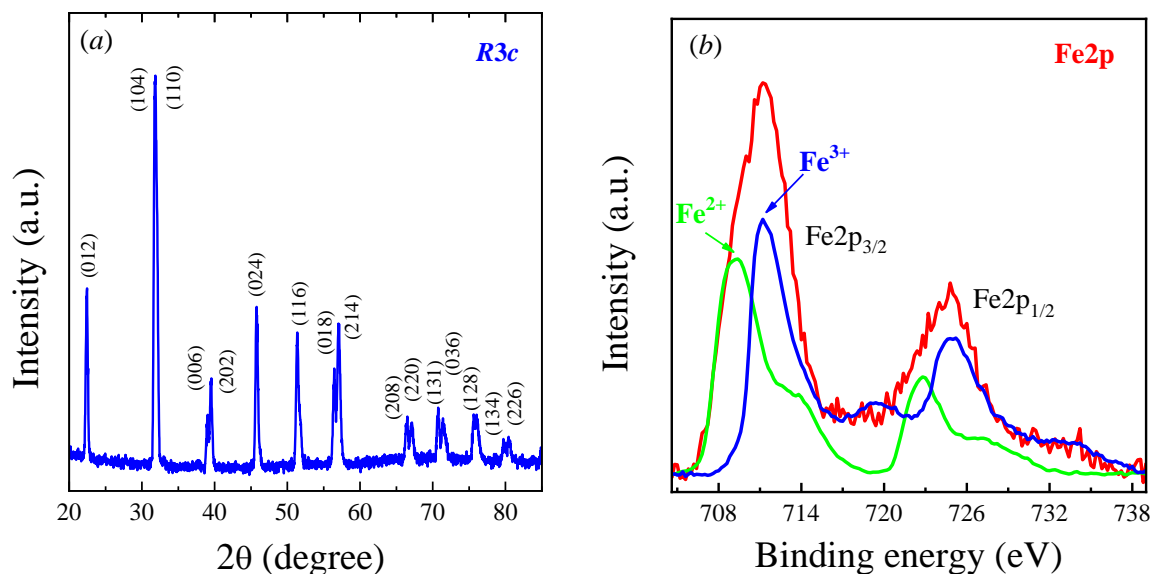


Fig. 1. X-ray pattern (a) and X-ray photoelectron spectrum of Fe2p with its decomposition into components from Fe^{2+} ions (green curve) and Fe^{3+} (blue curve) for the $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ ceramics under $P = 200$ MPa.

sample under $P = 200$ MPa to $a = 5.5734$ Å and $c = 13.8025$ Å for a sample under $P = 400$ MPa. On the basis of the defect formation mechanism [2], it was established that a real defect $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ structure contains Bi^{3+} , La^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , O^{2-} ions as well as non-stoichiometric defects, i.e. cation $V^{(c)}$ and anion $V^{(a)}$ vacancies. The availability of different valence Fe^{2+} , Fe^{3+} ions in a perovskite structure is additionally confirmed by XPS data (see Fig. 1 (b)). With increase in P the concentration of $V^{(a)}$ vacancies reduces from $V^{(a)} = 6.0\%$ for $\{\text{Bi}_{0.88}^{3+}\text{La}_{0.10}^{3+}\text{V}_{0.02}^{(c)}\}_A[\text{Fe}_{0.27}^{2+}\text{Fe}_{0.72}^{3+}\text{V}_{0.01}^{(c)}]_B\text{O}_{2.82}^{2-}\text{V}_{0.18}^{(a)}$ ($P = 200$ MPa) to 2.3% for $\{\text{Bi}_{0.88}^{3+}\text{La}_{0.10}^{3+}\text{V}_{0.02}^{(c)}\}_A[\text{Fe}_{0.05}^{2+}\text{Fe}_{0.94}^{3+}\text{V}_{0.01}^{(c)}]_B\text{O}_{2.93}^{2-}\text{V}_{0.07}^{(a)}$ ($P = 400$ MPa). According to the dielectric spectroscopy data, a complex dielectric constant $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ and dielectric loss $\tan\Delta = \epsilon''/\epsilon'$ are well fitted by the relaxation type relations (see dashed lines in Fig. 2 (a)) [2]. At room temperature, the $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($P = 200$ MPa) with oxygen non-stoichiometry $\delta \equiv V^{(a)} = 0.18$ has anomalously high values of the $\epsilon' = 5 \cdot 10^5$ at 1 Hz, the values of which decrease to 209 at 1 MHz and 10.5 at 10 GHz with increasing frequency f . In the $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($P = 400$ MPa) with $\delta = 0.07$, the ϵ' decreases to $\epsilon' = 82$ at 1 Hz and then reduces from $\epsilon' = 50$ at 1 MHz to 7.7 at 10 GHz with increasing f . The giant values of the ϵ' within the $f = 1-10^6$ Hz range for the $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($P = 200$ MPa) are associated to the charge accumulation at the intercrystalline boundaries. As shown in Fig. 2 (b), the behavior of the $M(H)$ curves testifies the availability of ferromagnetic interactions. With increasing temperature T a coercive H_C field and a residual M_r magnetization decrease from $H_C = 14$ kOe and $M_r = 0.13$ emu/g at $T = 4$ K to $H_C = 11$ kOe and $M_r = 0.11$ emu/g at $T = 300$ K.

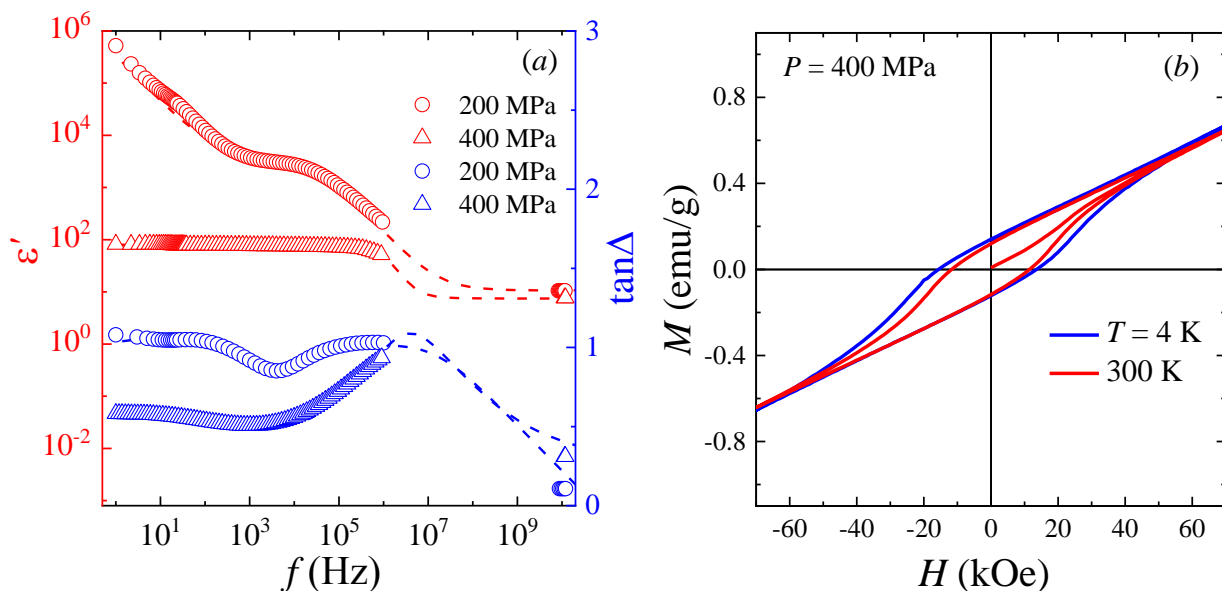


Fig. 2. Frequency dependences of the $\epsilon'(f)$ constant and the $\tan\Delta(f)$ loss (a), and the hysteresis curves of the $M(H)$ magnetization (b) for the $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ ceramics.

1. G. Catalan, J.F. Scott, Physics and applications of bismuth ferrite, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2463.
2. A.V. Pashchenko et al. Structure, non-stoichiometry, valence of ions, dielectric and magnetic properties of single-phase $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ multiferroic, *JMMM* 483 (2019) 100.

Підвищення зносо- та корозійної тривкості титану Grade 2 газовим азотуванням

Лаврись С.М., Шляхетка Х.С.

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060, Україна.*

У сучасних високотехнологічних галузях промисловості широко застосовуються легкі металеві матеріали, що працюють за умов підвищених температур та інтенсивного зношування, в тому числі в агресивних середовищах. Перспективним і поширеним представником матеріалів цього класу є титан та сплави на його основі. Завдяки своїм унікальним властивостям як: висока питома міцність, корозійна тривкість та біосумісність, його використовують в авіабудівній, космічній, машинобудівній, суднобудівній, хімічній промисловості та в медицині. Однак титан має низькі трибологічні характеристики, що призводить до поверхневого схоплювання та утворення задирів під час тертя з іншими металами. Тому застосування титану у вузлах тертя механізмів і машин без спеціальної поверхневої обробки є неможливим. Для усунення цих недоліків використовують хіміко-термічну обробку, зокрема термодифузійне насичення поверхні азотом (газове азотування), що дозволяє отримати поверхневий модифікований шар з високими антифрикційними властивостями, не погіршуючи такі важливі властивості матеріалу як корозійна тривкість та біосумісність.

У зв'язку з цим, метою даної роботи було оцінити вплив газового азотування на трибологічні та корозійні властивості титану технічної чистоти (Grade 2) після газового азотування.

Досліджували зразки розмірами 30×10×3 мм, виготовленні з технічно чистого титану Grade 2 (аналог VT1-0). Як хіміко-термічну обробку використали ізотермічне азотування за температур 750 °С (α -область) та 900 °С (близько до температури $\alpha \leftrightarrow \beta$ -перетворення) впродовж 5 год.

Трибологічні випробування проводили на машині тертя, яка реалізує зворотно-поступальний рух за схемою палець – пластина. Питоме навантаження 2 МПа; довжина доріжки тертя 2 мм; час випробувань 1800 с. Пластина виготовлена з технічно чистого титану Grade 2, палець з нержавіючої сталі 12X18H10T.

Корозійну тривкість титану марки Grade 2 у вихідному стані та після хіміко-термічних обробок оцінювали електрохімічними методами. Для вимірювання електрохімічних характеристик використовували потенціостат ІРС-Pro з трьохелектродною коміркою та ПК. Досліджували у 20 % водному розчині хлоридної кислоти. Електродні потенціали досліджуваних зразків у корозивних середовищах вимірювали відносно насиченого хлорсрібного електроду порівняння. Допоміжним електродом служила платинова сітка. Швидкість розгортки потенціалу становила 5 мВ/с.

Азотування за температури 750 °С формує на поверхні зразків плівку нижчого нітриду титану Ti_2N (ϵ -фаза). При цьому спостерігаємо збільшення міжплощинних віддалей рефлексів α -Ti, що свідчить про формування під однофазною нітридною плівкою твердого розчину азоту в титані – $Ti(N)$. Зі збільшенням температури термодифузійного насичення до 900 °С формується двофазна нітридна плівка, яка містить як нітрид нижчої валентності Ti_2N , так і моонітрид TiN (δ -фаза).

У роботі визначали кількісну характеристику антифрикційних властивостей поверхні титану – коефіцієнт тертя. Найвищим значенням коефіцієнту тертя (0,22) володіє трибопара, де титан був у вихідному стані. Азотування за температури 750 °С знижує коефіцієнт тертя даної трибопари порівняно з вихідним (0,22 проти 0,17, відповідно). З підвищенням температури хіміко-термічної обробки до 900 °С, антифрикційні властивості титану підвищуються, тобто фіксуємо зниження коефіцієнту тертя (до 0,13). Також з підвищенням температури азотування зменшується інтенсивність зношування зміцненого титану, тобто підвищується його зносотривкість.

Фіксоване підвищення триботехнічних характеристик обумовлено тим, що під час тертя необробленого титану у парі зі сталлю реалізується адгезійний механізм зношування з характерними для нього глибокими повздовжніми канавками та мікрОВИРИВАМИ на поверхні. На контактній поверхні зразків з меншою міцністю матеріалу (титан) утворюються хаотично розташовані вириви, а на зразках з більшою міцністю (сталь) – налипання. За рахунок формування після азотування твердого нітридного шару кількість виривів та їх розміри на контактній поверхні зменшується. При цьому зі збільшенням температури азотування складова адгезійного механізму зношування зменшується на фоні збільшення складової абразивного зношування для даної трибопари.

Встановили, що досліджувані режими азотування ефективно підвищують корозійну тривкість титану Grade 2 у 20 % розчині хлоридної кислоти. Після азотування за температур 750 °С та 900 °С значення струмів корозії знижуються на порядок порівняно з необробленим зразком, та становлять 0,0044 та 0,0046 А/м², відповідно. Відтак і корозійна тривкість таких зразків на порядок вища, ніж необробленого титану марки Grade 2. Значення потенціалу корозії зміщуються в бік додатніх значень (-0,39 та -0,43 В проти -0,59), що свідчить про облагородження матеріалу. Незважаючи на те, що за 900 °С формується нітрид TiN , котрий є стійкішим від TiN_2 , значення струмів корозії таких зразків є на одному рівні. Причиною цього може бути значне підвищення шорсткості поверхні у випадку формування нітриду TiN , котре зумовлює збільшення фактичної площі контактування матеріалу з агресивним середовищем, а також збільшення мікрODEFEKTІВ покриття.

Таким чином, потовщення нітридного покриття за рахунок підвищення температури азотування підвищує зносостійкість в умовах сухого тертя в парі з нержавіючою сталлю та корозійну тривкість у 20 % розчині хлоридної кислоти титану технічної чистоти Grade 2.

Широкозонний напівпровідниковий кристал Tl_4CdI_6 – перспективний матеріал для детекторів жорсткого випромінювання: Зонна структура і щільності електронних станів

Лужний І.В.¹, Хижун О.Ю.¹, Бекєньов В.Л.¹, Парасюк О.В.²

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3, Київ, 03142, Україна,
e-mail: luzhnyi92ivan@gmail.com

²Кафедра неорганічної та фізичної хімії, Східноєвропейський національний
університет імені Лесі Українки, проспект Волі, 13, 43025 Луцьк, Україна

Напівпровідники типу Tl_4VX_6 (V – Cd, Hg; X – I, Br, Cl) інтенсивно досліджуються в останні роки завдяки тому, що вони демонструють низку цікавих властивостей, зокрема перспективність їх застосування в оптоелектроніці та в якості матеріалів для детектування жорсткого випромінювання. Передбачається, що для таких галогенідів характерна сильна анізотропія кристалічної структури зі збереженням суттєвого вкладу іонної компоненти у хімічний зв'язок. Зокрема, це характерно для таких галогенідів, як $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ [1], Tl_4HgBr_6 [2,4] і Tl_4HgI_6 [3,4]. В даній роботі ми дослідили особливості електронної структури та хімічного зв'язку кристалу Tl_4CdI_6 .

Кристалічна структура сполуки Tl_4CdI_6 добре описується в тетрагональній сингонії, що відноситься як до просторової групи $P4nc$ (№ 104), так і до просторової групи $P4/mnc$ (№ 128). Кожна структура містить дві формульних одиниці в елементарній комірці.

Розрахунки зонної структури і щільності станів Tl_4CdI_6 проводили повнопотенціальним лінеаризованим методом плоских хвиль (FLAPW) за допомогою програмного комплексу WIEN97 [5]. Радіус muffin-tin сфери для Tl був узятий рівним 3.5 ат.од., для Cd і I – 2.6 ат.од. Параметр RK_{max} , який визначає число базисних функцій, що включаються у розрахунок, був рівним 8.0, а $GMAX$ – 12. У розкладанні потенціалу несферичні вклади враховувалися до $l=6$. Обмінно-кореляційний потенціал був узятий в формі узагальненого градієнтного наближення (generalized gradient approximation – GGA) відповідно до роботи [6]. Інтегрування по зоні Бріллюена проводили методом тетраєдрів [7] з використанням 1000 k -точок в повній зоні Бріллюена. Збіжність ітераційного процесу контролювали за допомогою інтегральної різниці заряду $q = \int |\rho_n - \rho_{n-1}| dr$, де $\rho_{n-1}(r)$ – вхідна щільність заряду, $\rho_n(r)$ – вихідна щільність заряду. Обчислення переривали при виконанні умови $q \leq 0.00001$. Для обчислення щільності станів була проведена додаткова ітерація з використанням 2000 нееквівалентних k -точок в повній зоні Бріллюена.

Результати розрахунку щільності електронних станів для двох просторових груп, у котрих може кристалізуватися сполука Tl_4CdI_6 , як видно з рис. 1, практично збігаються. За даними розрахунку галогенід Tl_4CdI_6 є

прямоzonною сполукою з енергетичною щільною в обох структурах в точці Γ , рівною 2.03 eV.

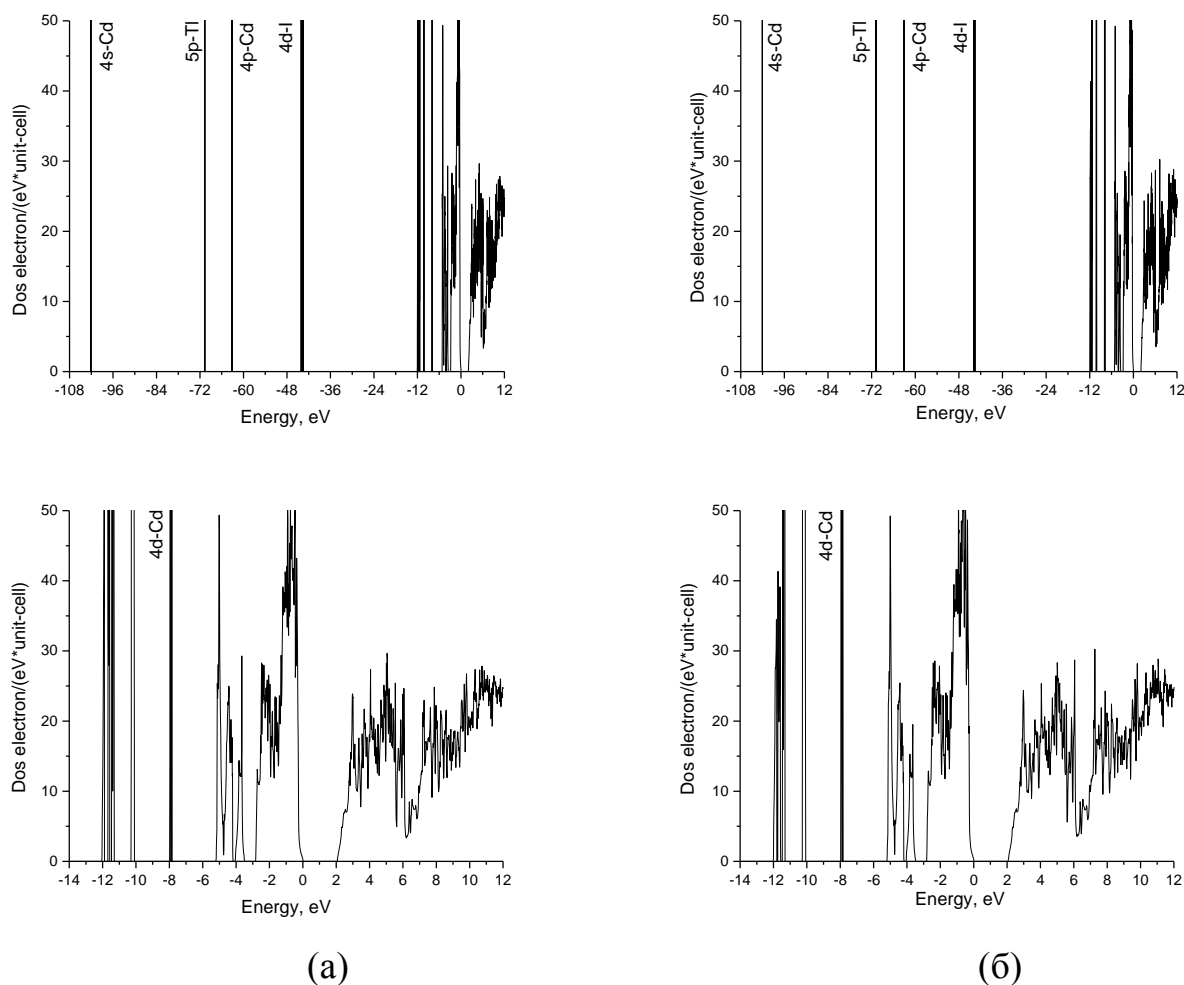


Рис. 1. Повні щільності електронних станів Tl_4CdI_6 у наближенні просторової групи $P4nc$ (а) і $P4/mnc$ (б).

1. O.Y. Khyzhun, M. Piasecki, I.V. Kityk, I.V. Luzhnyi, A.O. Fedorchuk, P.M. Fochuk, S.I. Levkovets, M.V. Karpets, O.V. Parasyuk. $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$: Single crystal growth, electronic structure and piezoelectric properties. *Journal Solid State Chemistry*. 242 (2016) 193-198.
2. A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, T.V. Vu, P.N. Shkumat, P.M. Fochuk, O.V. Parasyuk, I.V. Kityk, I.V. Luzhnyi, O.Y. Khyzhun, M. Piasecki. Manifestation of anomalous weak space-charge-density acentricity for a Tl_4HgBr_6 single crystal. *Inorganic Chemistry*. 55 (2016) 10547–10557.
3. O.V. Parasyuk, O.Y. Khyzhun, M. Piasecki, I.V. Kityk, G. Lakshminarayana, I.V. Luzhnyi, P.M. Fochuk, A.O. Fedorchuk, S.I. Levkovets, O.M. Yurchenko, L.V. Piskach. Synthesis, structural, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies and IR induced anisotropy of Tl_4HgI_6 single crystals. *Materials Chemistry and Physics*. 187 (2017) 156-163.
4. V. O. Yukhymchuk, V. M. Dzhagan, N. V. Mazur, O. V. Parasyuk, O. Y. Khyzhun, I. V. Luzhnyi, A. M. Yaremko, M. Ya. Valakh, A. P. Litvinchuk. Experimental and theoretical study of Raman scattering spectra of ternary chalcogenides Tl_4HgI_6 , Tl_4HgBr_6 , and $TlHgCl_3$. *J Raman Spectrosc.* 2018, 49,1840.

5. P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz (1997), WIEN97, Vienna University of Technology (Improved and update Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59, 399-415 (1990)).
6. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation// Phys. Rev. B 46, N 11, (1992) 6671-6687.
7. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev., B49, N 23 (1994) 16223-16233.

Дослідження впливу параметрів режиму 3D друку на структуру та механічні властивості 3D моделей із полілактиду

Масючок О.П., Юрженко М.В.

*Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона Національної академії наук України
Україна, Київ 03680, вул. Казимира Малевича 11, e-mail: omasiuchok@gmail.com*

Нині адитивні технології, яскравим прикладом яких є тривимірний друк, являють собою один з напрямів, що динамічно розвивається і відкриває все нові можливості використання 3D технологій у різних галузях людської діяльності. Існує значна кількість технологій створення реальних об'єктів з 3D моделей. Однією з найбільш поширених є FDM (Fused Deposition Modeling) або FFF (Fused Filament Fabrication) 3D друк пластиком за рахунок доступності та практичності. Моделювання методом наплавлення (FDM /FFF) передбачає створення тривимірних об'єктів шляхом накладання послідовних розплавлених шарів термопластичного матеріалу за даними цифрової моделі. У якості витратних матеріалів для 3D друку даним методом використовують всі термопластики та композитні матеріали на їх основі, включаючи акрилонітрилбутадієнстирол (ABS), полілактид (PLA), поліетилентерефталат (Co-PET), полікарбонат (PC), полістирол та інші, що постачаються у вигляді катушок філаменту.

У даній роботі як витратний матеріал був використаний філамент з полілактиду – PLA виробництва компанії MonoFilament. 3D моделі із PLA по технології FDM /FFF були отримані при різних швидкостях (20, 50, 80, 110 мм/с) та способах (по одному зразку окремо та одночасно по 4 шт) друку. Після чого за допомогою стандартизованого випробування на одновісне розтягування була проведена оцінка міцності зчеплення між шарами отриманих зразків. Найкращий результат (56,9 МПа) був отриманий у випадку друку 3D моделі при швидкості 80 мм/с, що є близьким до табличного значення межі міцності при розтягуванні PLA – 57,8 МПа. При друці з такою ж швидкістю відразу чотирьох деталей паралельно, коли сопло переходить від однієї моделі до іншої, відбувається зниження температури та пластичності верхніх шарів виробу, що обумовлено збільшенням часу охолодження, і наступні шари розплавленого матеріалу лягають на основу, що вже частково встигла затвердіти. Це призводить до зниження адгезії та погіршення контактного механічного зчеплення між шарами надрукованого виробу і, як наслідок, зниження міцності (20,7 МПа). З іншого боку, це дає можливість керувати механічними властивостями виробу при друці і отримувати в бажаних місцях деталі задану міцність. Або ж, якщо використання виробу не передбачає його експлуатацію в умовах навантаження, то друк відразу декількох деталей дозволяє скоротити час на процес їх виготовлення.

Effect of high energy electron irradiation on structure and optical properties of TiO₂ films

Myroniuk D. V.¹, Ievtushenko A. I.¹, Maslyuk V. T.², Strelchuk V. V.³, Kolomys O. F.³, Timofeeva I. I.¹, Brus V. V.⁴

¹Frantsevich institute for problems of materials science NAS Ukraine, 3 Krzhyzhanovskiy str., 03142 Kyiv, Ukraine e-mail: denysmyroniuk@gmail.com

²Institute of electron physics NAS Ukraine, 21 Universytetska str., 88017 Uzhgorod, Ukraine,

³Lashkaryov Institute of semiconductor physics NAS Ukraine, 41 Nauky av., 03028 Kyiv, Ukraine

⁴Yuri Fedkovych Chernivtsi national university, 2 Kotsiubynskiy str., 58012 Chernivtsi, Ukraine

Titanium dioxide (TiO₂), one of the best prospective transparent conductive oxides, is widely used in different semiconductor devices due to its high transparency for visible light, large value of the refractive index, controllable specific resistance, good adhesion and high chemical resistance [1]. Also, TiO₂ is environment friendly. The value of the band gap energy of TiO₂ varies from 3.15 to 3.5 eV depending on the crystalline structure and deposition technology [1-3]. The radiation influence makes the scientific interest to the material in the radiation environment such as at the low earth satellite orbits. Thus, the studies on changing of a structure, vibrational and optical properties in the radiation environment are important for space applications of materials and devices based on TiO₂.

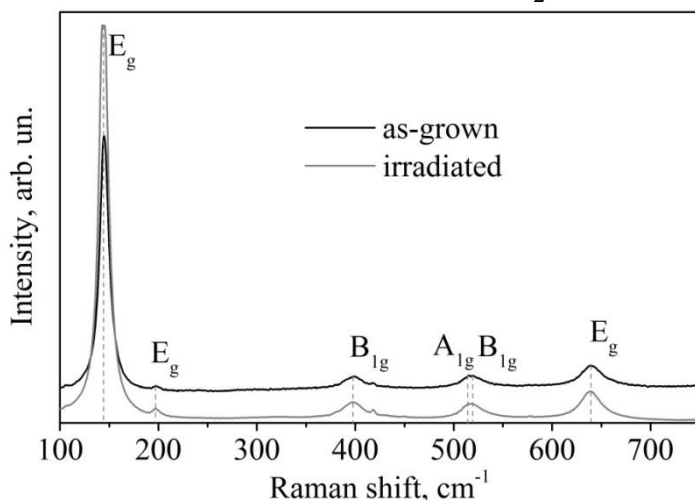


Fig. 1 Raman spectra of TiO₂ films as-grown and irradiated by electrons

Titanium dioxide films were grown by DC magnetron sputtering on sapphire substrates. The samples were irradiated at room temperature by 10 MeV electrons at fluences up to $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. As-grown and irradiated samples were investigated by X-ray diffraction, photoluminescence and Raman scattering.

Raman spectra of as-grown

and irradiated films confirm the anatase phase of TiO₂ (Fig. 1). Raman modes can be assigned to

the Raman spectra of the anatase single crystal [4]: $\sim 144 \text{ (E}_g\text{)}$, $197 \text{ (E}_g\text{)}$, $399 \text{ (B}_{1g}\text{)}$, $513 \text{ (A}_{1g}\text{)}$, $519 \text{ (B}_{1g}\text{)}$ and $639 \text{ cm}^{-1} \text{ (E}_g\text{)}$.

The effect of electron irradiation on TiO₂ films properties is discussed.

1. Diebold U 2003 *Surf. Sci. Rep.* 43 53.
2. Richards B S 2002 Novel uses of titanium dioxide for silicon solar cells *PhD Thesis*, University of New South Wales, Sydney.
3. Brus V V 2010 *Eastern-Eur. J. Enterprise Technol.* 47 13.
4. T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, 1978 *J. Raman Spec.* 7 321.

Визначення коефіцієнту температуропровідності матеріалів за допомогою метода модуляційної поляриметрії

Мінайлова І.А., Матяш І.Є.

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

Якщо тіло нагрівати нерівномірно, у ньому з'являється потік тепла, який переноситься за допомогою механізмів теплопереносу. При невисоких температурах механізмом теплопереносу тепла є звичайна теплопровідність речовини, тому саме вона сприяє поширенню енергії й вирівнюванню температури. Крім того, в невеликому діапазоні температур, коефіцієнт теплопровідності і теплоємність речовини майже не змінюються, а рівняння теплопровідності є лінійним:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad a = \frac{\lambda}{C_m \rho}, \quad \left[\frac{m^2}{c} \right] \quad (1)$$

де a - коефіцієнт температуропровідності, λ - теплопровідність, C_p - питома теплоємність, ρ – щільність речовини. Температуропровідність характеризує процес встановлення температурного градієнту в матеріалі при його нагріванні або охолодженні.

Для експериментального визначення коефіцієнту температуропровідності була використана техніка модуляційної поляриметрії [1], принцип дії якої засновано на реєстрації циркулярної компоненти випромінювання, що має лінійний зв'язок з механічним напруженням.

Зразками було обрано 3 типи некристалічних матеріалів: оптичне кварцове скло КВ, КІ та сапфір оптичний (лейкосапфір). Зразки по черзі встановлювалися на нагрівач і вимірювалася величина механічного напруження у зразку як функція часу $\sigma(t)$ в декількох координатах зразка від нагрівача уздовж напрямку теплового потоку.

На рис.1, а представлено $\sigma(t)$ для скла КВ в координатах 10, 20, 30 мм від нагрівача; на рис. 1, б – для скла КІ в координатах 2, 6, 10 мм від нагрівача; на рис. 1, в - для сапфіру в координатах 10, 11, 12 мм. Далі будуюмо графіки залежностей $y_{max}(t)$, де $y_{max}(t)$ – координата вимірювання зразка, t – час, при якому спостерігається максимум на $\sigma(t)$. На рис. 1, г зображено $y_{max}(t)$ для скла КВ; на рис. 2, д – $y_{max}(t)$ для КІ і на рис. 1, є – $y_{max}(t)$ для сапфіру.

Коефіцієнт температуропровідності a в твердих тілах є аналогією коефіцієнту дифузії молекул в рідинах і газах [2]. Тому, якщо $\Delta y = y_{i+1} - y_i$ - ширина області зразка, в якій зосереджена основна кількість тепла за час $\Delta t = t_{i+1} - t_i$, то з міркувань розмірності ясно, що $\Delta y^2 \approx a \Delta t$, $\Delta y \approx \sqrt{a \Delta t}$ [2].

Швидкість розповсюдження тепла $\frac{dy}{dt} \approx \sqrt{\frac{a}{\Delta t}} \approx \frac{a}{\Delta y} \approx \frac{\Delta y}{\Delta t}$. Звідси легко розрахувати

коефіцієнт температуропровідності $a = \frac{\Delta y^2}{\Delta t}$ з лінійних залежностей рис. 1, г, д,

є. Для скла КВ $a = 0.6803 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, для скла КІ $a = 0.85 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, для сапфіру $a = 1.43 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$. Для порівняння наведемо коефіцієнт температуропровідності з

довідника [3] для скла КВ $a = 0.7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 / \text{с}$, для КІ $a = 0.841 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 / \text{с}$, для сапфіру $a = 1.42 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 / \text{с}$.

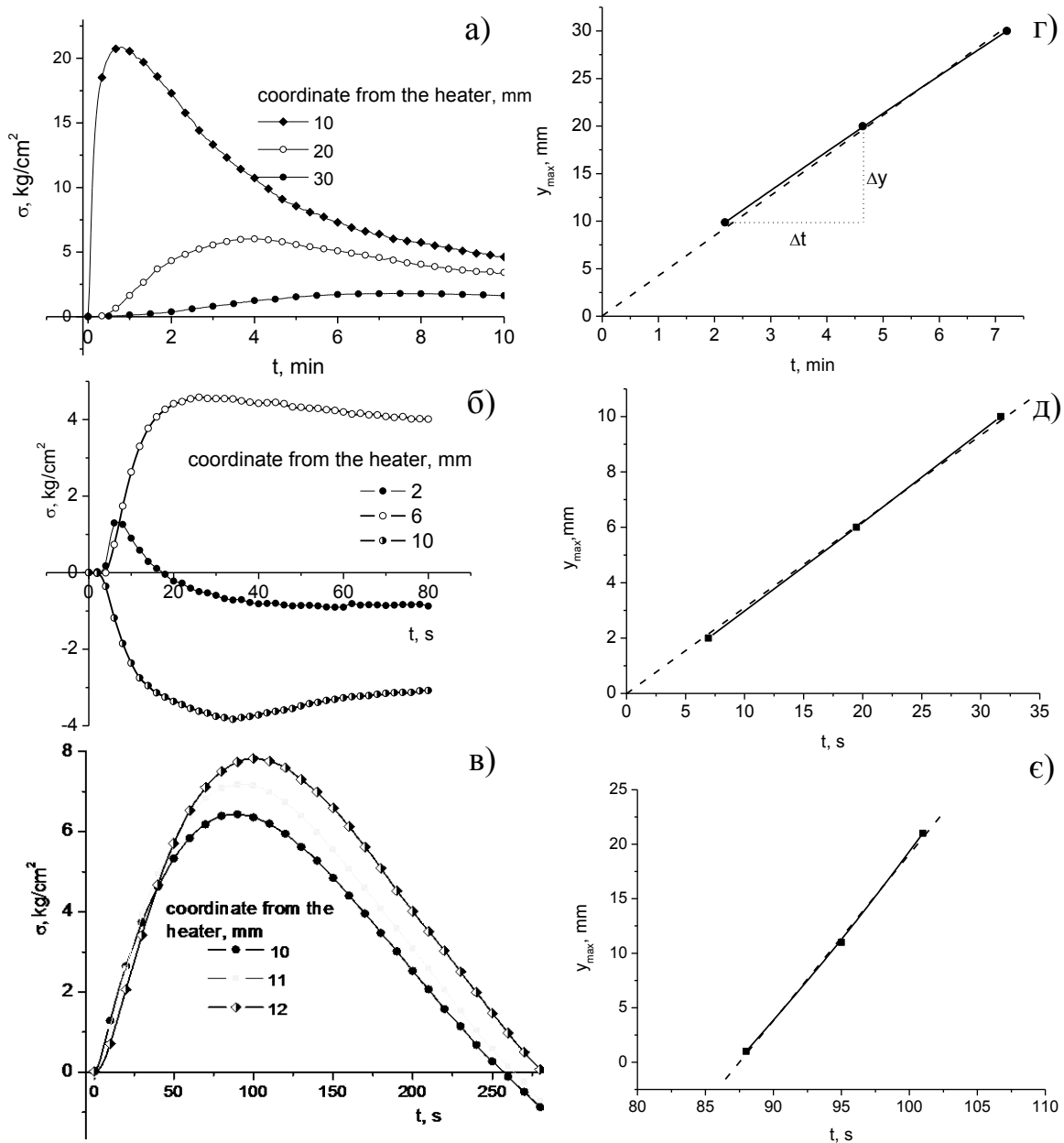


Рис. 1 Часові залежності механічних напружень $\sigma(t)$ в різних точках зривка від нагрівача у напрямку теплового потоку у склі КВ (а), КІ (б), лейкосапфірі (в); часові залежності екстремумів механічного напруження $y_{max}(t)$ у склі КВ (г), КІ (д), лейкосапфірі (е).

1. И.Е. Матяш, И.А. Минайлова, О.Н. Мищук, Б.К.Сердега, Модуляционная поляриметрия термоупругости, индуцированной тепловым излучением в стекле, ФТТ 56, 7 (2014).
2. Я.Б.Зельдович, Ю.П. Кайзер. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966, 687 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8. Под ред.
4. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой, Л.: Химия, 1983, 232 с.

Аналіз фононної компоненти в спектрах дихроїзму одновісно деформованого кремнію

Матяш І.Є., Мінайлова І.А.

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

У переважній більшості робіт експериментальне отримання спектрів дихроїзму зводилося до вимірювання спектрів поглинання або відбивання при двох ортогональних лінійно поляризованих хвилях зондуючого випромінювання і подальшого обчислення з них спектра дихроїзму. Подібний підхід можна застосувати, в основному, до природно анізотропних речовин з сильною анізотропією, так як в цьому випадку неминучі помилки вимірювання, як правило, нехтовно менші корисного сигналу.

Але, як відомо, кристали кремнію належать до кубічної сингонії, і їм властива діелектрична ізотропія. Тому тільки в наслідок спрямованого зовнішнього впливу, що понижує симетрію кристала чи електронної структури в них може спостерігатися ефект дихроїзму. При цьому величина вказаного впливу, наприклад одновісного стискання, повинна бути достатньо малою для незмінності параметрів матеріалу, що робить традиційний метод вимірювання дихроїзму мало придатним. У разі ж використання техніки модуляційної поляриметрії, яка забезпечує виявну здатність відносно величини анізотропії на рівні $\Delta n/n \approx 10^{-6}$ [1], відкривається можливість отримувати спектри не тільки природного, але і наведеного дихроїзму при незначних зовнішніх впливах на зразки. Також модуляційна поляриметрія дає можливість безпосередньо вимірювати спектральний розподіл чи інший параметр дихроїзму, що дозволяє істотно підвищити інформаційну здатність спектрів, та очікувати виявлення таких їх особливостей, які проявляються тільки диференціальною методикою.

Насамперед, це особливості спектрів пов'язані з фононами, оскільки в кристалі кремнію міжзонні переходи під дією випромінювання в діапазоні енергій, що міститься між значенням забороненої зони ($E_g = 1,142$ eV) та найближчим вертикальним переходом при $h\nu = 3$ eV, відбуваються з їх поглинанням або випромінюванням [2]. Також варто врахувати, що в результаті одновісної деформації кристалу кремнію уздовж кристалографічного напрямку [111] знімається виродження валентних зон, а вздовж двох інших головних напрямків - і зони провідності. Це призводить до того, що єдиним чином можливий перехід в ізотропному випадку розпадається на чотири, що розрізняються як значеннями енергій, так і правилами відбору по відношенню до станів поляризації. Різниця коефіцієнтів поглинання кристалу, що виникла внаслідок цього, призводять до появи різниці в величинах коефіцієнтів пропускання $T_{\perp}(h\nu) \neq T_{\parallel}(h\nu)$. Спектральні залежності величини їх різниці $\Delta T(h\nu)$ для зразка кремнію одновісно деформованого різними зусиллями вздовж орієнтації [100], наведені на рис. 1.

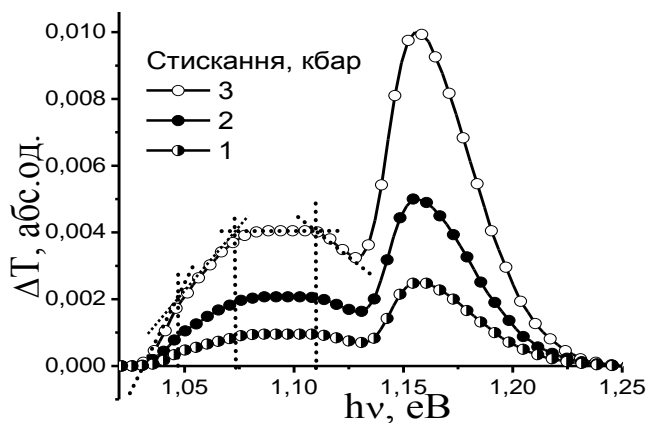


Рис.1. Спектральні залежності поляризаційної різниці для кристалу Si при різних величинах деформації вздовж [100]

валентної зони, так і зони провідності. Більш того, видно, що спектри складаються з кусочно-лінійних залежностей, з'єднаних плавними перегинами.

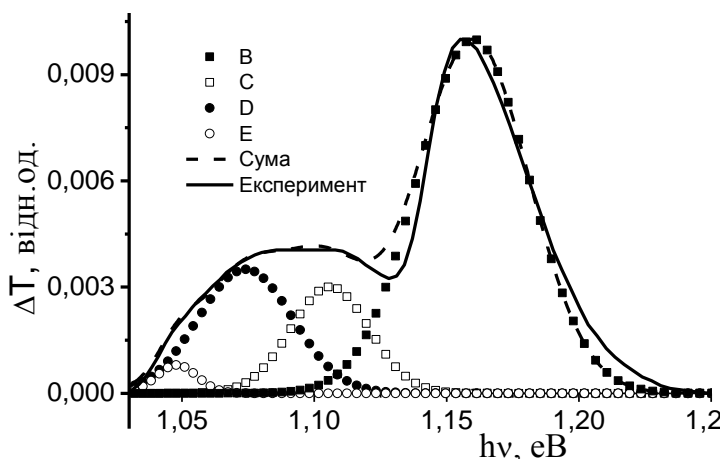


Рис.2. Розкладання спектральної залежності поляризаційної різниці з використанням функції Гауса.

функції Гауса. Результат процедури показано на рис. 2. Із нього слідує, перш за все те, що В-смуга є по суті похідною краю поглинання в моделі елементарного осцилятора. Інші три смуги відповідають за фоні компоненти, що супроводжують збудження електронів із валентної зони в зону провідності. В сумі вони практично ідеально узгоджуються з частиною тонкої структури спектру на рис.1. Якщо надати забороненій зоні величину $E_g = 1.142$ eV, то кожна зі смуг C-D-E займає положення нижче цієї величини на 1-2-3 ТА-фонона з енергією біля 30 меВ. Таким чином методом модуляційної поляриметрії у Si виявлено поляризаційно залежну компоненту поглинання з участю ТА фонона та показано можливість використання методики в дослідженнях особливостей зонного спектра кристалів.

Як видно з рисунку, зразок, що деформується вздовж кристалографічної осі [100], на відміну від простої похідної демонструє складну структуру залежності поляризаційної різниці $\Delta T(h\nu)$. Перш за все, вона проявляється в наявності двох екстремумів, частотне положення яких не залежить від величини деформуючого зусилля, а їх ординати лінійно пов'язані з величиною розщеплення, як

Апроксимація лінійних ділянок до послідовного перетину дає інформацію про деякі закономірності в їх розташуванні по осі енергій, наприклад, третя ділянка, що розташована між значеннями енергії 1.075 eV і 1.109 eV чудово узгоджується з подвоєною енергією акустичного фонона ТА [3]. Однак, насамперед отримана сукупність ознак дозволяє визначитися з кількістю компонент в задачі розкладання спектру рис. 1 з використанням

1. Б.К. Сердега. Модуляційна поляриметрія.- Київ: Наукова думка, 241с (2011).
2. G.G.Macferlane, T.P.McLean, J.E.Quarington, V.Roberts, Fine structure in the absorption-edge spectrum of Si. // Phis.Rev. 111(5), pp.1245-1254 (1958).
3. F.A.Jonson, Lattice absorption bands in silicon. // Proc.Phys.Soc. 73(470), pp.265-272 (1959).

Адсорбція Cr(VI) із водних розчинів композитами глауконіт/поліанілін

Нестерівська С.П., Макогон В.М., Яцишин М.М.

*Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна
e-mail: solomiia.nesterivska@gmail.com*

Створення композитних матеріалів на основі електропровідних полімерів (ЕПП), зокрема поліаніліну (ПАН) та природних мінералів (ПМ) є актуальним завданням хімії електропровідних полімерів. Для цих цілей використовують різні ПМ, як от монтморилоніт, каолініт (каолін), цеоліт, тощо [1]. Такі матеріали набувають гібридних властивостей (покращених фізико-хімічних властивостей), а саме ЕПП стає більш термічно стійким, а ПМ в композиті ніби стає електропровідним. Вміст ЕПП в таких композитах може бути різним [1]. Розроблено багато методів синтезу композитів природний мінерал/поліанілін (ПМ/ПАН). Однак, найпоширенішим методом є хімічна окиснювальна поліконденсація аніліну в кислотних водних розчинах за наявності дисперсії ПМ. Окрім названих вище властивостей композитних матеріалів вони також мають адсорбційну здатність до багатьох компонентів, зокрема Cr(VI). Такі адсорбенти є доступними, недорогими і перспективними матеріалами, які можуть бути застосовані для очищення різних вод від Cr(VI). Нами впродовж тривалого часу досліджуються композити глауконіт/поліанілін (Гл/ПАН) [1–4].

Метою цього нашого дослідження було встановлення можливості адсорбційної здатності композитів Гл/ПАН за різного співвідношення Гл : ПАН та ефективності адсорбції стосовно Cr(VI) із водних розчинів $K_2Cr_2O_7$. Адсорбційні властивості композитів Гл/ПАН стосовно Cr(VI) із водних розчинів порівнювали із ПАН, синтезованим в цих самих умовах.

Зразки ПАН та Гл/ПАН, синтезували окисненням аніліну амоній пероксодисульфатом у водних розчинах різних концентрацій H_3PO_4 та різних кількостей Гл (родовище Адамівське 2, Хмельницької області). Співвідношення ПАН : Гл позначено в дужках біля назви композиту. Адсорбцію Cr(VI) досліджували спектрофотометрично за допомогою Cadac 100.

Питома адсорбція Cr(VI), синтезованими зразками, набуває високих значень, які відповідають практично 100 % ефективності (див. рис. а). Величину адсорбції перераховано на один грам адсорбента. Не дивлячись на зменшення вмісту ПАН в композитах величина адсорбції є високою, подібно як і за низьких вмістів Гл. Однак, зі зменшенням вмісту ПАН, а відповідно і збільшенням вмісту Гл швидкість адсорбції дещо зменшується (див. рис. б). Основним адсорбентом Cr(VI) є ПАН, тоді як чистий Гл адсорбує незначну кількість Cr(VI) (див. рис. а, крива б). Питома адсорбція Cr(VI) зразком Гл становить $\sim 0,01$ моль/г. В процесі синтезу композитів Гл/ПАН адсорбційні центри Гл є зайнятими макромолекулами поліаніліну. Нами встановлено, що

питома площа поверхні Гл ($\sim 56 \text{ м}^2/\text{г}$) зменшується майже вдвічі при синтезі композиту за співвідношення Гл : ПАН рівному 1 : 1.

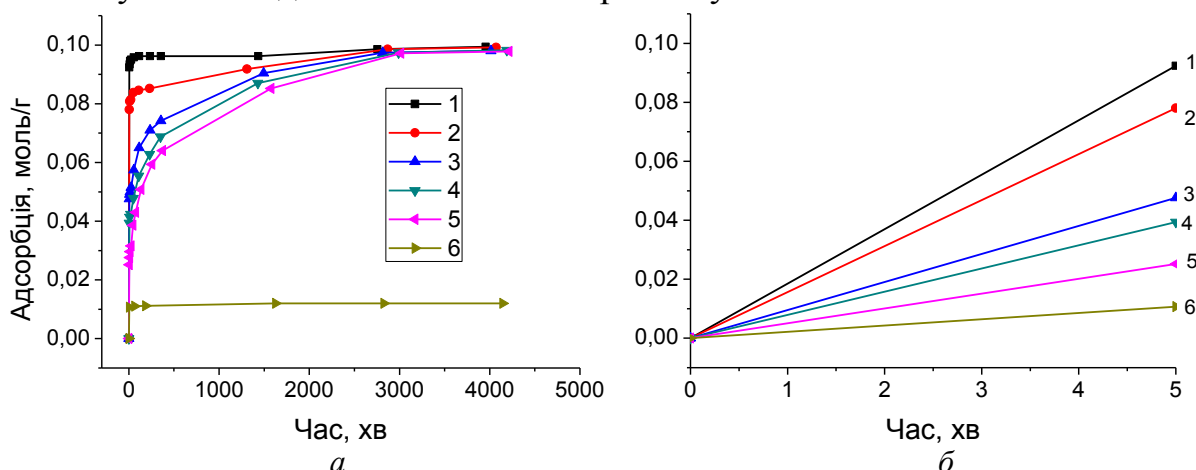


Рисунок. Кінетика адсорбції $0,05 \text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ зразками: 1 – ПАН; 2 – Гл/ПАН (1:1); 3 – Гл/ПАН (2:1); 4 – Гл/ПАН (5:1); 5 – Гл/ПАН (8:1); 6 – Гл. *а* – впродовж тривалого часу, *б* – на початкових стадіях

Швидкість адсорбції синтезованими зразками є високою на початкових стадіях впродовж 5 хв (рис. *а*, криві 1–5). Збільшення вмісту Гл, а відповідно зменшення вмісту ПАН в композитах, призводить до зменшення швидкості адсорбції Cr(VI) із водних розчинів. Однак, при цьому ефективність є практично 100 %, як і ефективність адсорбції Cr(VI) зразком ПАН та іншими зразками композитів.

1. Яцишин М., Макогон В., Ціко У., Решетняк О. Композитні матеріали на основі поліаніліну та природних мінералів: короткий огляд. 1. Особливості синтезу, властивості та застосування // Праці НТШ. Хім. науки. – 2018. – Т. 53. – С. 92–131.
2. Yatsyshyn M., Saldan I., Milanese C. [et al.] Properties of Glaucosite/Polyaniline Composite Prepared in Aqueous Solution of Citric Acid // J. Polym. Environm. – 2016. – Vol. 24. – P. 196–205.
3. Yatsyshyn Mykhaylo, Makogon Viktoriia, Reshetnyak Oleksandr [et al.]. Properties of the hybrid glaucosite/polyaniline composites synthesized in the aqueous citrate acid solutions // Chem. Chem. Technology. – 2016. – No 4. – P. 429–435.
4. Макогон В., Нестерівська С., Герман Н., Яцишин М. Синтез композитів глауконіт/поліанілін, допований фосфатною кислотою, та їхні властивості // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хімічна. – 2019 – Вип. 60 – 11 с. (в друці).

Композиційний матеріал на основі стабілізованого діоксида цирконію і манганіта неодима з надлишковим марганцем

Новохацька А.О.^{1(*)}, Акимов Г.Я.¹, Коваленко Л.Л.²

¹Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України, пр. Науки 46, Київ, 03028, Україна

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

Керамічні паливні комірки є одними з найбільш перспективних пристроїв, які перетворюють хімічну енергію безпосередньо з палива в електричну. Великий вплив на продуктивність комірки, а саме електронна та іонна провідності комірки, має склад і мікроструктура катодного матеріалу.

В даній роботі було вперше виконано дослідження впливу надлишкового марганцю на формування структури, а саме фазовий склад, параметри структури, мікроструктуру і щільність зразків, та електропровідність при температурах 20-200 °С композитних катодних матеріалів на основі $(\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0$ і $0,2$) і 10 мол.% Sc + 1 мол.% CeSZ.

Згідно результатам скануючої електронної мікроскопії і x-променевого аналізу встановлено, що композит з надлишковим марганцем ($x=0,2$), спечений при 1000 °С, повністю відповідає потребам до катодного матеріалу середньо температурних керамічних паливних комірок, а саме порувата мікроструктура з формованими перешийками між зернами катодного і електролітного матеріалів із середнім розміром зерен 0,25 мкм для манганіту і 5,4 мкм для цирконію (рис. 1,а), збереження фазового складу та кристалічної структури, відсутність

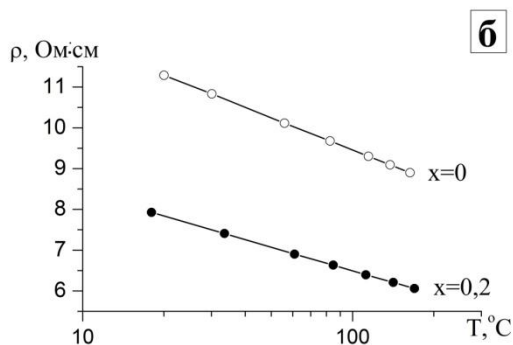
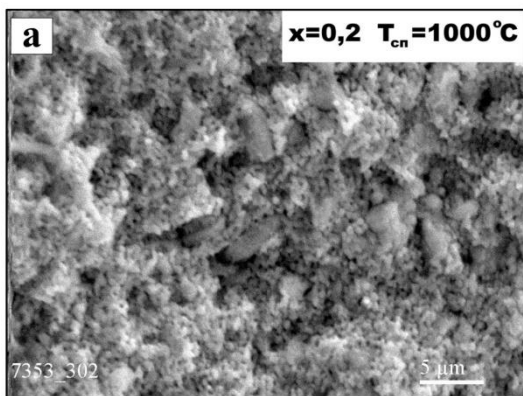


Рис.1 – СЕМ зображення поверхні зразку композиту (а) і температурні залежності питомого опору ρ (б) зразків з різною концентрацією x .

інших фаз обох матеріалів композиту. На підставі отриманих даних температурних діаграм комплексного імпедансу в координатах Найквіста була побудовані температурні залежності питомого опору для зразків з $x=0$ і $0,2$ (рис. 1,б), а також розраховано енергію активації, яка становить 0,38 і 0,52 еВ, відповідно. Як видно, питомий опір зразку з надлишковим марганцем ($x=0,2$) в

два рази нижче опору для $x=0$ у всьому діапазоні температур. Це пов'язано з тим, що надлишковий марганець в манганіті суттєво впливає на формування структури та провідність композитних катодних матеріалів, а саме, він забезпечує формуванню необхідних розмірів зерна і пористості, збереженню фазового складу і високу провідність композиту.

Composite materials with immobilized bioactive compounds on inorganic matrixes (clays, nanosilica)

Paientko V.V.

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine,
17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, payentkovv@gmail.com*

The structure and dispersion of natural silicates are important properties due to which these minerals are used in cosmetology. The combination of such properties as abrasivity, adsorptivity and colloidal ones create preconditions for use of silicates as carriers of biologically active substances (BAS), including vitamins and cosmetic fillers.

The kinetics of BAS release is controlled by the chemical nature of the surface and by the porous structure of the carrier. Changing the porosity and the the surface properties due to the use of aluminosilicate matrixes of different structures as carriers, release allows controlled their of biologically active substances, prolonging the term of the effective use. In addition to the fact that these carriers allow to transport BAS, they have biocompatibility and bioavailability, without causing noallergic reaction.

Natural minerals contain various trace elements, which also affect the properties of BAS, forming complex compounds with them.

In this work the results are presented of obtaining and testing of composite materials of Azadirachta indica powder-aluminosilicate as an additive to cosmetic products. In shampoos, the presence in the Azadirachta indica powder of vitamins A, E and B contribute to strengthening the roots of hair, prevents alopecia, aluminosilicates have a capability to catalyze biochemical reactions, including those in contact with the skin, promotesthe normalization of the metabolic processes responsible for cell growth and tissue regeneration.

Структура та властивості термітних латуней

Жигуц Ю.Ю., Пасемко В.В.

*ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
88000, Ужгород, Україна*

У 30-х роках минулого століття вперше був запропонований промисловий спосіб отримання термітних сплавів. Для синтезу мідних сплавів та для їх зварювання найбільш доцільним може бути алюмінотермічний спосіб, який полягає у послідовному відновленні порошковим алюмінієм міді з її оксиду [1,2]. Незважаючи на підвищену вартість синтезованого мідного сплаву висока продуктивність методу, можливість проведення реакції синтезу за лічені хвилини, а також перспективи суттєвого підвищення економічності технології в результаті використання вторинних відходів металургійного та металорізального виробництва, дозволяють використовувати термітні сплави при екстремому виготовленні виливків, ремонті або й зварюванні. Безпеліційною перевагою вказаних методів і технологій синтезу є енергетична автономність (відсутність потреби у промислових джерелах електроенергії) і простота обладнання для проведення синтезу. Все вказане призвело до необхідності встановлення можливостей синтезу мідних сплавів – латуней та синтезі вказаних сплавів з необхідною мікроструктурою та потрібним комплексом фізико-механічних властивостей.

Результати теоретичних та експериментальних дослідження. Після встановлення реакцій синтезу за методикою описаною у роботі [3], апробації розрахованих складів шихт мікроплавленнями та корекції цих складів, проведені плавлення відповідних термітних латуней із подальшим отриманням виливків у моделях промислових заготовок масою 350 г. Випробування виконані на отриманих зразках встановили хімічний склад термітних латуней, показаний у табл. 1 та їх властивості, зведені у табл. 2. Аналіз отриманих даних дозволяє зробити висновок, що властивості синтезованих сплавів не гірші, ніж промислових. Насамперед це стосується томпаків (аналогів Л80 та Л70), відносна пластичність та ударна в'язкість яких на 12% більша ніж у ординарних матеріалів.

Таблиця 1

Хімічний склад термітних ливарних латуней

Марка латуні	Хімічний склад							Механічні властивості	
	Cu	Zn	Fe	P	Pb	Sb	Bi	σ_B , МПа	δ , %
Л60	57-61	Решта	0,3	0,02	0,8-1,9	0,01	0,003	200	-
Л70	68-72		0,1	0,001	0,07	0,005	0,002	300-400	12-15
Л80	79-81		0,1	0,1	0,03	0,005	0,002	250-300	10-15

Мікроструктурний аналіз синтезованих сплавів встановив присутність невеликих роздрібнених різнонапрямлених за первинними дендритами евтектичні

структури. Це свідчить про порівняно повільні швидкості охолодження та незначний градієнт температур при синтезі сплавів. Очевидно, що домішки та додаткова присадка (до 50%) порошку відповідної латуні «охолоджують» розплав до температур близьких до лінії ліквідусу і призводять до незначного перегріву сплаву.

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості ливарних латуней при 20°C

Основні властивості	Марка латуні		
	Л60	Л70	Л80
Температура ліквідусу, °C	885	995	900
Модуль Юнга, $E \cdot 10^{-5}$	1,05	1,16	1,14
Густина, $\times 10^3$, кг/м ³	20	8,5	8,5
Коефіцієнт лінійного розширення, $\times 10^{-6}$, 1/°C	20,1	-	17
Питомий електричний опір, $\rho \cdot 10^9$, Ом·м	66	74	43
σ_B , МПа при:			
20°C	350	350	400
200°C	370	-	400
δ_{10} , % при:			
20°C	40	15	20
200°C	43	-	22
σ_T , МПа	150	-	160
α_H , МПа	4,6	-	12,3
Твердість (НВ)	85	90	105
Лінійна усадка, %	2,23	-	1,7

Рівноважна структура латуні Л90 характеризується кластерами з чітким виокремленням границь зерен. При збільшенні у сплаві вмісту свинцю збільшується і кількість вкраплень.

Висновки

Проведені експериментальні і дослідно-промислові роботи дозволили зробити висновки: 1. Встановлена можливість синтезу металотермічним способом термітних латуней. 2. Розроблено склади шихт для синтезу відповідних мідних сплавів. 3. Досліджено мікроструктуру та фізико-механічні властивості синтезованих термітних латуней.

1. Жигуц, Ю.Ю. Технології отримання та особливості сплавів синтезованих комбінованими процесами / Ю.Ю. Жигуц, В.Ф. Лазар. – Ужгород: Видавництво «Інватор», 2014. – 388 с.
2. Жигуц, Ю.Ю. Матеріали, синтезовані металотермією і СВС-процесами [Текст] / Ю. Жигуц, В.І. Похмурський // Доп. НАН України. Сер. Математика, природознавство, техн. науки. – 2005. – № 8. – С. 93 - 99.
3. Жигуц, Ю. Методика розрахунку складу екзотермічних шихт на основі термохімічного аналізу / Ю. Жигуц, В. Широков // Машинознавство. – 2005. – № 4. – С. 48 - 50.

Армування матеріалу на основі кубічного нітриду бору мікроволоконми тугоплавких сполук

Румянцева Ю.Ю.¹, Бушля В.М.², Туркевич В.З.³

¹ Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля, НАН України, вул.Автозаводська 2, 04074,

м. Київ, e-mail yrumianceva@gmail.com

³ Division of Production and Materials Engineering, Lund University, Ole Römers väg 1 Box 118, 221 00 Lund, Sweden, e-mail: volodymyr.bushlya@iprod.lth.se

² Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля, НАН України, вул.Автозаводська 2, 04074, м. Київ, e-mail vturk@ism.kiev.ua

АННОТАЦІЯ

Ключові слова: мікро волокна, армування, твердість, тріщиностійкість, cBN

В даній роботі досліджуються властивості зразків на основі кубічного нітриду бору, отриманих за допомогою методу високотемпературного спікання в АВТ типу «тороїд» за тиску 7,7 ГПа за температур 1600, 1900, 2000, 2150 °С. Вивчався вплив температури спікання та типу мікроволокон (Al_2O_3 , $MgO \cdot B_2O_3$, SiC, Si_3N_4) та їх об'ємного вмісту (0,5,10,15 об. %) на властивості отриманих зразків (модуль Юнга, коефіцієнт Пуассона, твердість, тріщиностійкість).

Актуальність

Матеріали на основі кубічного нітриду бору групи VL (тобто з вмістом кубічного нітриду бору 45-65 % за об'ємом) – добре відома група різальних матеріалів [1], що широко застосовується для чистової обробки загартованих сталей, жароміцних, нікелевих сплавів та інших матеріалів. В даній роботі з метою покращення основного параметру, що впливає на зносостійкість різального інструменту (тріщиностійкості) [2], було здійснене армування матеріалу на основі cBN мікроволоконми оксидних (Al_2O_3 , $MgO \cdot B_2O_3$) та неоксидних (SiC, Si_3N_4) тугоплавких сполук.

Методика експерименту

Матеріали одержувалися так само, як і в роботі [3] Після чого були виміряні щільність, твердість та тріщиностійкість (за навантажень 9,8 Н та 24,5 Н відповідно), а також модулів Юнга отриманих зразків. З метою вивчення впливу параметрів спікання на склад та структуру отриманих зразків, було проведено дослідження мікроструктури (за допомогою оптичного та сканувального електронного мікроскопів) та фазового складу зразків (за допомогою рентгенофазового аналізу)

Обговорення результатів

1) Введення мікроволокон до складу основного матеріалу призводить до підвищення значень коефіцієнту Пуассона (з 0,35 – 0,37 до 0,40 – 0,42) та падіння значень модуля Юнга (з 380 – 400 ГПа – для неармованого матеріалу, до 200 – 290 ГПа – для зразків, армованих 15 об. % мікроволокон)

2) Дослідження фазового складу отриманих зразків показало, що підвищення температури спікання призводить до утворення бориду танталу (TaB), що вказує на наявність хімічної взаємодії між cBN та TaN. Наявність

TaB спостерігалось для зразків, армованих мікрОВОлокнами оксидних тугоплавких сполук (Al_2O_3 , $MgO \cdot B_2O_3$) за температур 1900 – 2000 °С. Для зразків, армованих мікрОВОлокнами неоксидних тугоплавких сполук (SiC , Si_3N_4) утворення бориду танталу (TaB) спостерігалось за більш високих температур спікання (2000 – 2150 °С).

3) Твердість збільшується при введенні мікрОВОлокон до складу основного матеріалу, а також при підвищенні температури спікання до 2000 °С. При температурі спікання 2150 °С спостерігається падіння значень твердості в більшості випадків, що пов'язано з процесами рекристалізації [1] та підтверджується дослідженнями мікроструктури за допомогою сканувальної електронної мікроскопії.

4) Дослідження мікроструктури отриманих матеріалів показало, що перекристалізація мікрОВОлокон оксидних сполук (Al_2O_3 , $MgO \cdot B_2O_3$) відбувається вже за температури 1900 °С, в той час як незначна перекристалізація мікрОВОлокон неоксидних тугоплавких сполук (SiC , Si_3N_4) спостерігається лише для зразків, спечених за температури 2150 °С.

5) Тріщиностійкість зростала при введенні мікрОВОлокон усіх типів тугоплавких сполук до складу основного матеріалу (з 2,2 – 2,4 МПа·м^{1/2} до 3,6 – 4,0 МПа·м^{1/2}). Підвищення температури спікання призводить до зростання тріщиностійкості для зразків, армованих мікрОВОлокнами неоксидних тугоплавких сполук (SiC , Si_3N_4). Для зразків, армованих мікрОВОлокнами оксидних тугоплавких сполук, навпаки, спостерігається зниження тріщиностійкості при збільшенні температури спікання, що пояснюється знеміцненням мікрОВОлокон внаслідок перекристалізації.

Висновок

Отримані результати свідчать про те, що армування мікрОВОлокнами дозволяє значно покращити властивості (підвищити твердість з 24 – 28 до 30 – 32 ГПа, тріщиностійкість – з 2,2 – 2,4 МПа·м^{1/2} до 3,6 – 4,0 МПа·м^{1/2}) основного матеріалу, що свідчить про ефективність армування матеріалу на основі cBN мікрОВОлокнами тугоплавких сполук. Аналіз отриманих результатів показав, що найкращим комплексом властивостей володіють зразки, спечені в температурному інтервалі 1900 – 2000 °С. Також спостерігався значний вплив хімічної природи (оксидні - Al_2O_3 , $MgO \cdot B_2O_3$ чи неоксидні - SiC , Si_3N_4) армуючих мікрОВОлокон на властивості та структуру спечених композитів.

1. Beiss P, Ruthardt R, Warlimont H (2002) Properties of diamond and cubic boron nitride. In: Springer Materials – The Landolt-Börnstein Database (Spriggs G.E. eD.)
2. Whisker-reinforced ceramic matrix composites. Homeny J, Vaughn W.L.7, Nov 1987, MRS Bulletin, Vol. 12, pp. 66-72.
3. Румянцева Ю.Ю., Бушля В.М., Ошовская А.Ю., Туркевич В.З. Армування матеріалу на основі кубічного нітриду бору мікрОВОлокнами карбіду кремнію // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – К.:Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2018. – Вып.15. – С.267-274

Obtaining the nanosized ZnMoO₄ by non-traditional methods

Sachuk O.V., Zazhigalov V.A., Diyuk O.A.

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine
13 General Naumov str., Kyiv, 03164, Ukraine*

It is known that oxide binary system based on Zn and Mo are widely use as different detector types, sensors, sorbents, catalysts and some of them detect the ferroelectric and luminescent properties. Traditional methods of their synthesis such as co-precipitation, solvothermal technology, sol-gel synthesis et al are characterized by some disadvantages namely remove salt anions, which are used as initial reagents, and further thermal treatment which leads to decrease of specific surface area and increase of particle size.

In this work the mechanochemical (MChT) and ultrasonic (UST) treatment are used for synthesis of complex binary zinc-molybdenum composition with molar ratio ZnO/MoO₃= 1:1 from metal oxides as initial reagents. MChT was carried out in air medium during 2, 4 and 8 hs and UST – in water during 1h. Obtained samples were studied by physic-chemical methods: XRD, IR, SEM, EDX, TEM, S_{BET}, and the catalytic activity in ethanol oxidation reaction was defined.

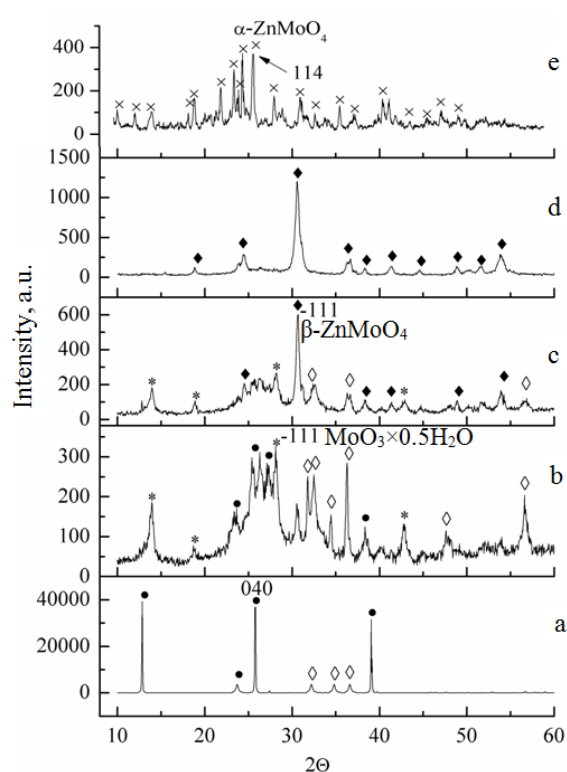


Fig.1 Diffractogram of initial system Zn/Mo=1:1 - a, after MChT during 2h – b, 4h - c, 8h - d, 1h UST - e

According to XRD data it was found that milling and ultrasonic effects lead to decrease of main reflexes intensity of initial oxides (Fig.1). The appearance of new reflexes which correspond to hydrated phase MoO₃×0.5H₂O after 2 h MChT, β-ZnMoO₄ with the most intense reflex from the plane (-111) after 4 and 8 h MChT, α-ZnMoO₄ with maximal reflex from the plane (114) at sonochemical process was observed. The calculation of crystallite size (L) by Scherer equation shows their significant decrease after system modification by both treatment methods (Table 1). The studies of the samples surface morphology by SEM method show that MChT and UST lead not only to decrease of particle size but to formation of significant amount of rod-like and needle-like crystals respectively (Fig.2).

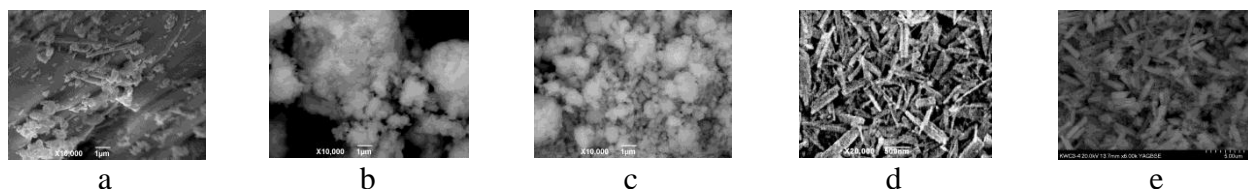


Fig.2. Microphotographs surface of initial composition – *a*, after MChT 2h – *b*, 4h – *c*, 8h – *d*, and UST – *e*

Due to TEM method the formation of separate oblong crystals of β -ZnMoO₄ with a cross section 15-35 nm and significant needle-like particles of α -ZnMoO₄ with cross cut 75-130 nm in MCh and US process respectively was shown.

According to results, obtained by BET method the mechanochemical and ultrasonic activation leads to increase of specific surface area (S_{BET}) (Table 1) and formation of mesoporous structure (maximum pore volume is 5-22 nm).

The studies of the compositions by IR-spectroscopy confirm the changes of samples structure after ultrasonic and mechanical treatments. It is found, that the shifting of absorption bands of terminal bond Mo=O from 991 to 960 cm⁻¹, linear bridge Mo-O-Mo from 890 to 867 cm⁻¹ and Zn-O bond from 473 to 450cm⁻¹ are observed after mechanochemical modification. Presence of band at 955 cm⁻¹, which belongs to vibrations of Mo-OH bond confirms the formation of hydrated phase MoO₃×0.5H₂O. IR-spectrum of sample treated by ultrasound shows the presence of absorption bands of edge bridge bond Mo-O-Mo at 655, 746 cm⁻¹ in Mo₈O₂₃ and linear bridge Mo-O-Mo bond at 882 cm⁻¹ in α -MoO₃.

The catalytic activity of obtained nanocompositions was studied in ethanol selective oxidation (Table 1).

Table 1

Some properties of ZnO/MoO₃=1:1

Sample	L, nm	S_{BET} , m ² /g	$T_{reaction}$, °C		Product yield at *X=100 %		
			X _{50%}	X _{100%}	CH ₃ CHO	C ₂ H ₄	CO
initial	56	2	240	300	61	6	-
2 h MChT	13	5	186	230	91	5	-
4 h MChT	18	8	180	215	97	3	-
8 h MChT	15	9	158	190	96	2	-
UST 1h	33	3	172	220	94	-	6

*X – ethanol conversion

It was found that zinc-molybdenum catalysts demonstrate a high catalytic activity to acetic aldehyde at 190°C with a maximum yield 94- 96% of this product.

Властивості Ті-вмісних фотокаталізаторів на основі нержавіючої сталі

Санжак О.В.¹, Бражник Д.В.¹, Гончаров В.В.², Зажигалов В.О.¹, Азімов Ф.А.¹

¹Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
03164, Київ, вул. Наумова, 13, E-mail:
sanzhakalena@bigmir.net

²Державний заклад “Луганський Державний Медичний Університет”
93012, м. Рубіжне, вул. Будівельників, 32

Ароматичні вуглеводні (фенол та бензол, зокрема) є одними з найбільш поширених забруднень, що надходять у поверхневі води зі стоками підприємств лакофарбової, нафтопереробної та коксохімічної промисловостей. Утворюються вони також і при розкладі пестицидів, фунгіцидів та гербіцидів. Фотокаталіз може бути однією з технологічних стадій очищення стічних вод промисловості від забруднень токсичними органічними речовинами. Відомо, що одним з найбільш популярних та активних фотокаталізаторів є діоксид титану. Недоліком цього каталізатору є поглинання лише УФ випромінювання, в той час як бажано використовувати видиме світло, в зв'язку з чим проводяться інтенсивні дослідження по його промотуванню різними домішками, в тому числі і азотом. Ще одним технологічним недоліком застосування TiO_2 є його використання у вигляді дисперсних порошоків, а при постійному перемішуванні відбувається подрібнення частинок, а це веде до проблем з видаленням відпрацьованого каталізатора з реакційної суміші. З іншого боку, при фотокаталізі під дією опромінення знаходиться лише зовнішня поверхня каталізаторів, тому основна маса дисперсних зразків відіграє фактично роль носія. З цієї точки зору перспективним є створення нанесених фотокаталізаторів, в яких в якості носія можуть бути використані як механічно міцні гранули, так і пласкі профільні композити. Використання нанесених каталізаторів дає можливість збільшити їх робочу поверхню на яку падає випромінювання, підвищити їх термічну і механічну стійкість, та полегшити видалення з реакційної суміші.

В роботі було використано як металевий носій фольгу з нержавіючої сталі марки 12X18N10T (AISI 321). Для отримання нанесеного на металевий носій TiO_2 використовували метод іонної імплантації (доза імплантації $5 \cdot 10^{17}$ йон/м²). Структура і властивості отриманих зразків були досліджені за допомогою фізико-хімічних методів.

Дослідження синтезованих зразків методом РФА показало, що рентгенограми містять лише рефлекси площин (111), (200) та (220) фази аустеніту, які характерні для носія - нержавіючої сталі. Відсутність рефлексу від імпантованого титану та його сполук може вказувати на їх аморфний стан або незначну концентрацію в поверхневому шарі композиту.

Згідно з даними АСМ, імплантація титану веде до згладжування рельєфу вихідного носія, але при цьому формуються нові дефекти поверхні (глибина

200-240 нм), що обумовлює її більшу неоднорідність. Температурна обробка (600 °С) призводить до появи нових піків в середині існуючих западин.

Аналіз даних РФЕС для зразка з імплантованим на металічну фольгу титаном показав наявність в ньому як нітриду титану, так і його оксиду та оксинітриду.

Активність синтезованих зразків була досліджена в реакції фотодеструкції водного розчину бензолу (50 ГДК). Дослідження проводили в циліндричному реакторі (діаметр 9 см) з розміщеним по стінці зразком (імплантація з двох сторін носія) у вигляді стрічки висотою 10 см та зануреним термостатованим джерелом випромінювання. В якості джерела випромінювання використовували ртутну або натрієву лампи високого тиску, що дозволяло проводити дослідження як в УФ- так і видимому діапазоні. Аналіз продуктів реакції проводили на хроматографі SelmiChrom-2, обладнаним ПД на колонці з нержавіючої сталі (довжина 1 м, діаметр 3 мм), заповненій Porapak Q.

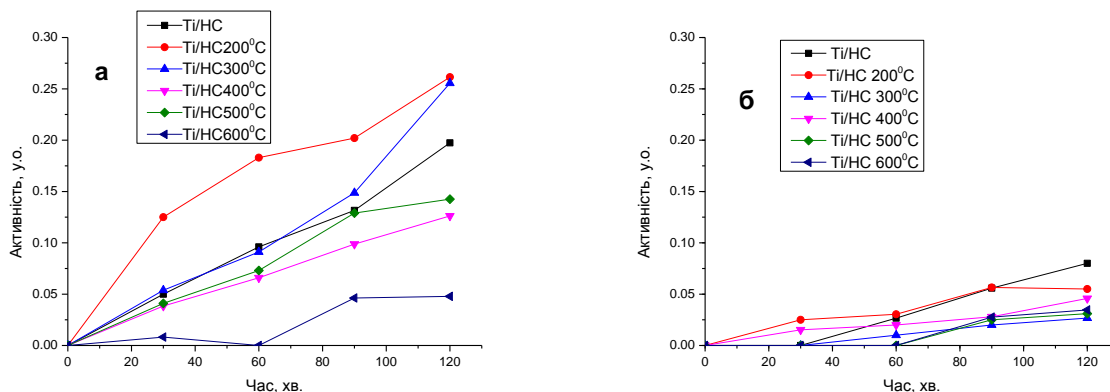


Рис.1. Фотодеструкція бензолу на TiO_2 нанесеному на фольгу при опроміненні УФ-світлом (а) та видимим (б)

При опромінюванні у видимому діапазоні світла було відмічено досить високу активність вихідного зразка, що складала 20% (Рис.1). Найактивнішими були зразки, прожарені при 200 і 300 °С (26 і 25% відповідно). Подальше підвищення температури обробки веде до суттєвого зниження активності зразків, що може бути пов'язане з видаленням сполук нітрогену імплантованих зразків.

Опромінення в УФ-спектрі показує протилежну активність. Практично відсутня активність вихідного зразка, але зростання температури обробки призводить до зростання активності.

Таким чином показано, що в результаті йонної імплантації Ті на поверхню нержавіючої сталі формується нанорозмірний шар імплантату, у вигляді рентгеноаморфної композиції, яка складається з оксиду, нітриду та оксинітриду титану.

Role of alkyl side chain length on molecular alignment during wet-coating of phenylene vinylene dyes

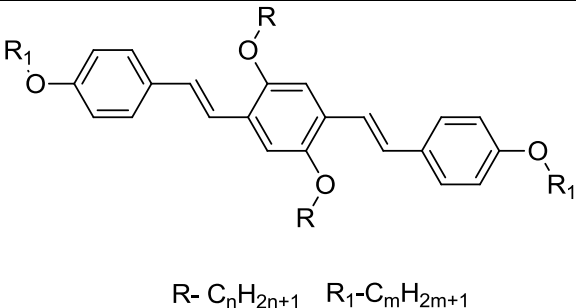
Stankevich A.

*Institute of Physics of the NAS of Ukraine
Prospekt Nauki 46, 03028, Kyiv, Ukraine
andrei.stankevich@iop.kiev.ua*

Organic optoelectronic device performance is determined not only by the chemical structure of organic materials, but also by the molecular alignment within thin organic films [1, 3, 4]. Light absorption, photoluminescence and charge transport properties of organic films [3, 5-8] are known to depend strongly on an orientational order parameter. Molecular alignment during thin film deposition is a challenging problem due to soft nature of organic compounds. Polymorphism is a common phenomenon for many molecular compounds containing long substituents attached to a conjugated core. The role of the non-conjugated part of molecules, such as non-polar alkyl side chains, on molecular alignment during wet-coating of thin films is still poorly understood.

In the present work, we have synthesized a set of dialkoxy-substituted phenylene vinylene oligomers with different lengths of alkyl substituents in the central and lateral core and studied the impact of these non-polar side chains on molecular alignment during wet-coating. The molecular structures the compounds used in this study are illustrated in Table 1.

Table 1 – Dyes structure

 <p style="text-align: center;">R- C_nH_{2n+1} R₁-C_mH_{2m+1}</p>				
m	3	4	5	6
n				
1	C1-1	C1-4	C1-5	C1-6
3	C3-3	C3-4	C3-5	C3-6
5	C5-3	C5-4	C5-5	C5-6

Alighted thin films of the above oligomers were fabricated using a rubbed nylon-6 layer on a glass substrate. The oligomer films were rod-coated on the rubbed nylon layer using home-made rod-coater from 1% dye solution in chloroform. The typical coating speed was 1 cm/s.

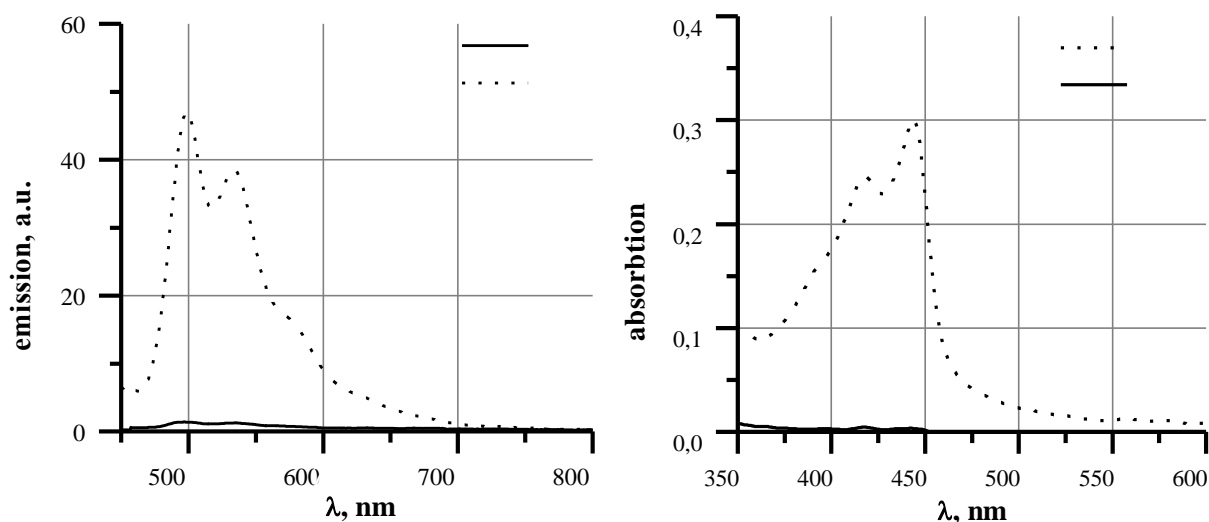


Figure 1. Anisotropic absorption and light emission of C3-5 thin film

It was found that the above dyes form strongly anisotropic thin films during wet-coating (Fig 1). Order parameters of these films and molecular alignment direction depends on alkyl chain length in lateral and central part of core. Generally, increasing the length of alkyl substituent's in central core was found to enhance perpendicular molecular alignment during rod coating. Relevant physical properties of the obtained aligned films will also be discussed in details.

Acknowledgments

The financial support of the Marie-Sklodowska-Curie Innovative Training Network TADFlife within the Horizon 2020 Programme of the European Commission is gratefully acknowledged

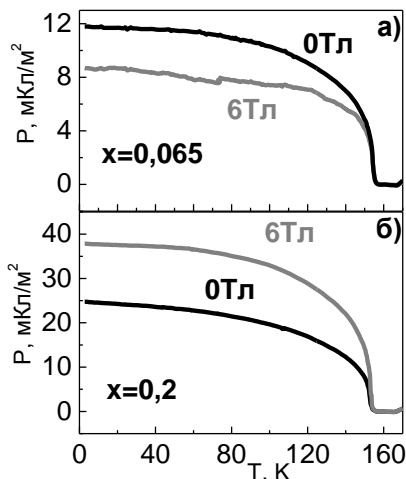
1. Tsao, H. N.; Cho, D.; Andreasen, J. W.; Rouhanipour, A.; Breiby, D. W.; Pisula, W.; Müllen, K. (2009), *Advanced Materials*, *21*, 209-212.
2. Yokoyama, D. (2011), *Journal of Materials Chemistry*, *21*, 19187-19202.
3. Grell, M.; Bradley, D. D. (1999), *Advanced Materials*, *11*, 895-905.
4. Chen, W.; Huang, H.; Chen, S.; Huang, Y. L.; Gao, X. Y.; Wee, A. T. S. (2008), *Chemistry of Materials*, *20*, 7017-7021.
5. Biniek, L.; Pouget, S. p.; Djurado, D.; Gonthier, E.; Tremel, K.; Kayunkid, N.; Zaborova, E.; Crespo-Monteiro, N.; Boyron, O.; Leclerc, N. (2014), *Macromolecules*, *47*, 3871–3879.
6. Hourani, W.; Rahimi, K.; Botiz, I.; Koch, F. P. V.; Reiter, G.; Lienerth, P.; Heiser, T.; Bubendorff, J.-L.; Simon, L. (2014), *Nanoscale*, *6*, 4774-4780.
7. Molenkamp, W. C.; Watanabe, M.; Miyata, H.; Tolbert, S. H. (2004), *Journal of the American Chemical Society*, *126*, 4476-4477.
8. Krebs, F. C. (2009), *Organic Electronics*, *10*, 761-768.

Природа магнітоелектричної взаємодії у кристалах $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

Семак С., Капустяник В., Еліяшевський Ю.

Фізичний факультет Львівського національного університету імені Івана Франка, м. Львів,
вул. Драгоманова, 50

Нещодавно виявлена магнітоелектрична (МЕ) взаємодія у кристалічних мультифероїках $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$) [1]. Дійсно, рис. 1 ілюструє вплив магнітного поля на температурні залежності спонтанної поляризації кристалів $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ залежно від концентрації хрому. Прикладене магнітне поле приводить до зниження поляризації у зразку з концентрацією хрому $x = 0,065$ (рис. 1а) і її суттєвого підвищення для зразка з $x = 0,2$ (рис. 1б). На основі аналізу впливу магнітного поля на поляризацію та пірострум отримано температурну залежність коефіцієнта МЕ взаємодії, для опису якої застосовано феноменологічну теорію. На основі теорії Ландау для оцінки коефіцієнта МЕ взаємодії в околі сегнетоелектричного фазового переходу (ФП) ($T = 150\text{-}155\text{ K}$) шляхом диференціювання співвідношення (1) для вільної енергії системи F , отримані залежності спонтанної поляризації P_i від прикладеного магнітного поля H (2) і намагніченості M_i від електричного поля E (3). Ці співвідношення придатні для нефероїчних фаз, у яких температурно залежні поляризація $P_i(T)$ та намагнічення $M_i(T)$ є нульовими за відсутності зовнішнього поля та не проявляють петлі гістерезису.



$$-F(E, H) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j + \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j + \alpha_{ij} E_i H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} E_i H_j H_k + \frac{\gamma_{ijk}}{2} H_i E_j E_k + \dots; \quad (1)$$

$$P_i = \alpha_{ij} H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} H_j H_k + \dots; \quad (2)$$

$$\mu_0 M_i = \alpha_{ji} E_j + \frac{\gamma_{ijk}}{2} E_j E_k + \dots; \quad (3)$$

$$\alpha_{ij}^2 \leq \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_{ii} \mu_{jj}. \quad (4)$$

Рис. 1 Вплив магнітного поля на температурні залежності спонтанної поляризації кристалів $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ з різною концентрацією хрому

Співвідношення для коефіцієнта МЕ взаємодії (4) отримане з (1) на основі припущення, що перші три доданки в (1) є більшими за нуль за умови нехтування доданками вищих порядків. Воно демонструє умову стабільності по відношенню до ε_{ij} та μ_{ij} , однак коли відбувається ФП у впорядковану фазу, параметри α_{ij} , ε_{ij} та μ_{ij} набувають уже нових значень і нерівність (4) може не виконуватись. Співвідношення (1÷4) використані для оцінки МЕ коефіцієнтів кристалів $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ у вузькому діапазоні температур поблизу T_c , за умови нехтування внеском незначної за величиною спонтанної поляризації трохи нижче від точки Кюрі, коли кристал втрачає центр інверсії, та внеском п'єзоелектричного ефекту у (1). Для $\text{DMAAl}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$ нерівність (4)

виконується, що підтверджує адекватність запропонованого підходу (див. Таблиця 1).

Табл. 1 Параметри МЕ ефекту для кристалів $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$

	$\text{DMAAl}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$	$\text{DMAAl}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{S}$
T_c, K	155,2	153,1
ε	2508	10922
μ	1	1,000313
$\varepsilon\mu\varepsilon_0\mu_0$	$2,790 \times 10^{-5} \text{ нс}^2/\text{м}^2$	$1,215 \times 10^{-4} \text{ нс}^2/\text{м}^2$
α_{ME}^2	$1,289 \times 10^{-5} \text{ нс}^2/\text{м}^2$	$15,88 \times 10^{-4} \text{ нс}^2/\text{м}^2$

Для $\text{DMAAl}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{S}$ нерівність (4) не виконується, але на якісному рівні підтверджується, що зростання концентрації хрому приводить до істотного зростання коефіцієнта МЕ взаємодії насамперед завдяки істотному зростанню максимального значення діелектричної проникності в точці Кюрі. Невиконання співвідношення (4) для кристалів з $x = 0,2$, як і ненульова МЕ взаємодія у параелектричній фазі, пов'язані з тим, що ізоморфне заміщення іона металу супроводжується виникненням локальних деформацій ґратки, а отже, і п'єзоелектричним внеском у вираз для вільної енергії (1), яким уже не можна знехтувати. При охолодженні обох кристалів істотно нижче від точки Кюрі спостерігається значне збільшення абсолютної величини коефіцієнта МЕ, пов'язане зі зростанням спонтанної поляризації ($\alpha_{ME} = 1,7 \text{ нс/м}$ для $x = 0,2$).

Вплив локальних деформацій ґратки, зумовлених заміщенням Al^{3+} на Cr^{3+} , які чутливі до прикладеного магнітного поля через ефект магнітострикції, а також обмінної взаємодії Cr-Cr на два типи впорядкування групи DMA – сегнетоелектричне та антисегнетоелектричне – приводить до появи МЕ взаємодії. Зважаючи на те, що внески у поляризацію, зумовлені цими двома типами впорядкування, мають протилежний знак, залежність сумарної поляризації від поля є нелінійною.

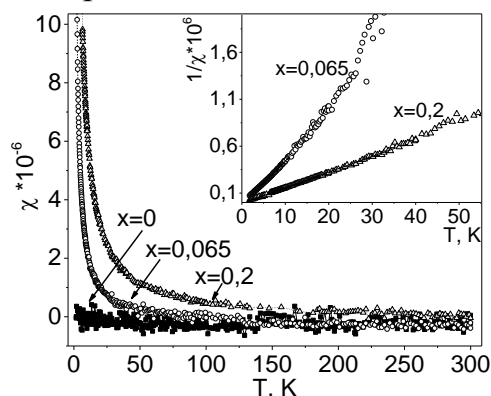


Рис. 2 Температурна залежність магнітної сприйнятливості для кристалів $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$; на вставці – температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості

Табл. 2 Параметри Кюрі-Вейса для сполук $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$

x	C, K	T_c, K
0,065	$2,2 \times 10^{-5}$	0,4
0,2	6×10^{-5}	0,54

Температурна залежність магнітної сприйнятливості (рис. 2) кристалів $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ свідчить, що введення іонів хрому у структуру вихідного кристалу DMAAlS приводить до виникнення парамагнітного порядку з ФП у феромагнітну фазу. Обернена сприйнятливості описується законом Кюрі-Вейса з параметрами, наведеними у таблиці 2.

1. Kapustianyk V, Eliyashevskyy Yu, Czaplá Z, Rudyk V, Serkiz R, Ostapenko N, Hirnyk I, Dayen J-F, Bobnar M, Gumeniuk R, Kundys B, *Scientific reports*, vol. 7, p. 14109, 2017.

Epoxy-composites, capable of thermo-hardening and thermo-plasticization after hard heating (200-300 °C).

Starokadomsky D.

Chuiko Institute of Surface Chemistry (Composite Department), km80@ukr.net

This work shows an examples where the filling is capable of thermo-reinforcing a composite - in comparison with unfilled polymer and (sometimes) with a not-heated composite. These effects have not been covered in the literature, and I suggest to call them “thermo-strengthening” and “thermo-plasticization” (when warming up improves flexibility / plasticity). The difference from the well-known effects of polymers thermally reinforcing is discussed temperature. So, it is well-known that polyepoxides are strengthened by heating at 50-120 °C, but they can work no higher than 150-200 °C (when the final destruction begins). In our case, after such a "deadly" warming up for polyepoxides as 240-270 °C, these composites only improve the physical properties, or reduce them very insignificantly (by 5-15%, but not in 1.5-2 times as it happens with unfilled epoxy-polymer).

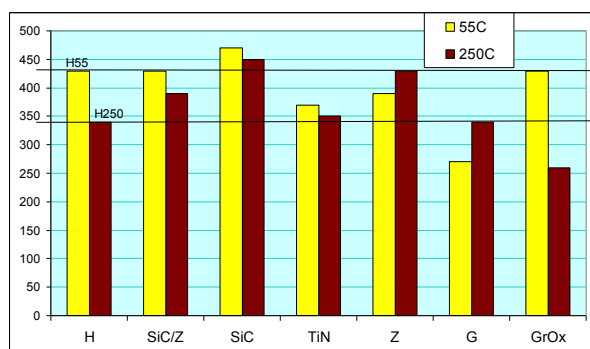


Figure 1. Compression load (kgf) for composites without filling (H) and with 50 wt% SiC and cement (1: 1, SiC \ Z), SiC, TiN, cement M400 (Z), gypsum G5 (G) and from 0.01 wt% graphene oxide (GrOx). Line H55 shows the level for H after 55 °C, H250 - after 250 °C (1 hour).

Figure 1 shows examples of thermal strengthening for a number of composite systems. **All the microfilled** composites taken after 250 °C gave a higher than H-polymer index, while without such heating only a composite with SiC was such. Note - that the studied **nano-fillers** and a number of micro-fillers (basalt fiber, etc.) **do not give such** effects, losing strength as shown in the example of epoxide with 0.01 wt% graphene oxide (sample GrOx, Fig.1).

From tab.2 it is clear, that discussed composites can be plasticized after 250 °C. This is indicated by the possibility of deeper penetration of Rockewll’s SteelSphere - up to 60 microns or more (instead of 30-50 microns without 250 °C) - unlike the H-polymer, which naturally loses plasticity after 250 °C. At the same time, fillers were found, the microhardness of which is almost insensitive to heating (see tab.1) or even grows after it (for marshalite).

Note that this effect was first discovered in 2017 on epoxy composites with micronuclear iron [1].

Table 1.

Microhardness of the filled composites, at different thermal modes. Italic indicates the measurement at which or to which the sample was destructed. Designations for the destruction of samples: T - cracked, (T) - most samples in this series of tests were cracked

Мягкая = 55 °С 5 ч	20	30	40	50	60 мкм
Незаполненный (Н)	150	230	310	380	450 (Т)
SiC	210	300 (Т)	420 (Т)	550 (Т)	Т
TiN	270	350	440 (Т)	550(Т)	Т
SiO2 (маршалит)	400	500	550 (Т)	Т	-
Жесткая = 250 °С 1 ч					
Незаполненный (Н)	170	250	330(Т)	Т	-
SiC	210	330	430	530	570 (Т)
TiN	180	300	370	460	500 (Т)
SiO2 (маршалит)	370	450	550	600(Т)	700 (Т)

1. Starokadomsky D. Epoxy Composites with 10 and 50 wt % Micronanoiron: Strength, Microstructure, and Chemical and Thermal Resistance. \\RUSSIAN Journal of Applied Chemistry. \\ 2017, Vol. 90, No. 8, pp. 1304–1312

Структура і властивості термітних бронз

Жигуц Ю.Ю., Талабірчук В.Ю., Поп В.В.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
88000, Ужгород, Україна

В запропонованій роботі розглядаються можливості синтезу матеріалів “нетрадиційними” технологіями, що засновані на металотермічних процесах. Особлива увага звернута на термітні суміші для отримання мідних сплавів – бронз і їх практичного використання у промисловості. Хімічний склад термітних сплавів вибраний тотожним до існуючих марок промислових сплавів.

Результати теоретичних та експериментальних дослідження. Після встановлення реакцій синтезу, апробації розрахованих складів шихт мікроплавленнями та корекції складів шихт, були проведені плавлення відповідних термітних бронз у моделях промислових заготовок масою 350 г. Випробування виконані на промислових зразках, що дозволило встановити хімічний склад термітних бронз (табл. 1) та їх властивості (табл. 2).

Авторами виконано дослідження двох марок термітних бронз БрОЦС5-5-5 і БрАЖ 10-4 [1,2]. Розроблений склад екзотермічної суміші відносився до композитів, горіння яких генерує рідкий розплав. Склад металотермічної шихти для бронзи БрОЦС 5-5-5 визначався з термохімічного розрахунку: Sn – 4,19%; Zn – 4,19% (у вигляді гранул), а також Al – 16,52%, Pb₃O₄ – 4,5%, CuO – 70,54% (у вигляді порошку). Теоретично розрахована адиабатична температура горіння екзотермічної суміші склала 3300 К. У результаті металотермічної реакції відновлення свинцю, міді та окислення алюмінію виділялась значна кількість тепла, яка дозволяла отримати мідний сплав із значним перегрівом. Для зменшення температури горіння шихти у її склад вводилася стружка бронзи БрОЦС5-5-5 (у кількості 100% від маси), що при зменшенні температури синтезованого сплаву “штучно” збільшувало вихід його з шихти. Таким чином вдалося запобігти і надлишкового випалювання дорогих компонентів екзотермічної шихти мідного сплаву і використати відходи металообробного виробництва [1]. В результаті горіння спеціальної металотермічної шихти в реакторі утворювався рідкий високоперегрітий мідний сплав, який надалі, після вловлювання шлаку, зливався у форму вилівка.

Аналогічні розрахунки здійснені і для отримання термітного сплаву БрАЖ9-4. Шихта складалася з CuO, Al, Fe₂O₃. Визначено співвідношення між кінцевими продуктами реакції і компонентами суміші (у % за масою): CuO – 12,5, Fe₂O₃ – 3,81, Al – 23,7. Загальний тепловий ефект реакції складає 400,34 ккал або 1668,1 кДж.

Механічні властивості синтезованих марок бронз зведено у табл. 1.

Таблиця 1

Механічні властивості синтезованої термітної бронзи

Марка сплаву	σ_b , МПа	Твердість, HRC	δ , %
БрОЦС 5-5-5	240	27	19,3
БрАЖ 10-4	310	34	12,1

Мікроструктурний аналіз експериментальних сплавів показав рівномірно розподілені вкраплення свинцю у виливку термітного аналога бронзи БрОЦС5-5-5. Після травлення бронзи проявилася дендритна структурна мікросегрегація у центральній частині виливка. На глибині 200 мкм можна побачити ядро мідної фази, яке є центром зростання дендритних стовбурів.

Результат дослідження механічних властивостей синтезованих термітних бронз показано в табл. 2.

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості термітних бронз

Марка бронзи	БрОЦС5-5-5	БрАЖ10-4
Модуль пружності E , МПа	9300	11600
Густина, кг/м ³	8800	7500
Температура початку плавлення, °С	1020	1040
Відносний опір, ρ , (Ом·мм ²)/м	-	0,12
Теплопровідність, кал/(см·с·°С)	0,12	0,14
Коефіцієнт лінійного розширення, $\alpha \cdot 10^{-6}$, 1/°С	19,2	16,2
Границя пружності $\sigma_{0,005}$, МПа	300-450	
Границя текучості $\sigma_{0,2}$, МПа	520-680	
Границя міцності σ_b , МПа	240	310
Відносне видовження, δ , %	19,3	12,1
Твердість, HRC	27	34
Ударна в'язкість, KCU	26	

Як відомо, особливістю метало термічних технологій є простота переходу від лабораторних експериментів до промислового виробництва, при цьому у великих об'ємах значно покращуються показники процесу протікання металотермічної реакції. Тому, можна зробити висновок, що 68,6% виходу металу металотермічного виливка від теоретично розрахованого, може бути доведено до більш значного показника при проведенні плавлень у металотермічних реакторах з більшим об'ємом завантаженої шихти.

Висновки

1. Встановлена можливість синтезу металотермічним способом термітних бронз. 2. Розроблено склади шихт для синтезу термітних бронз. 3. Досліджено мікроструктуру та фізико-механічні властивості синтезованих бронз.

- Zhiguts, Yu. Thermites mixture for feeling of the bronze casting / Yu. Zhiguts // Механіка і фізика руйнування будівельних матеріалів та конструкцій : збірник наук. праць. – 2009. – № 8. – С. 169 - 172.
- Жигуц, Ю.Ю. Матеріали, синтезовані металотермією і СВС-процесами / Ю. Жигуц, В.І. Похмурський // Доп. НАН України. Сер. Математика, природознавство, техн. науки. – 2005. – № 8. – С. 93 - 99.

Вплив розмірних ефектів на термохромні властивості мікро- і нанокompозитів на основі кристалів $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CuCl}_4$ (DEACC)

Чорній Ю.¹, Капустяник В.^{1,2}, Семак С.¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізики твердого тіла, вул. Драгоманова, 50, м. Львів, Україна.

e-mail: uchernii@gmail.com

²Львівський національний університет імені Івана Франка, науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень, вул. Драгоманова, 50, м. Львів, Україна.

Проведено дослідження температурної еволюції спектрів поглинання композитів на основі нано- і мікрокристалів $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CuCl}_4$ (DEACC) в полімерній матриці. Дослідження спектрів поглинання монокристалів DEACC засвідчили, що їм притаманний термохромний фазовий перехід першого роду при температурі $T=311$ К, зумовлений істотною зміною оточення іона міді [1]. Фазовий перехід супроводжується різким зміщенням смуг поглинання, що відповідають внутрішнім електронним переходам іона міді.

З метою виявлення впливу розмірних ефектів на термохромні властивості були виготовлені композити на основі нанокристалів (НК) DEACC з фіксованими розмірами 10 нм у матриці з поліметилметакрилату. Встановлено, що спектри поглинання в діапазоні $12000\text{-}28000$ cm^{-1} значно модифікуються при переході від об'ємних кристалів до нанокристалічного стану, термохромний фазовий перехід першого роду не спостерігається. Ефект квантового запирання в НК з розмірами, обмеженими до 10 нм, чітко проявляється у значному звуженні смуги поглинання, що відповідає внутрішньому переходу іона Cu^{2+} .

Водночас, впровадження НК DEACC в полімерну матрицю дозволило чітко ідентифікувати смуги перенесення заряду (ПЗ) типу ліганд-метал $\text{Cl } 3p \rightarrow \text{Cu } 3d$ в спектральному діапазоні $21000\text{-}26500$ cm^{-1} , що неможливо було зробити для об'ємного кристала. Аналіз температурної еволюції смуг ПЗ засвідчив наявність неперервного термохромного ефекту у нанокompозитах на основі DEACC.

На відміну від нанокompозитів, мікрокомпозитам, з характерними розмірами МК порядку 5 мкм, притаманний термохромний перехід першого роду, якому відповідають характерні петлі гістерезису на температурних залежностях коефіцієнта поглинання при фіксованих довжинах хвиль – 530 нм та 630 нм. Аналіз температурної еволюції відповідних абсорбційних спектрів засвідчив, що термохромний ефект у цьому випадку, як і у монокристалах, теж зумовлений різкою зміною оточення іона міді, проте з дещо меншим ступенем деформації метал-галогенного поліедра.

Зважаючи на те, що монокристали DEACC володіють низкою вад, зумовлених їхньою гігроскопічністю, а також нестабільністю спектральних параметрів після багаторазового повторення циклу „нагрівання-охолодження”, запропонована технологія виготовлення полімерних мікрокомпозитів дає змогу

компенсувати ці недоліки та істотно розширити можливості практичного застосування термохромних матеріалів такого типу.

1. Капустянык В.Б. Электронные спектры и природа фазовых переходов в кристаллах $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cl}_4$ ($x = 0,5, 1$) / В.Б. Капустянык, А.Я. Батюк, Ю.М. Корчак // Журн. прикл. спектр. – 2004. – Т. 71. – С. 798–802.

**СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ
POSTER SECTION
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

Электродинамика металлдиэлектрических поверхностных слоев

Влайков Г.Г., **Барабаш М.Ю.**, Колесниченко А.А.,
Сезоненко А.Ю., Литвин Р.В., Рябов Л.В., Мартынчук В.Е.

Технический центр НАН Украины, ул. Покровская, 13, 04070 Киев, Украина,

Исследовались двумерные массивы (2D) золотых наночастиц островкового вида квазигомогенно размещенных на поверхности упорядоченной диэлектрической среды гексагонального типа. Упорядоченная диэлектрическая среда представляет собой композит на основе полиэпоксипропилкарбазола (ПЕПК) с коэффициентом преломления 1,55, толщиной 0,8-1,0 мкм. Поверхность пленки деформировалась в электрографическом процессе, с созданием интерференционной картины в многолучевой голографии. Пространственный период составлял 500-1000 лин/мм. Золотые наночастицы осаждались путем термического напыления в вакууме толщиной 0,02-0,120 мкм. Напыленный слой Au наночастиц имеет островковый характер с регулярным периодом, который соответствует периоду деформации диэлектрического слоя. Электропроводность золотых слоев при постоянном токе отсутствовала, что свидетельствует о концентрации металлических наночастиц ниже порога перколяции (p_c) (120 нм близко к порогу перколяции). Это является необходимым условием для получения уникальных оптических свойств видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра, благодаря возбуждению в них поверхностных плазмонных мод. Значительное усиление электромагнитных полей (ЭП) достигается в широком спектральном диапазоне для неупорядоченных металлдиэлектрических композитов, так и на выделенных частотах для периодических упорядоченных наноструктур. При концентрации металла ниже p_c композит является диэлектриком, но присутствие больших кластеров металла позволяет концентрировать электромагнитную энергию. Переход из металлического состояния композита в состояние изолятора является фазовым переходом. Вблизи p_c электрический ток протекает через случайную сеть проводящих каналов, которые пронизывают всю систему. Размеры металлических кластеров увеличиваются при приближении p_c снизу. При уменьшении концентрации металла сверху вниз до порога перколяции, перколяционная длина увеличивается, макрорешетка перколяционных каналов становится все более разряженной и проводимость исчезает. В результате эффективная диэлектрическая проницаемость ϵ расходится при приближении p_c и сверху и снизу. Такое поведение диэлектрической проницаемости композита состоит в существовании множества проводящих металлических кластеров, которые тянутся через всю систему. Каждый канал вносит вклад в аномально высокую емкость, а все каналы соединены параллельно. Размер наибольшего кластера определяется корреляционной длиной композита. Емкость C между кластерами также увеличивается с ростом корреляционной длины. Все это показывает, что сильная нелинейность возникает в отклике диэлектрика, когда диэлектрическая проницаемость велика по причине сильных полей в тонких диэлектрических барьерах. Также квантово-механическое

тунеллирование через барьер играет важную роль вблизи p_c [1]. В таких системах флуктуации локальных электрических полей достигает гигантских масштабов [2]. Исследовались спектральные характеристики таких композитов в видимом диапазоне от 400-900 нм. Основное внимание уделялось коэффициенту поглощения т.к. от его величины зависит накопления электромагнитной энергии (ЭМ), которое обеспечивает существование локальных ЭП. Было получено, что для толщин золотых пленок $\sim 0,08$ мкм поглощение максимальное, при тонких и толстых пленках поглощение уменьшается. Большие флуктуации локального поля существуют вблизи порога перколяции.

1. Сарычев А.К., Шалаев В.М. Электродинамика метаматериалов / Пер. с англ. В.Г. Аракчеева, Ю.В. Владимировой. – М.: Научный мир, 2011. – 224 с.
2. S. Gresillon, L. Aigouy, A.C. Voccara, J.C. Rivoal, X. Quelin, X. Desmarest, P. Gadenne, V.A. Shubin, A.K. Sarychev, and V.M. Shalaev. *Phys.Rev.Lett.*, 82:4520, 1999.

Вплив β -циклодекстрину та його похідних на фотокаталітичну деградацію метилоранжу в присутності діоксиду титану

Бардадим Ю. В., Кобилінський С. М., Кобріна Л. В., Рябов С. В.

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
02160, Україна, м. Київ, Харківське шосе, 48*

Останніми роками циклодекстрини (ЦД), завдяки своїй здатності до утворення комплексів включення типу “гість-господар” з великою кількістю органічних молекул, широко досліджуються при створенні адсорбентів, матеріалів із контрольованою доставкою ліків, капсулюванні різноманітних молекул, при розробці сенсорів та ін. Перспективним напрямом є також використання циклодекстринів в системах фотокаталітичної деструкції органічних молекул. Тому метою даної роботи було вивчення впливу β -циклодекстрину (β -ЦД), 2-гідроксипропіл- β -циклодекстрину (ГП-ЦД) ($C_3 = 4,5$), метил- β -циклодекстрину ($C_3 = 12$) (Me-ЦД) та карбоксиметил- β -циклодекстрину (KM-ЦД) ($C_3 = 2,7$) на фотодеградацію метилоранжу (МО) у присутності діоксиду титану.

Експеримент проводили у пробірці ємністю 50 мл, в яку поміщали водні розчини ЦД, МО та наважку TiO_2 , загальний об’єм становив 40 мл. Одержану суспензію піддавали УФ-опроміненню при постійному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки. Джерелом опромінення слугувала система з трьох УФ ламп потужністю по 8 Вт та довжиною хвилі 365 нм, розміщених вертикально з трьох боків від пробірки. У дослідженнях використано такі концентрації реагентів: 1 г/л TiO_2 , 30 мг/л МО, 0,2 – 0,5 г/л ЦД. Для вивчення кінетики фотодеградації вимірювання концентрації МО проводили через 15 – 30 хв, і після центрифугування проби, визначали її спектрофотометрично при 464 нм. На основі одержаних даних побудовано залежності C/C_0 (C – концентрація МО через певний проміжок часу, C_0 – вихідна концентрація МО) та % фотодеградації від часу. З одержаних даних встановлено, що при даних умовах опромінення TiO_2 без добавок знебарвлює МО за 180 хв в нейтральному та за 120 хв в кислому середовищі (при рН 3,80). Для порівняння з даними, одержаними з добавками ЦД, останній варіант є коректнішим, оскільки в процесі УФ-опромінювання розчинів циклодекстринів спостерігається зниження рН середовища до 3,8 – 4,4. Це зумовлено окисненням гідроксильних груп ЦД до карбоксильних, що підтверджено даними інфрачервоної спектроскопії. Окрім того відомо, що фотодеградація МО проходить ефективніше в кислому середовищі, а саме в діапазоні рН 3 – 5. Аналіз кривих фотодеградації МО у присутності ЦД свідчить про прискорення цього процесу після 30 – 45 хв. опромінення, хоча до цього моменту спостерігалось погіршення фотодеструкції порівняно з вихідним TiO_2 . Очевидно, це відбувається внаслідок утворення комплексів включення, що захищає молекули МО від окиснення. Подальшу стрімку деградацію МО можна пояснити появою карбоксильних груп на ЦД, що призводить як до зменшення

pH середовища, так і сприяє збільшенню адсорбції МО у складі комплексу включення на поверхні фотокатализатора за рахунок водневих зв'язків між гідроксильними групами TiO_2 та карбоксильними групами окисненого ЦД (ОкЦД). Це також допомагає більш ефективнішому розділенню фотогенерованих електронів і дірок та зменшенню їх рекомбінації. Подібні результати одержано при попередньому окисненні циклодекстринів упродовж 30 хв. без МО. При проведенні фотодеградації у такий спосіб, знебарвлення МО відбувалось за 45 хв. При цьому концентрація ЦД не сильно впливала на процес фотодеструкції. Мольне співвідношення МО:ЦД приведено у підписі до рис. 1. Порівняння з КМ-ЦД суттєвої різниці не виявило, хоча за меншої концентрації ГП-ЦД та Ме-ЦД діяли дещо ефективніше.

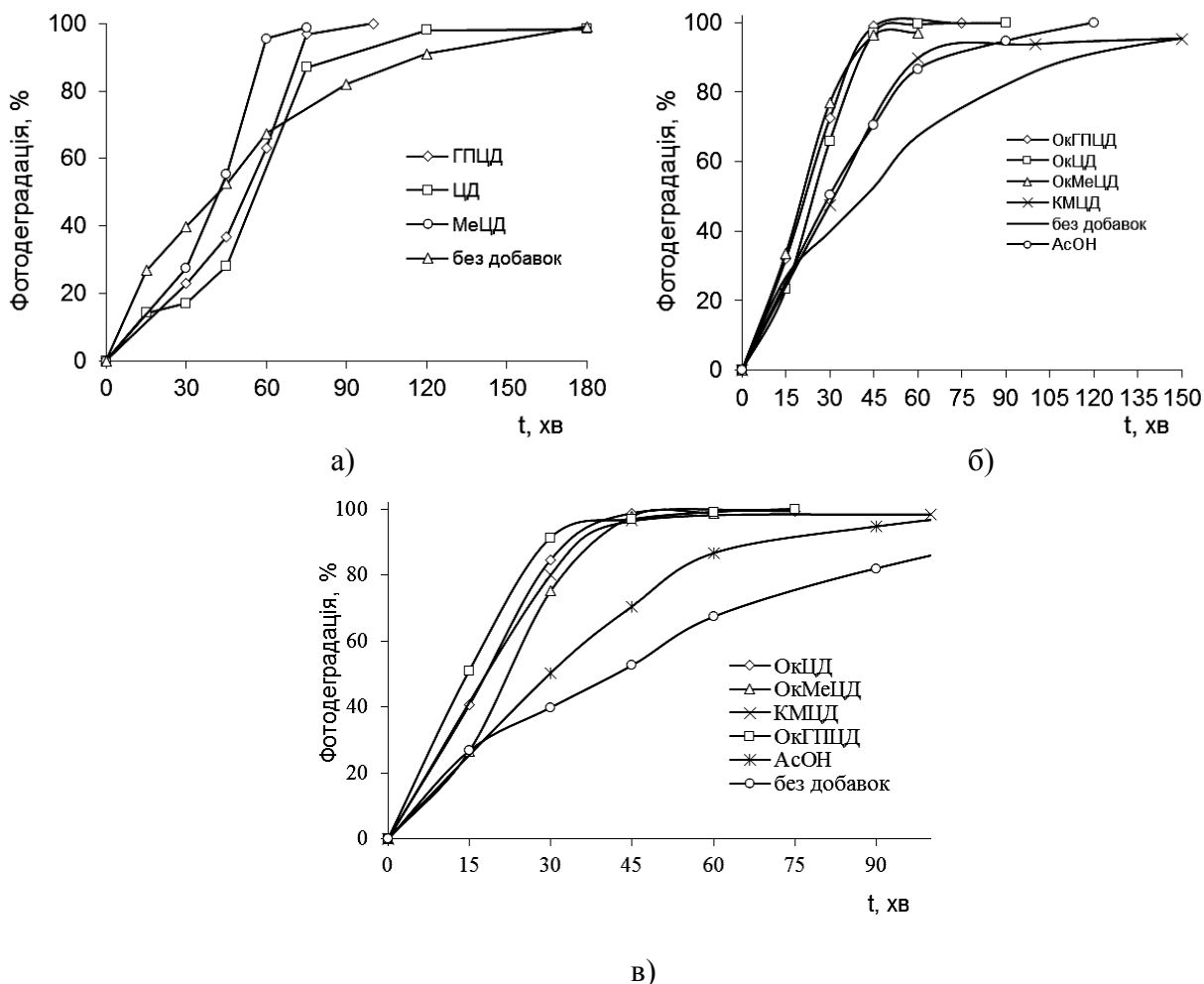


Рис. 1. Залежність фотодеградації від часу УФ-опромінування без (а) та з попереднім окисненням (б, в) ЦД упродовж 30 хв.:

а, б: $C(\text{ЦД}) = 200 \text{ мг/л}$; мольне співвідношення ЦД:МО 2:1, ГП-ЦД:МО 1,5:1, Ме-ЦД:МО 1,6:1, КМ-ЦД:МО 2:1.

в: $C(\text{ЦД}) = 320 \text{ мг/л}$, $C(\text{ГП-ЦД}) = 390 \text{ мг/л}$, $C(\text{КМ-ЦД}) = 380 \text{ мг/л}$, $C(\text{Ме-ЦД}) = 365 \text{ мг/л}$; мольне співвідношення ЦД:МО 3:1.

Influence of the constant magnetic field on the structure and properties of epoxy composites

Bardadym Yu.¹, Sporyagin E.², Naumenko O.³

¹ *Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine*

² *Oles Honchar Dnipro National University*

³ *Ukrainian State University of Chemical Technology*

One of the main objectives of research in materials science is the creation of composite materials with a predictable set of properties. The actual direction of improvement of physical and mechanical properties of epoxy composite materials is the use of permanent magnetic or electric fields. The use of constant physical fields is a rather inexpensive and safe method for achieving the goals set. Such functional materials with clearly expressed physical and chemical properties can be obtained.

The use of mathematical (computer) simulation plays an important role along with experimental research methods. Modeling using digital computers is one of the most powerful means of research. It enables to calculate and simulate experiments at the design stage. Application of modeling allows you to understand how the real object is constructed, its structure, basic properties, laws of development and interaction with the surrounding world, learn to manage the object (or process), to determine the optimal ways of managing it for given goals and criteria, as well as to predict the direct and indirect effects of the implementation of the specified methods and forms of influence on the object.

This work is devoted to the study of the effect of external permanent magnetic field on the structure, thermophysical, dielectric properties of epoxy polymers and their composites containing metal oxides. Samples of nanocomposites were formed from epoxy resin ED-20 and triethylenetetramine. Stoichiometric ratio was 1 mole of epoxy resin to 0,18 mole triethylenetetramine. Powder CdO, PbO and Cr₂O₃ were used as fillers. The content of metal oxide was 3 vol. %. Samples of nanocomposites were subjected to curing with different conditions. The influence of constant magnetic field was 2·10⁵ A/m. All curing processes were done at 293 – 297 K for 24 hours. Then all polymeric samples were carried out temperature stabilization at 333 ± 2 K for 24 hours.

Patterns of connection between the structure and the physical and mechanical properties of epoxy composites were first established. This makes it possible to purposefully influence external physical fields on the process of solidification of composites in order to obtain materials with a certain complex of functional properties.

The introduction of inorganic filler causes the epoxy polymer to dissolution of the structure and reduces the glass transition temperature of the epoxy composite. The estimation of the influence of constant physical fields on the tangent angle of the dielectric losses of the filled composites shows that the orientation effect of constant physical fields increases the free volume of molecular chains of the chemical network of the epoxy polymer. The introduction of fillers causes an increase in the dynamic

modulus of elasticity, but after the action of constant physical fields, this value is slightly reduced.

It was established that the use of external physical fields allows to change the relative deformation of the studied filled epoxy composite materials from 5% to 15%.

The introduction of inorganic filler causes the epoxy polymer to dissolution of the structure and reduces the glass transition temperature of the epoxy composite. As a result of the directed action of constant physical fields an orientation effect is observed that causes the structure and compaction of macromolecules and inorganic filler in epoxy composites to be streamlined. Also, the gel fraction of the epoxy polymer and its composites was calculated. The values are constant and range from 99,2 % to 97,98 % while the gel fraction of the polyepoxide matrix is 99,97 % to 99,3 %.

The obtained research results can be used as a scientific basis for finding optimal conditions for the formation of the structure of polymer composites filled with dispersed fillers, which will allow obtaining materials with the necessary pre-determined physical, mechanical, electrophysical and thermophysical properties.

Modeling of the refractive properties in Tl_3NbSe_4 : an approach based on the generalized single-oscillator model

Bokotey O.V., Slivka A.G.

Faculty of Physics, Uzhhorod National University, 46 Pidhirna Str., Uzhhorod, 88000, Ukraine; e-mail: bokotey_ov@ukr.net

The aim of this paper is to establish the refractive parameters of Tl_3NbSe_4 crystal using the approach based on the generalized single-electron model in the spectral region far from the absorption edge. Such study for Tl_3NbSe_4 have not been carried out before. The refractive index evaluation is of considerable importance for applications in integrated optic devices, where materials refractive index is the key parameter for device design. This investigation gives fundamental information, data and experiences for further studies. Moreover, it provides a new perspective on a macroscopic scale in materials for predicting of refractive index.

The predicted optical parameters of Tl_3NbSe_4 were calculated from the molecular properties using the generalized single-oscillator model. In previous theoretical studies [1-3] it was shown that Harrison's model allows to calculate the refractive properties of solids. From the fundamental solid state physics aspects refractive parameters closely related to the electronic polarizability of ions and the local field inside the material. The approach becomes particularly useful when it is simplified by including only nearest-neighbor couplings and using universal parameters. Occupied energy levels with the largest energy define the properties of compounds. Valence electrons determine the optical properties of solids as the energy interval of their excited electronic states is located in the optical range. The cluster approximation based upon special point is used for calculations of bond polarizabilities. The real part of the dielectric function can be derived from the imaginary part by the Kramers-Kronig relationship. The refractive index is estimated with the following relation:

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{1/2}$$

where ε_1 and ε_2 are the real and imaginary components of the dielectric function, respectively. A satisfactory correlation between the experimental data and the results of theoretical calculations is obtained. It follows from the theoretical considerations that the Harrison's approach is a convenient and flexible approach for the study of optical properties for Tl_3XY_4 compounds.

1. W. Harrison, Tight-binding theory of the dielectric susceptibilities and transverse charges of insulators, *Phys. Rev. B* 74 (20) (2006), 205101.
2. O.V. Bokotey, Theoretical calculations of refractive properties for $Hg_3Te_2Cl_2$ crystals, *Nanoscale Res. Lett.* (11) (2016), 251.
3. O.V. Bokotey, I.P. Studenyak, I.I. Nebola, Yu.V. Minets, Theoretical study of structural features and optical properties of the $Hg_3S_2Cl_2$ polymorphs, *J. Alloys Compd.* 660 (2016), 193–196.

Optoelectronic properties of Tl_3VY_4 (Y= S, Se) chalcogenide crystals

Bokotey O.V., Slivka A.G.

Faculty of Physics, Uzhhorod National University, 46 Pidhirna Str., Uzhhorod, 88000, Ukraine; e-mail: bokotey_ov@ukr.net

The main goal of this study is to review the structure and optoelectronic properties of Tl_3VY_4 (Y= S, Se) chalcogenide crystals. Taking into account the chemical composition of crystals under investigation, these materials have body-centered cubic crystal structures, and their properties are much more diverse given the increased number of elements, so they may have wide applications in optoelectronic, magnetic and magneto-optical applications. They may be used for surface acoustic wave (SAW) devices which include frequency filters, delay-lines and oscillators, their acousto-optic properties make them favorable for applications such as laser modulators, optical filters, deflectors and signal processors. Further research and development of technology for the various applications of Tl_3VY_4 crystals is discussed in details.

The ternary thallium chalcogenides materials belong to the Tl_3XY_4 class of compounds. They are isomorphic and crystallize in space group $T_d^3 - I43m$. The main feature of ternary thallium chalcogenides is formation of numerous polymorphic modifications and existence of isomorphic substitutions in sublattices. Interest in them is caused by the ability to form continuous rows of solid solutions that allows use them for different variations of physical and chemical properties. The specific feature of mentioned structures is the presence of $[XY_4]$ and $[TlY_8]$ structural complexes. Chalcogenide crystals have been reported as good materials for devices operated by external light [1-5]. Photoinduced anisotropy and non-centrosymmetry in these chalcogenide materials is particularly interesting due to their possible applications in such devices. Among other classes of chalcogenides, Tl_3XY_4 crystals have attracted much interest due to their promising properties such as transmission in middle and far infrared regions of spectra, strong piezoelectric effect, lower values of phonon energies and higher values of refractive indices. Moreover, these crystals and their solid solutions are interesting by the possibilities of applications as the advanced optical materials in modern nanophysics. Due to their unique physical and chemical properties of these crystals in nanoparticle form have a wide range of applications in non-linear optics. It will greatly enhance the performance of current technologies and will open up completely new application areas.

1. Eremeev S., Koroteev Yu., Chulkov. Ternary thallium-based semimetal chalcogenides as a new class of three-dimensional topological insulators// JETP Letters. – V.91, - P. 594-598.
2. Hoang K., Mohanti S. Atomic and electronic structures of ternary chalcogenides// Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – V.1, -2016. – P. 51-56.
3. Bokotey O.V. Theoretical analysis of optical properties for Tl_3XY_4 crystals // Proc. of the 4th International Conference «Nanotechnologies» (Nano-2016). – Tbilisi, Georgia, 2016. – P. 33.
4. Carovac A., Smajlovic F, Junozovic P. Application of Ultrasound in Medicine // Acta Inform. Med. – 2011. – 19(3). – P. 168–171.
5. [5] Welch A.G., van Gemert M.J. Optical-thermal response of laser-irradiated tissue. – Springer, 2011. – P. 145–946.

Structure, characterization, and theoretical analysis of corderoite-type nanomaterials

Bokotey O.V., Slivka A.G.

Faculty of Physics, Uzhhorod National University, 46 Pidhirna Str., Uzhhorod, 88000, Ukraine; e-mail: bokotey_ov@ukr.net

The remarkable progress was achieved in the study of the physical and chemical properties of corderoite-type compounds $Hg_3X_2Y_2$ [1-5]. Their optical properties such as high refractive index, photoconductivity, electrooptical effect, optical activity, optical nonlinearity etc., make them promising nanomaterials for nonlinear applications. Theoretical analysis of the contribution of each optical property is important in optimizing the performance of optical devices through the minimization or enhancement of these properties according to the desired functionality. The symmetry-tensor analysis and theoretical calculations are used as a powerful tools to predict the physical properties of these nanomaterials. Their structural, electronic and optical properties depend sufficiently on synthesis conditions, structural defects, and morphological characteristics.

The structure of corderoite-type crystals consists of two sets of octahedral spirals with different radii and twisting directions. From the structural point of view, the crystals under investigation are well ordered, and observed that the basic structural unit in the title crystal is a $[SHg_3]$ pyramid. The title crystal possesses an excellent transparency in the mid-IR spectral range. $Hg_3X_2Y_2$ crystals can be efficiently used for enhancement of the optical processes in biomolecules by nanostructured surfaces on their basis. The optical rotation primary application of biological molecules involves determination of secondary structures of proteins and nucleic acids. Obtained data suggest that the optical properties of the titled nanocrystals should be taken into account in the studies concerning optical diagnostic methods in medicine [1-3]. They have a great potential for wide range of possible application in optical devices: elements for dynamic holography, recording and information storage, modulators, deflectors and other devices based on the phenomenon of the interaction of light beams.

Nanomaterials based on $Hg_3X_2Y_2$ ($X = S, Se, Te; Y = F, Cl, Br, I$) gyrotropic crystals have tremendous potential in addressing the two major issues faced by our society: the searching for new energy sources and improving healthcare [2-3]. Studied crystals are expected to contribute in the development of nanophysics and personalized medicine for health monitoring and prevention.

1. Bokotey O.V. Calculated optical properties of gyrotropic $Hg_3Te_2Br_2$ // *Optik*. – V.156. – 2018. – P. 39–42.
2. Bokotey O.V. Theoretical calculations of refractive properties for $Hg_3Te_2Cl_2$ crystals // *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – 11:251.
3. Bokotey O.V. Investigation of gyrotropic properties for $Hg_3X_2Cl_2$ ($X = Se, Te$) crystals // *J. Alloys Compd.* – 2016. – V. 678. – P. 444–447.
4. Bokotey O.V. Refractive index behavior of mercury chalcogenhalogenides $Hg_3X_2Hal_2$ // *Proc. of the Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology*. – Kyiv, 2015. – P. 140.
5. Bokotey O.V., Glukhov K.E., Nebola I.I., Bokotey A.A. First-principles calculations of phonons and Raman spectra in the $Hg_3Te_2Cl_2$ crystals // *J. Alloys Compd.* – 2016. – V. 669. – P. 161–166.

Longitudinal magnetization dynamics in antiferromagnets: Spin Green functions approach

Boliasova O.O., Krivoruchko V.N.

*O.O. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, the NAS of Ukraine,
46, Nauki Avenue, 03028, Kyiv, Ukraine*

Computation rates of modern processors are constantly increasing and the growth rate of magnetic data storage is needed. As a result, faster methods for manipulating the magnetization in solids are required. In 1996, Beaurepaire et al. [1] showed that the spin direction can be changed by using sub-picosecond laser pulse. This discovery entailed a number of studies in the newly formed research field, *femtomagnetism*.

In contrast to ferromagnetic materials antiferromagnetic materials are less studied. Nevertheless, according to some reports [2,3] magnetic order in antiferromagnets (AFMs) can be controlled on smaller time scales than in ferromagnets. Indeed, recent experiments [4-6] show that the ultrafast response of an antiferromagnetic system to intense optical excitation is distinctly different from that of a ferromagnetic system.

Despite numerous studies over the past years, the longitudinal magnetization dynamics in AFMs not completely clear even in the equilibrium state of a system. Thus, a detailed study of the AFMs magnetic properties will help to expand the area of their technical applications.

In this report, within a spin Green functions diagrammatic approach [7], we consider the longitudinal magnetization dynamics for antiferromagnetic dielectrics. The advantage of this diagrammatic approach is a possibility to overcome limitations typical for phenomenological approaches.

To capture main physics, we consider a simple anisotropic model of a two-sublattice AFM. In the absence of any external influences, the Heisenberg Hamiltonian looks like:

$$H = \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{g}} \left[\frac{1}{2} J_{\mathbf{fg}} (S_{\mathbf{f}}^+ S_{\mathbf{g}}^- + S_{\mathbf{f}}^- S_{\mathbf{g}}^+) + J_{\mathbf{fg}}^z S_{\mathbf{f}}^z S_{\mathbf{g}}^z \right],$$

here $S_{\mathbf{f}}$ and $S_{\mathbf{g}}$ are the spin operators on an $\mathbf{f}(\mathbf{g})$ -th site of the sublattices 1 and 2, respectively, and the circular spin operators are introduced as usual $S^{\pm} = (S^x \pm iS^y)$; $J_{\mathbf{fg}}$ stands for the exchange integral between x - y components spins, $J_{\mathbf{fg}}^z$ stands for the exchange integral between z components spins. We will suggest that $|S_{\mathbf{f}}| = |S_{\mathbf{g}}| = S$ and $J_{\mathbf{fg}}^z > J_{\mathbf{fg}} > 0$, i.e. the sublattices are in antiparallel orientation along z axis.

Within the microscopic approach, we calculated the longitudinal susceptibility $\chi^{zz}(\mathbf{q}, \omega)$, the function of frequency ω and momentum \mathbf{q} , to find the system's longitudinal magnetization dynamics. In turn, it is necessary to calculate the retarded spin Green functions $G_{\text{tot}}^{zz(R)}$ to find $\chi^{zz}(\mathbf{q}, \omega)$. Thus we have:

$$\chi^{zz}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\mu_B^2}{v_0} G_{\text{tot}}^{zz(R)}(\mathbf{q}, \omega),$$

here μ_B is Bohr magneton and v_0 stands for the volume of a primitive magnetic cell.

In our case of a two-sublattice system $G^{zz(R)}_{\text{tot}}$ can be reduced to four sublattice longitudinal Green functions:

$$G^{zz}_{\text{tot}}(q) = g^2 [G^{zz}_{11}(q) - (G^{zz}_{12}(q) + G^{zz}_{21}(q)) + G^{zz}_{22}(q)],$$

where $q = (\mathbf{q}, \omega)$. Each of the sublattice Green functions within the perturbation theory can be presented in a graphic form [7]. So, we are working with the graphical objects which are different loops built from spin wave propagators. The summation of an infinite series of these loops allows us to obtain an expression for the longitudinal dynamic spin susceptibility $\chi^{zz}(\mathbf{q}, \omega)$ applicable in all regions of frequency ω and wave vector \mathbf{q} space beyond the hydrodynamical and critical regimes.

It is shown that, in general, there are two virtual processes that determine the longitudinal energy spectrum and the longitudinal susceptibility: (i) absorption of a transverse magnon and excitation of another one, and (ii) two transverse magnons excitation/absorption. The frequency determined by the excitation/absorption of two magnons lies energetically above transverse spin-wave frequency. This channel remains even in the absence of thermal excitations. The processes of creation or annihilation of two spin waves remain effective even under influence of a homogeneous external field. In our opinion, its most likely provide the main contribution to the thermally induced magnetization reversal.

1. E. Beaurepaire, J.-C. Merle, A. Daunois, and J.-Y. Bigot Ultrafast Spin Dynamics in Ferromagnetic Nickel // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 76. – P. 4250-4253.
2. A.V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsvetkov, R.V. Pisarev, and Th. Rasing Laser-induced ultrafast spin reorientation in the antiferromagnet TmFeO₃ // *Nature.* – 2004. – Vol. 429. – P. 850-853.
3. T. Satoh, B.B. Van Aken, N. Phuc Duong, T. Lottermoser, and M. Fiebig Ultrafast spin and lattice dynamics in antiferromagnetic Cr₂O₃ // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 75. – P. 155406.
4. T. Kampfrath, A. Sell, G. Klatt, A. Pashkin, S. Mährlein, T. Dekorsy, M. Wolf, M. Fiebig, A. Leitenstorfer, and R. Huber Coherent terahertz control of antiferromagnetic spin waves // *Nat. Photon.* – 2011. – Vol. 5. – P. 31-34.
5. G. Batignani, D. Bossini, N. Di Palo, C. Ferrante, E. Pontecorvo, G. Cerullo, A. Kimel, and T. Scopigno Probing ultrafast photo-induced dynamics of the exchange energy in a Heisenberg antiferromagnet // *Nat. Photon.* – 2015. – Vol. 9. – P. 506-510.
6. D. Bossini, S. Dal Conte, Y. Hashimoto, A. Secchi, R.V. Pisarev, Th. Rasing, G. Cerullo, and A.V. Kimel Macrospin dynamics in antiferromagnets triggered by sub-20 femtosecond injection of nanomagnons // *Nat. Commun.* – 2016. – Vol. 7. – P. 10645.
7. V. Baryakhtar, V. Krivoruchko, and D. Yablonskii Green Functions in the Theory of Magnetism (Naukova Dumka, Kiev, 1984) [in Russian].

Structural components and strength of ceramics based on zirconium dioxide

Brychevskiy M.M.

*Institute for Problems in Materials Science NAS of Ukraine, Kyiv, Krzhizhanovsky str. 3,
+38(044)2057976, m.brychevskiy@gmail.com*

It was proposed a model that allows separating the influence of porosity, effective grain sizes, and the state of grain boundaries on mechanical properties and formulating a generalized analytical dependence of biaxial strength on these structure parameters.

In order to describe the state of the boundaries between the effective structure elements, the quantitative parameter k_γ was proposed to using and dependence of this coefficient on the sintering temperature for different types of 1Ce10ScSZ ceramics was obtained.

Materials based on zirconium dioxide are well-known and widely used for structural and functional applications. At the moment, the using of zirconia stabilized at low-temperature cubic phase as a solid electrolyte of ceramic fuel cells (CFCs), which is the most efficiency modern technology for producing electricity from chemical energy of fuel, is relevant.

It is known that the structural components (P , d) depend on the temperature of sintering T_s . Therefore the dependence of ceramic strength on sintering temperature can be written as a function of structural components, first of all, porosity P , grain size d , and property that can be characterize the state of boundaries of structural component (primary particles, grains) and depends, in particular, on the quantity and orderliness impurities. For example, this property may be surface energy γ . In general, the structural strength dependence can be represented as $\sigma(T_s) = f\{d(T_s), P(T_s), \gamma(T_s)\}$. Usually the impact of state of boundaries is included to the porosity dependence. Qualitatively, the effect of state of boundaries can be estimated by analyzing the fracture micromechanism of ceramics.

It was established that dependency views of biaxial strength on sintering temperature differs significantly for ceramics made of different types of powders which differ in morphology and composition and quantity of non-main impurities.

Based on a comprehensive analysis of the influence of sintering temperature on the structure and mechanical behavior of bulk 1Ce10ScSZ ceramics, a summarizing expression was proposed for all types of ceramics:

$$\sigma(T_{cn}) = \left(\sigma_0 + k_\gamma(T_{cn}) / \sqrt{d(T_{cn})} \right) \cdot (1 - P(T_{cn}))^n$$

where σ_0 - the strength of a chemically pure material with an infinitely large effective structure component, n - the coefficient determined by the morphology of the porosity (for the spherical porosity = 2), k_γ - the normalizing coefficient determined by the state of the boundaries.

It was found that proposed ratio describes mechanical behavior of bulk 1Ce10ScSZ ceramics for interparticle, transgranular and intergranular fracture micromechanisms in enough exactly way.

Застосування модельних ліпідних мембран для дослідження дії компонентів фармпрепаратів

Будянська Л.В., Вашенко О.В., Касян Н.О., Лисецький Л.М.

*Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. 61072, Харків, пр. Науки, 60.
l.budjanskaja92@gmail.com*

Взаємодія з ліпідними мембранами є одним з невід'ємних аспектів дії лікарських речовин (ЛР). Це обумовлено тим, що молекулярні мішені ЛР та місце їх уведення, як правило, розділені низкою мембранних бар'єрів, які більшість ЛР долає шляхом пасивної дифузії крізь ліпідний бішар. При зв'язуванні ЛР з ліпідною мембраною змінюються її структурно-функціональні властивості, що й складає мембранотропну дію (МД) даної ЛР. В даній роботі проведено дослідження МД компонентів нових та вже відомих фармпрепаратів на модельні мембрани різного ліпідного складу, у т. ч. полімерних носіїв на основі поліакриламідну, кон'югатів метотрексату і бетулонової кислоти та антибіотику граміцидину S (GS).

Робота проводилася на модельних мембранах різного ліпідного складу. У якості однокомпонентних модельних ліпідних мембран використовувалися мультибішарові ламелярні структури гідратованого L- α -діпальмітоїлфосфатидилхоліну (ДПФХ). Багатокомпонентні мембрани представляли собою суміші ДПФХ з діпальмітоїлфосфатидилгліцерином (ДПФГ), діпальмітоїлфосфатидилетаноламіном (ДПФЕ), цереброзидами (Ц), кардіоліпіном (КЛ) та холестерином (Х). За допомогою диференціальної скануючої калориметрії були отримані набори параметрів фазових переходів для кожної мембранної системи, які використовувалися для характеристики МД.

Сучасним напрямком протипухлинної терапії є використання багатофункціональних полімерних наноносіїв, які можуть підвищити цільову терапію. Використання гібридних наносистем, що складаються з полімерних наноносіїв з вбудованими плазмонними металевими наночастинками, є найбільш ефективним підходом для протипухлинної фотодинамічної терапії і гіпертермічної терапії в онкології. Зіркоподібні декстран-поліакриламідні сополімери були синтезовані в Київському національному університеті. Було встановлено, що негативно заряджені мембрани ДПФХ-ДПФГ та ДПФХ-КЛ більш чутливі до введення полімерів, ніж незаряджені. Полімери, що містять наночастинки золота, мали більш виражену МД в порівнянні з іншими типами досліджуваних полімерів [1].

Похідні метотрексату знаходяться під пильною увагою в останні роки, оскільки зменшення токсичності метотрексату необхідно для цілей протиракової терапії. У трьох різних типах кон'югатів метотрексату і бетулонової кислоти, що були синтезовані в ДНУ НТК «Інститут монокристалів», було виявлено істотну відмінність МД та визначена найбільш перспективна сполука. Встановлено, що у багатокомпонентній мембрані ДПФХ-ДПФЕ-Х кон'югати переважно зв'язуються з холестерин-збагаченою ліпідною фазою.

Встановлено високі лінійні кореляції між деякими розрахунковими молекулярними параметрами кон'югатів і параметрами їх МД [2].

Антибіотик GS є ефективним мембраноактивним препаратом, однак, має негативні побічні ефекти, зокрема гемолітичний, тому виявлення механізмів його МД вкрай важливо для оптимізації його дії. Для GS встановлено і охарактеризовано 2 типи зв'язування з ліпідними мембранами, які відповідають зв'язуванню мономерів і олігомерів. У ряді досліджених ліпідних мембран різного складу встановлено значний низькотемпературний зсув обох піків в мембрані ДПФХ: холестерин 9:1 моль/моль, який свідчить про підвищення спорідненості GS до мембран такого складу. При введенні у мембрану ДПФХ, що містить GS, розчинів CaCl₂ встановлено адитивність МД GS та іонів Ca²⁺ [3].

Ці результати можуть бути застосовані для оптимізації властивостей препаратів.

1. L.V. Budianska, O.V. Vashchenko, e. a. // XI International Conference “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM – 11) ”, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – May 21-25, 2018. – P. 33.
2. L.V. Budianska, O.V. Vashchenko, e. a. // Тематичний VII з'їзд Українського біофізичного товариства, Київ, 29-31 жовтня, 2018. – с.42.
3. Л.В. Будянская, О.В. Ващенко, е. а. // XII Міжнародна конференція по прикладній біофізиці, біоніці та біокібернетиці, Київ, 18-20 жовтня, 2018. – с.10.

Розрахунки зонної структури та оптичних властивостей кристала $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$

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

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
vasyl.vakulchak@uzhnu.edu.ua

Суперіонний провідник $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ належать до родини сполук зі структурою аргіродиту. Даний матеріал може використовуватись в ролі мембрани міді-селективного електрода, що відкриває можливість визначення міді в кислих технологічних розчинах [1].

В даній роботі *ab initio* методом теорії функціоналу густини в наближенні локальної електронної густини з врахуванням сильних електронних кореляцій в *d*-оболонці іона міді (метод LDA+*U*) виконані розрахунки зонної структури, повної і парціальних густин електронних станів, просторового розподілу густини електронного заряду і оптичних функцій: діелектричної проникності, показника заломлення, коефіцієнтів відбивання і поглинання кристала $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$.

Валентний комплекс $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ загальною шириною 13.85 еВ складається з чотирьох окремих підзон, розділених забороненими щілинами. Аналіз парціальних внесків в електронну густину дозволив ідентифікувати генетичне походження різних підзон валентної зони в досліджуваному кристалі. Особливість будови електронно-енергетичної структури даної сполуки визначають заповнені *d*-стани атомів міді, які перекриваються по енергії з делокалізованими валентними станами *p*-симетрії атомів S та I у безпосередній близькості до вершини валентної зони. Зона провідності $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ за складом атомних орбіталей має змішаний характер і сформована замішуванням вільних *s*-, *p*- і *d*-станів атомів Cu, Si, S і I.

Згідно виконаних розрахунків зонної структури, $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ є прямозонним напівпровідником з розрахованим значенням ширини забороненої зони $E_{gd}^{calc} = 2.34$ еВ, яке є близьким до експериментально визначеного $E_g^{opt} = 2.25$ еВ [2], що дозволило використати ці дані для розрахунку оптичних функцій (рис. 1). Наявні особливості в спектрах оптичних функцій $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ідентифікуються з врахуванням природи електронних станів. Форма розрахованої спектральної залежності $n(\omega)$ і енергетичне положення максимумів і мінімумів показника заломлення $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ добре відповідає максимумам і мінімумам на кривій дійсної діелектричної функції $\epsilon_1(\omega)$. Таким чином, як в спектрі відбивання, так і в спектрах діелектричних функцій $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ в області до 10 еВ спостерігається складна структура, пов'язана з оптичними переходами із заповнених валентних зон в незаповнені зони провідності.

Квантово-хімічні розрахунки дозволили виявити особливості міжатомних взаємодій в $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, що наглядно ілюструють карти розподілу електронної густини (рис. 2) в структурних одиницях, характерних для даної сполуки: тетраедрі $[\text{SiS}_4]$; зведеному тетраедрі $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{I}_2]$; трикутнику $[\text{CuS}_3]$. Характери контурів повної електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ в кристалі свідчать про іонно-

ковалентний тип зв'язку. Відмінність хімічної природи атомів Cu і Si визначає відмінність хімічних зв'язків Cu–S, Cu–I і Si–S. Зв'язки Cu–S(I) є більш іонними, ніж зв'язок Si–S, при цьому зв'язки Cu–S (I) є слабшими, ніж зв'язок Si–S. Слабкий зв'язок іонів Cu^+ з аніонами S(I)^- забезпечує можливість їх переміщення між кристалоутворюючими здвоєними тетраедрами $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{I}_2]$ і трикутниками $[\text{CuS}_3]$. Іонна компонента зумовлена перенесенням зарядової густини від катіонів до аніонів за рахунок відмінності розмірів аніонів та катіонів і їх електронегативностей ($E\text{H}^{\text{Cu}} = 1.9$, $E\text{H}^{\text{Si}} = 1.9$, $E\text{H}^{\text{S}} = 2.58$, $E\text{H}^{\text{I}} = 2.66$), ковалентна – перекриванням валентних станів Si–S, Cu–S і Cu–I в структурних одиницях $[\text{SiS}_4]$, $[\text{CuS}_3]$ та $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{I}_2]$, відповідно.

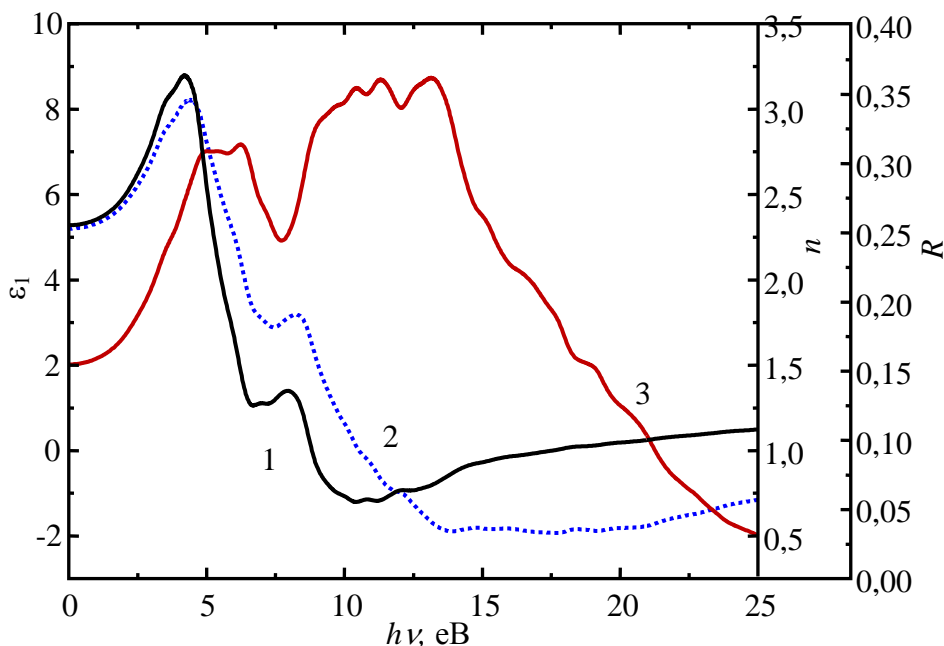


Рис. 1. Спектри оптичних функцій ϵ_1 (1), n (2), R (3) кристала $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$.

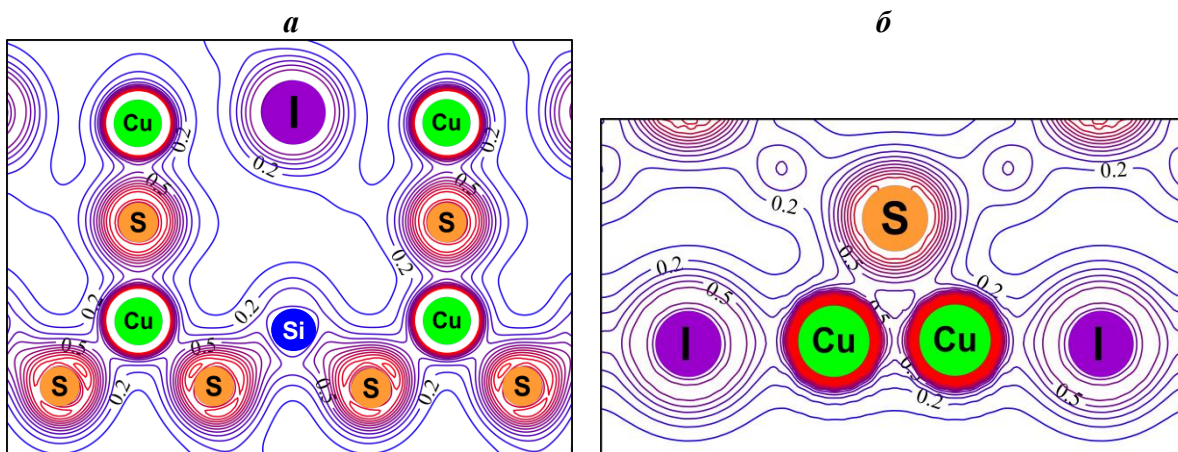


Рис. 2. Карти розподілу електронної густини $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$:

a – в площині, яка проходить через ув'язані між собою спільною вершиною тетраедр $[\text{SiS}_4]$ і трикутник $[\text{CuS}_3]$; b – в площині, яка проходить уздовж ліній зв'язку I–Cu–S–Cu–I у здвоєному тетраедрі $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{I}_2]$.

1. Гречин М.І., Кохан О.П., Студеняк І.П. та ін., Патент України на винахід № 84215, Бюл. № 18 (2008).
2. Studenyak I.P., Kranjčec M., Bilanchuk V.V. et al, SPQEO **15** (2012) 227.

Електричні властивості керамічних варисторів на основі оксиду олова

Гапонов О.В.

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

Керамічні варистори використовуються для захисту приладів електроніки й електротехніки від різного роду електричних перенапруг, у тому числі потужних грозових і комутаційних [1, 2]. Як елемент захисту від перенапруги варистор працює на постійному й змінному струмах та в імпульсному режимі.

В якості сучасних матеріалів, які складають основу варисторів, застосовують оксиди ZnO, SnO₂, TiO₂, WO₃. Додавання різних домішок до цих матеріалів дозволяє отримувати потрібні електричні характеристики і параметри приладів.

Оксидно-олов'яні варистори призначені для обмеження досить високих напруг у сотні й тисячі вольт [3 - 6]. Вони мають високонелінійні вольт-амперні характеристики (ВАХ) зі значенням коефіцієнта нелінійності $\beta = R_{\text{стат}}/R_{\text{диф}}$ (при густині струму 1 мА·см⁻²) до 70.

Електрофізичні властивості оксидно-олов'яних варисторів у широкому діапазоні густини струму 10⁻⁹ - 10² А·см⁻² розглянемо на прикладі кераміки (99,9-*x*) SnO₂ - *x* Y₂O₃ - 0,05 Nb₂O₅ - 0,05 Cr₂O₃ (мол. %, *x* = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 4; 8 і 12). Оксид ніобію Nb₂O₅ сприяє збільшенню електропровідності кристалітів, які утворюють полікристалічну варисторну кераміку. Додавання оксиду хрому Cr₂O₃ призводить до підвищення нелінійності ВАХ. Для створення щільних зразків кераміки зазвичай застосовують оксиди кобальту (CoO, Co₂O₃, Co₃O₄). В даній роботі з цією метою використаний оксид ітрію Y₂O₃. У виготовлених за традиційною керамічною технологією варисторах досліджені мікроструктура, електричні характеристики і параметри.

Зразки були синтезовані при температурі випалу 1400°C (1 год.), срібні електроди на протилежних боках дисків були впечені при температурі 800°C (10 хв.). Мікроструктура кераміки вивчалася за допомогою растрового електронного мікроскопу REM-106-і й рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0 (Co_{Kα} випромінювання). Електричні характеристики вимірювались із використанням цифрових вольтметрів В7-21 і В7-27. Питомий опір зерен кераміки визначався за допомогою установки із запам'ятовуючим осцилографом С8-11 [5]. Усі електричні параметри розраховувались та усереднювались по трьом значенням відповідних величин.

Мікроструктура одержаних матеріалів складається із зерен оксиду олова (середній розмір 7 - 8,4 мкм), пор і невеликих кристалітів пірохлорної фази Y₂Sn₂O₇ (середній розмір до 2 мкм) [1, 7], розташованих на межах з'єднання

зерен SnO₂. Невелике коливання значень лінійної усадки спечених зразків свідчить про приблизно однакову щільність всіх виготовлених матеріалів. У той же час невеликі абсолютні значення усадки (до 9%) вказують на твердофазний характер спікання кераміки, що підтверджується мікроскопією зразків.

ВАХ досліджених варисторів в області слабких струмів нелінійні. Це обумовлено неомічною природою електричної провідності кераміки на основі SnO₂. При відсутності домішки Y₂O₃ або малій її концентрації (до 0,5 мол. %) ВАХ слабо нелінійні ($\beta = 1,4 - 2,6$). При додаванні 0,7 або 4 мол. % Y₂O₃ до складу кераміки значення β збільшується до 45. При цьому зменшується класифікаційна напруженість електричного поля E_1 (при густині струму 1 мА·см⁻²) до 2700 В·см⁻¹. Це обумовлено впливом пірохлорної фази Y₂Sn₂O₇ [7], яка модифікує потенціальні бар'єри на межах зерен SnO₂ і призводить до їх підвищення, а також досить великим середнім розміром кристалітів у зразках. Великий вміст оксиду ітрію у складі кераміки (8 і 12 мол. %) зумовлює малу нелінійність ВАХ і суттєве збільшення значень E_1 . До цих ефектів призводить зменшення середнього розміру зерен, що підтверджується даними електронної мікроскопії та розрахунками цих значень з ВАХ в області сильних струмів.

Досить високі міжкристалічні потенціальні бар'єри в кераміці (0,5 - 0,9 еВ) обумовлюють і досить великі значення коефіцієнта нелінійності зразків з домішкою Y₂O₃ ($\beta = 26 - 45$). Водночас зменшується їх електрична провідність. Так питома електропровідність в області слабких струмів σ зразків з домішкою Y₂O₃ менша за електропровідність кераміки без такої домішки. Значення σ для всіх досліджених зразків коливаються в межах $(0,2 - 2) \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Визначені за допомогою вимірювання ВАХ в області сильних струмів усереднені значення питомого опору кристалітів SnO₂ знаходяться в межах 12 - 16 Ом·см при різній концентрації оксиду Y₂O₃. Це вказує на необхідність подальших робіт по зменшенню значень цього параметру.

Одержані результати дозволяють покращити електричні параметри оксидно-олов'яних варисторів: збільшити нелінійність ВАХ, зменшити робочу напругу й електричну провідність в області слабких струмів. Такі варистори здатні захищати електроприлади від високовольтної перенапруги.

1. Parra R., Maniette Y., Varela J.A., Castro M.S. The influence of yttrium on a typical SnO₂ varistor system: Microstructural and electrical features // Mater. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 94 (2-3). – P. 347-352.
2. Zang G., Li L., Wang S. Effects of Y₂O₃ and In₂O₃ on the electrical properties of SnO₂-based varistors // Appl. Mech. Mater. – 2012. – Vol. 217-219. – P. 741-745.
3. Ramirez M.A., Bassi W., Parra R., Bueno P.R., Longo E., Varela J.A. Comparative electrical behavior at low and high current of SnO₂- and ZnO-based varistors // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 91 (7). – P. 2402-2404.
4. Lu Z.Y., Chen Z., Wu J.Q. SnO₂-based varistors capable of withstanding surge current // J. Ceram. Soc. Jpn. – 2009. – Vol. 117 (7). – P. 851-855.
5. Ivon A.I., Glot A.B., Lavrov R.I., Lu Z.Y. Grain resistivity in zinc oxide and tin dioxide varistor ceramics // J. Alloys Compd. – 2014. – Vol. 616. – P. 372-377.
6. M. Maleki Shahraki, M.A. Bahrevar, S.M.S. Mirghafourian, A.B. Glot. Novel SnO₂ ceramic surge absorbers for low voltage applications // Mater. Lett. – 2015. – Vol. 145. – P. 355-358.

Електричні властивості керамічних варисторів на основі оксиду титану

Гапонов О.В.

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

Для захисту приладів електроніки від перенапруги використовуються керамічні варистори. Найбільш розповсюдженим матеріалом для них є оксид цинку ZnO. Проте оксидно-цинкові варистори мають ряд недоліків. Одним відомим, альтернативним до ZnO, але недостатньо вивченим матеріалом для варисторів є оксид титану TiO₂ [1 - 3].

Для визначення перспективності оксидно-титанової кераміки для розробки варисторів нами досліджена оксидна система 99,4 TiO₂ - 0,5 X - 0,05 Nb₂O₅ - 0,05 Cr₂O₃ (мол. %), X = Co₃O₄, MnO₂. Зразки виготовлялися за традиційною керамічною технологією при температурах випалу 1300°C (1,5 і 3 год.), 1350°C (1,5 год.) і 1400°C (3 год.). Срібні електроди одержували при 800°C (10 хв.).

Збільшення часу випалу кераміки з 1,5 до 3 год. суттєво не вплинуло на електричні параметри виготовлених зразків. Для всіх отриманих зразків значення коефіцієнта нелінійності β знаходилося в межах 1,5 - 1,8, а електропровідність $\sigma = (3 - 10) \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Одержані невеликі значення β і σ пояснюються малим вмістом відповідального за нелінійність ВАХ оксиду Cr₂O₃ і відповідального за електропровідність оксиду Nb₂O₅. Підвищення їх концентрацій з 0,05 до 0,5 мол. % призводить до збільшення значень β до 3,8 при класифікаційній напруженості електричного поля $E_1 = (2,7 - 6) \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$.

Для зменшення температури випалу й одержання більш щільних зразків були досліджені властивості оксидно-титанової кераміки з відносно легкоплавкими домішками CuO (T_{пл} = 1336°C) і Bi₂O₃ (T_{пл} = 817°C). Наявність цих оксидів у складі кераміки 98,5 TiO₂ - 0,5 Y - 0,5 Nb₂O₅ - 0,5 Cr₂O₃ (мол. %, Y = CuO, Bi₂O₃) призводить до значень $\beta = 3,1 - 3,8$ і $E_1 = (1,4 - 6) \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Висота потенціальних бар'єрів на межах зерен таких зразків дорівнює 0,4 - 0,5 еВ.

Зберігання оксидно-титанової кераміки у кімнатних умовах протягом тривалого часу показало, що електричні характеристики варисторів досить стабільні й параметри зразків змінюються слабо. Це пов'язане з великою густиною ρ зразків оксидно-титанової кераміки (у чистому TiO₂ $\rho \approx 97\%$).

Таким чином, отримані результати показали можливість створення малочутливих до навколишнього середовища оксидно-титанових варисторів зі стабільними в часі характеристиками.

1. Yan M.F., Rhodes W.W. Preparation and properties of TiO₂ varistors // Appl. Phys. Lett. – 1982. – Vol. 40. – P. 536 - 537.
2. Cerri J.A., Leite E.R., Gouvea D., Longo E., Varela J.A. Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – Vol. 79. – P. 799 - 804.
3. Kunyong K., Guoyou G., Jikang Y., Jianhong Y., Jiamin Z., Jinghong D., Wenchao Z., Xuequan R. Effect of Ge-GeO₂ co-doping on non-ohmic behaviour of TiO₂-V₂O₅-Y₂O₃ varistor ceramics // J. Semicond. – 2015. – Vol. 36. – P. 1 - 6.

High-temperature structural examination of $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ material by using X-ray synchrotron powder diffraction

Hreb V., Vasylechko L.

Lviv Polytechnic National University, 12 Bandera Street, 79013 Lviv, Ukraine

e-mail: wasiahreb@meta.ua

Properties of rare earth (*R*) cobaltites $R\text{CoO}_3$ strongly depend on spin state of Co^{3+} ions in octahedral sites. The change of temperature and/or pressure leads to spin transitions from low spin (LS, $t_{2g}^6 e_g^0$, $S=0$) to intermediate (IS, $t_{2g}^5 e_g^1$, $S=1$) or high spin configurations (HS, $t_{2g}^4 e_g^2$, $S=2$), resulting in increasing radius of Co^{3+} cations. The $R\text{CoO}_3$ -based perovskites with complex electron and magnetic structure are promising electrode materials for SOFC, thermoelectrics, catalysts and sensors of humidity and various gases.

Microcrystalline $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ material with orthorhombic perovskite structure was prepared by solid state reaction method. Stoichiometric amounts of initial oxides Eu_2O_3 , Co_3O_4 and Ga_2O_3 were ball-milled in ethanol for 4h with rotation speed of 400 rpm, dried, and heat treated in alumina crucible in air at 1473 K for 24 h with one intermediate regrinding. Thorough phase analysis of X-ray diffraction data proved phase purity of $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$. No traces of other phases were observed. Thermal behaviour of the crystal structure of $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ material has been studied *in situ* by high-resolution X-ray synchrotron powder diffraction in the temperature range of 305–1100 K at SNBL BM1A beamline of ESRF. The sample remains orthorhombic (space group *Pbmn*) in a whole temperature range investigated. Structural parameters at different temperatures were obtained by full profile Rietveld refinement by using the Crystal Structure Determination (WinCSD) program package. Analysis of thermal evolution of the data obtained revealed abnormal sigmoidal increasing of the lattice parameters, especially pronounced in *b*-direction (Fig. 1).

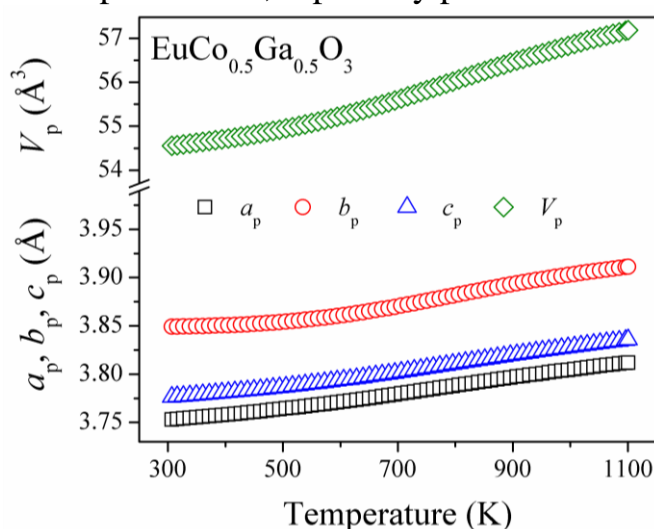


Fig 1. Temperature dependence of the normalized unit cell dimensions of $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$. The orthorhombic lattice parameters are normalized to the perovskite cell as follows: $a_p = a_o/\sqrt{2}$, $b_p = b_o/\sqrt{2}$, $c_p = c_o/2$, $V_p = V_o/4$.

Pronounced anomalies in thermal behaviour of the $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ material are also reflected in abnormal increment of thermal expansion coefficients (TEC) with broad maxima at around ~760 K (Fig. 2).

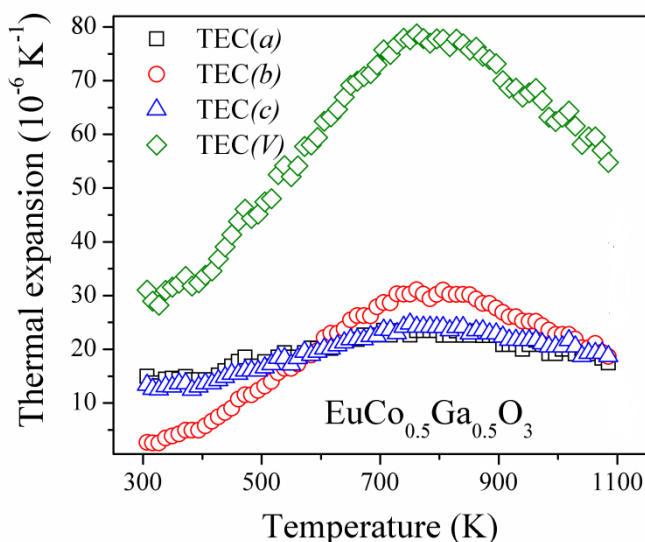


Fig. 2. Temperature dependence of the linear thermal expansion coefficients of $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$, obtained by differentiation of experimental values of the unit cell dimensions on the temperature

Evidently, similar to the “pure” rare earth cobaltites, these anomalies are caused by an excitation of Co^{3+} ions from low spin to the higher spin states and the coupled magnetic and insulator-metal (I-M) transition. According to the electronic phase diagram of the $R\text{CoO}_3$ perovskites [1], EuCoO_3 undergoes phase transitions from nonmagnetic dielectric to paramagnetic dielectric state at ~ 350 K or ~ 400 K (structural data or magnetic susceptibility measurement), and insulator-metal (I-M) transition at ~ 620 K or ~ 680 K (heat capacity and resistivity measurement). As it was expected, the observed anomalies in the mixed cobaltite-gallate $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ are less pronounced than in the “pure” EuCoO_3 : an increment of thermal expansion coefficients is lower and the maximum at the TEC curve is shifted toward to the higher temperatures. Earlier a similar behaviour of thermal expansion was also observed for the mixed rare earth cobaltite-chromites, cobaltite-ferrites and other cobaltite-gallates.

Extra structural anomalies in $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ were detected in the temperature dependence of the selected bond lengths and octahedra tilt angles. It is known that in the $R\text{CoO}_3$ series the increase of cooperative rotations of corner-shared CoO_6 octahedra leads to reduction of the bandwidth of $\text{Co}(3d)\text{--O}(2p)$ interactions and increase of the spin-state transition temperature. The temperature dependence of the bandwidth in the mixed cobaltite-gallate $\text{EuCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$ shows clearly decreasing behaviour thus proving increasing population of the excited spin states of Co^{3+} ions with the temperature. Thus, increasing conductivity with elevating temperature is expected.

Acknowledgment

The work was partially supported by the Ukrainian Ministry of Education and Sciences (Project DB/Feryt N 0118U000264) and Grant-in-Aid program of ICDD.

1. M. Tachibana, T. Yoshida, H. Kawaji, T. Atake and E. Takayama- Muromachi, “Evolution of electronic states in $R\text{CoO}_3$ (R = rare earth): Heat capacity measurements,” *Phys. Rev.*, vol. B77, pp. 094402, March 2008

Phase (x, T) and (p, T) diagrams of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystal in the compositional range $0 \leq x \leq 0.15$

Huranych P.¹, Guranich P.P.¹, Rosul R. R.¹, Gomonnai O. O.³, Rubish V. M.²,
Gomonnai A. V.³, Slivka A.G.¹

¹*Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine*

²*Institute for Information Recording, NAS of Ukraine, Uzhhorod, Ukraine*

³*Institute of Electronic Physics, NAS of Ukraine, Uzhhorod, Ukraine*

A considerable interest towards TlInS_2 -type crystals is related to the fact these crystals being ferroelectric semiconductors with a quasitwodimensional structure where a series of phase transformations occurs: paraelectric \rightarrow incommensurate \rightarrow ferroelectric phases. A continuous row of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solutions is known to be formed from TlInS_2 at S \rightarrow Se substitution within $x \leq 0.7$.

The present paper is devoted to the studies of dielectric properties in the vicinity of the phase transitions (PT) of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystals with Se content up to $x=0.15$ aimed at the construction of (x, T) and (p, T) phase diagrams.

$\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystals under investigation were obtained from the melt of a stoichiometric mixture of the initial TlInS_2 and TlInSe_2 components. For the characterisation of the $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystals, X-ray diffraction (XRD) studies were carried out at room temperature using a conventional Bragg–Brentano technique with a DRON-4 diffractometer and Cu Ka radiation. Scanning electron microscopy (SEM) studies combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were performed using a SEM JEOL 7000F microscope. Raman measurements were performed at room temperature on a LOMO DFS-24 double grating monochromator with a FEU-136 phototube and a photon counting system, the excitation being provided by a He–Ne laser (632.8 nm) and Ar⁺ laser ($\lambda=514.5$ nm). The instrumental width did not exceed 1 cm^{-1} . Dielectric permittivity studies of $4 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$ samples were carried out at the frequency of 1MHz using an automated setup with an AC bridge with temperature variation rate of 0.01–0.02 K/s. Contacts were made of silver paste. The sample temperature was measured by a copper-constantane thermocouple. Pressure studies were performed in the hydrostatic pressure range up to 750 MPa. The pressure was measured with the accuracy of 1 MPa. A high-pressure chamber with petrol being used as the working liquid.

(x, T) phase diagram of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystals are shown on Fig. 1 and 2.

Pressure coefficients of phase transition temperature shift are determined. A complex polycritical region in the pressure range 550–600 MPa is found.

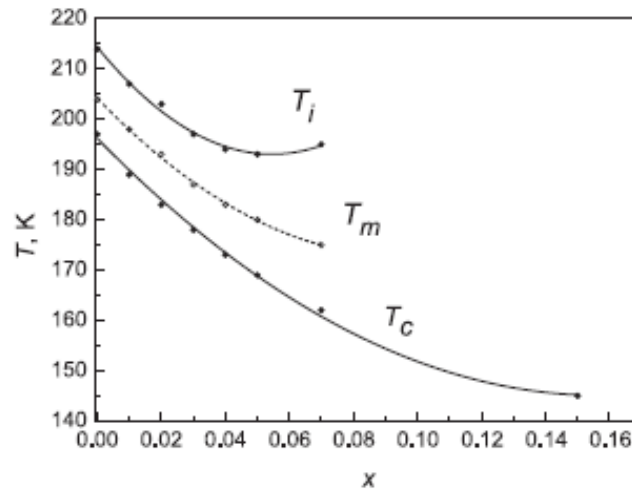


Fig. 1. (x, T) phase diagram of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystals

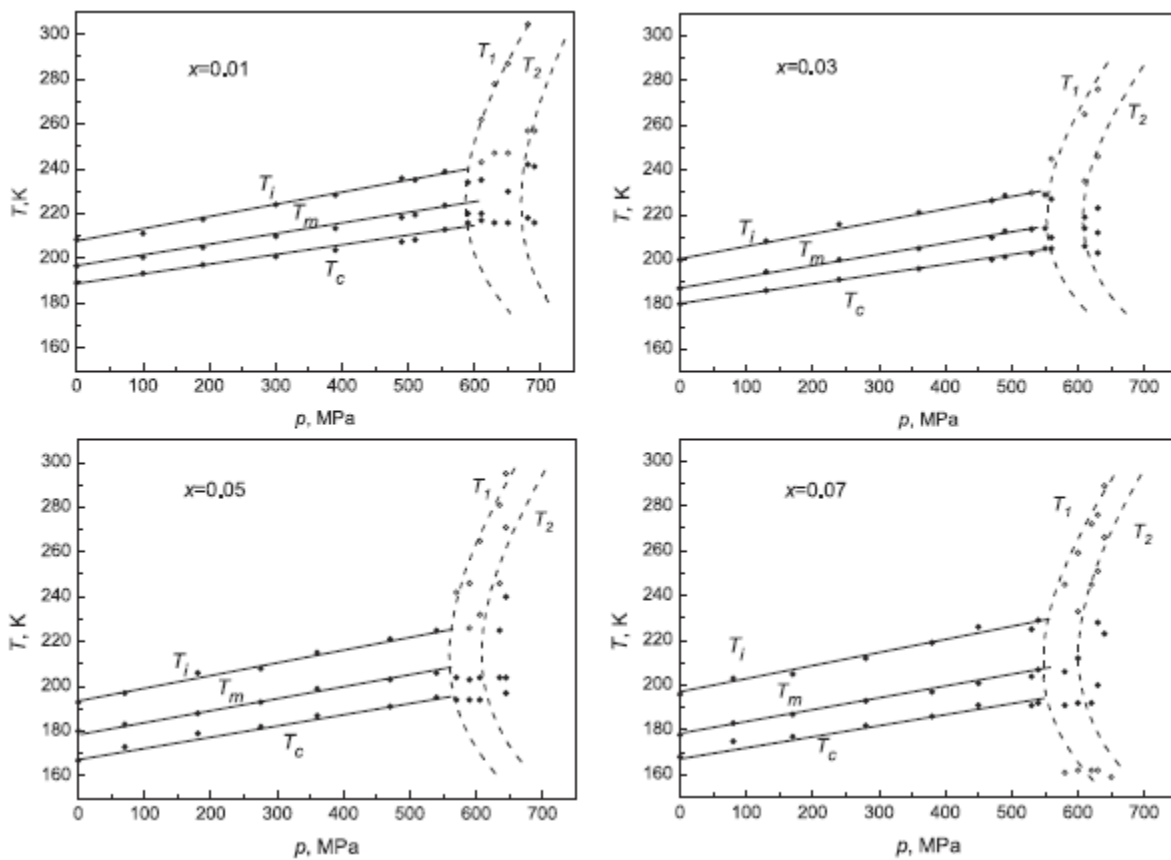


Fig. 2. (p, T) phase diagram of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystals (heating mode)

The studies performed show that in $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystals with increasing Se content the anomalies of dielectric properties corresponding to the incommensurate phase transitions nonlinearly shift towards lower temperatures. A broadening of the temperature interval of existence of the incommensurate phase is observed and the Lifshitz point which is, according to [1] for single crystalline $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ expected at $x \approx 0.05$, is not revealed for the polycrystals. Based on the investigation of the temperature and pressure dependences of dielectric properties of the $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystals, their (x, T) and (p, T) phase diagrams were built. Pressure coefficients of the phase transition temperature shift are determined.

1. Seyidov M-H.Yu., Suleymanov R.A., Salehli F. Effect of the ‘negative chemical’ pressure on the temperatures of phase transitions in the TlInS₂ layered crystal // Phys Solid State, 2009. – V. 51. – pp. 2513 – 2519.

Evolution of laser-induced damage in doped $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}\text{Bi}_x$ film

Horvat H., Rigo I., Rizak V.M.

¹*Uzhhorodskyy National University, Uzhhorod, Ukraine;*

²*Wigner Research Centre for Physics, Hungarian Academy of Sciences,
1121 Budapest, Hungary*

Ge-basis chalcogenide glasses and thin film, with a direct and wide band gap, is the typical IV – VI generation semiconductor and possesses many excellent properties including heat and chemical stability, strong atomic-bond, high thermal conductivity and better resistance to radiation. Recently, germanium selenide has attracted extensive attention as a results of the materials potential to fabricate bright ultraviolet and visible-light-emitting diodes, power devices, and lasers [1–3].

$(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x=1-10$) films deposited by termoevaporation technique on the glass(or Si) substrates in a high vacuum chamber (base pressure $\sim 10^{-6}$ Torr). The substrates were cleaned in an ultrasonic bath for 15 min and then washed with distilled water.

It was irradiate with femtosecond pulse duration laser of wavelength 785 nm. Both single and multiple shot laser induced damage thresholds of $(\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}\text{Bi}_x$ film were evaluated. The evolution of micromorphology of the laser inscribed lines was revealed with scanning electron microscopy employed (MIRA 3(Tescan)) and *optical surface profiler* (ZYGO NewView™ 9000 3D). In addition, the changes of the micro structure of substrate were studied by means of Micro Raman Spectroscopy.

The SEM images indicate that all the films have each monolayer consists columnar growth.

To examine any possible structural change before and after serial times irradiation (1-6 min), we recorder Raman spectra of the as-deposited and irradiated states. The raman profiles were almost identical for all film.

We have observed two peaks at 175 cm^{-1} and at 213 cm^{-1} is related to the symmetrical stretching vibration of corner-shared $[\text{GeSe}_4]$ tetrahedra. The peak at 175 cm^{-1} was assigned to the $\text{Ge}_2(\text{Se}_{1/2})_6$ ethane-like units (ETH bonds), and two main peaks at 197 cm^{-1} and 213 cm^{-1} was ascribed to the $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$ corner-sharing (CS) and edge-sharing (ES) tetrahedral units, respectively. The broad band near 257 cm^{-1} was assigned to the stretching vibrations of Se_n chains (Se-Se mode). The ratio of ES- $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$ tetrahedral units and CS- $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$ tetrahedral units decreases with increasing irradiation power density. We therefore conclude that some ES- $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$ tetrahedral convert to CS- $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$ tetrahedral units upon irradiation. Furthermore, with the increase of the laser fluence, the original film structure can not recover.

1. M. Frumar, B. Frumarova, T. Wagner, and P. Nêmec, (Wiley-VCH, 2003), p. 23.
2. B. J. Eggleton, B. Luther-Davies, and K. Richardson. Nat. Photonics 5(3), 141–148 (2011). 10.
3. V. Lyubin. Phys. Status Solidi B 246(8), 1758–1767 (2009).

Аномальне зростання теплопровідності в молекулярних кристалах зі складною структурою.

Горбатенко Ю.В., Романцова О.О., Кривчиков О. І., Корольок О. О.

Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України
horbatenko@ilt.kharkov.ua

В даній роботі представлені результати дослідження теплопровідності молекулярних кристалів, утворених «гнучкими» молекулами: пентахлорнітробензолу, пара-хлорнітро-бензолу, фреону-112 та фреону-113 в орієнтаційно-впорядкованому та орієнтаційно-розупорядкованому станах. Температурна залежність теплопровідності досліджуваних речовин в високотемпературній області демонструє зростання $\kappa(T)$. Таке зростання теплопровідності спостерігалось як для орієнтаційно-впорядкованого, так і орієнтаційно-розупорядкованого кристалу. Таке зростання теплопровідності зі збільшенням температури зумовлене локальними молекулярними збудженнями [1], що є характерним для термоактиваційного теплопереносу. Температурна залежність теплопровідності досліджуваних речовин в широкому температурному інтервалі можна представити у вигляді суми трьох вкладів: $\kappa(T) = A/T + B + \kappa_{TA}(T)$, де перший доданок (A/T) описує вклад від трьохфононних процесів розсіювання, другий доданок (B) є вкладом від короткохвильових збуджень т. зв. дифузонів. Третій доданок описується за допомогою рівняння Арреніуса $\kappa_{TA} = \kappa_0 \exp(-E/kT)$, де E - енергія активації, а κ_0 - передекспоненціальний фактор, що характеризує інтенсивність термоактиваційного процесу. Проведено порівняльний аналіз аномальних теплопровідностей деяких інших молекулярних кристалів. Встановлено, що κ_0 лінійно залежить від енергії активації E . Подібне співвідношення було виявлено для квазікристалів [2].

1. M. A. Strzhemechny, A. I. Krivchikov, A. Jeżowski, D. I. Zloba, L. M. Burav-tseva, O. Churiukova, and Yu. V. Horbatenko, *Chem. Phys. Lett.* 647, 55 (2016).
2. Yuliia V. Horbatenko, Olesia O. Romantsova, Oksana A. Korolyuk, Andrzej Jeżowski, Daria Szewczyk, Joseph Ll Tamarit, Alexander I. Krivchikov, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 127, 151–157 (2019).

Електрохімічні параметри аморфних сплавів на основі заліза у водних розчинах сульфатної кислоти

Герцик О.М.¹, Гула Т.Г.¹, Заверюха О.¹, Пандяк Н.Л.²

¹Львівський національний університет ім. І. Франка, *djunjer1@gmail.com*

²Національний лісотехнічний університет України

Дослідження електрохімічної активності, зокрема корозійної тривкості, стрічкових аморфних сплавів (АМС) на основі Fe визначає доцільність їх використання в різних галузях, а тому є актуальною проблемою.

За результатами потенціометричних досліджень корозійної тривкості контактної та зовнішньої поверхонь АМС Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} (табл. 1) у 0,05 М та 0,5 М водних розчинах H₂SO₄ значення потенціалів зсуваються у анодний бік, тобто поверхня пасивується. Чим вища концентрація сульфатної кислоти, тим додатніше значення потенціалів сплаву, тобто вища корозійна тривкість.

Таблиця 1.

Результати потенціометричного дослідження контактної та зовнішньої поверхонь стрічки АМС Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} у водних розчинах H₂SO₄

Поверхня	-E ₀ , В	-E _к , В	ΔE, В	v ₆₀ ·10 ⁴ , В/с
	0,05М H ₂ SO ₄			
к	0,46	0,40	0,06	0,1
з	0,46	0,41	0,05	0,5
0,5М H ₂ SO ₄				
к	0,42	0,36	0,06	0,7
з	0,39	0,36	0,03	0,4

За результатами оцінки тривкості Fe_{78,5}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Si_{6,0}B_{14,0} (рис. 1) у 0,05 М водному розчині H₂SO₄ методом циклічної вольтамперометрії в умовах примусового сканування потенціалу в інтервалі (-1,5 – 0,5) В за досліджуваних швидкостей розгортки потенціалу v_{розг.}=10, 20, 50 мВ/с у випадку контактної та зовнішньої поверхонь стрічок значення потенціалів корозії змінюються не суттєво, простежується підвищення корозійної тривкості зразків, що відображається зсувом потенціалів корозії в анодний бік, хоча значення струмів корозії дещо зростають.

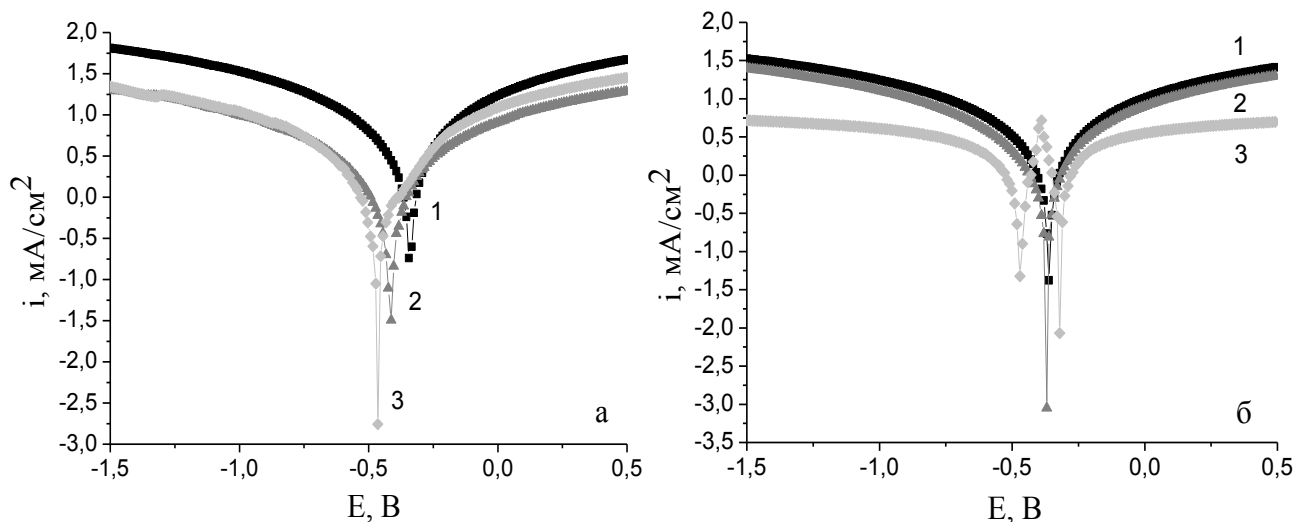


Рис. 1. Вольтамперограми (2-ий цикл) контактної поверхні стрічки $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ у 0,05 М (а) та 0,5 М (б) водних розчинах H_2SO_4 за різних швидкостей сканування потенціалу: 1 – 10 мВ/с; 2 – 20 мВ/с; 3 – 50 мВ/с.

Із залежностей потенціалів корозії від номера циклу за різних умов електрохімічних досліджень (рис. 2) встановлено, що форми залежностей, практично, не відрізняються, проте простежується звуження меж зміни потенціалу при збільшенні швидкості розгортки потенціалу.

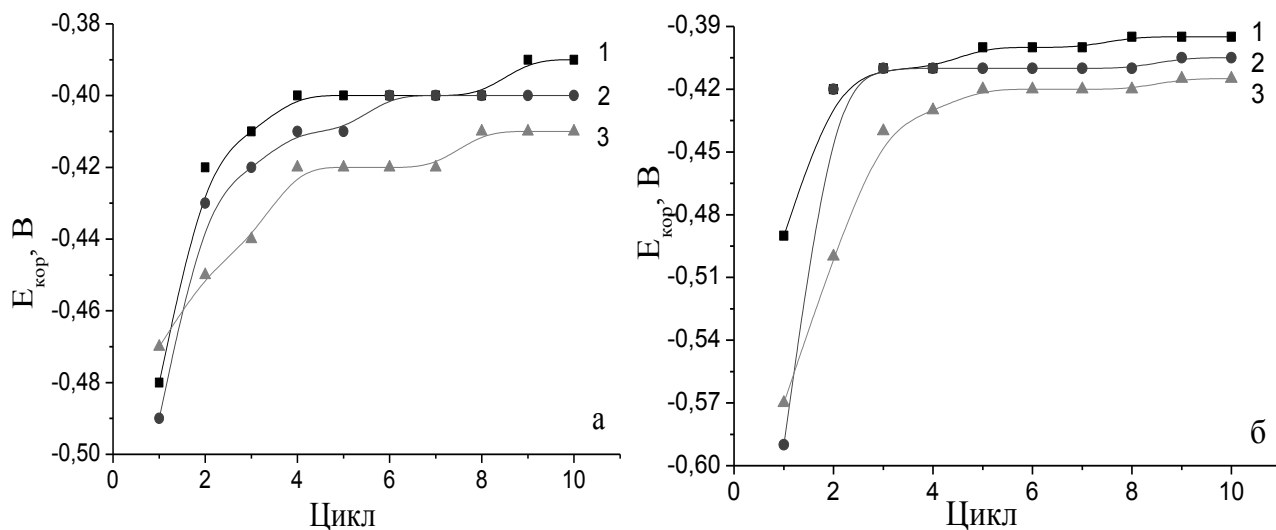


Рис. 2. Зміна потенціалів корозії контактної (а) та зовнішньої (б) поверхонь стрічки АМС $\text{Fe}_{78,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ у 0,05 М водному розчині H_2SO_4 за різних швидкостей розгортки потенціалу: 1 – 10 мВ/с; 2 – 20 мВ/с; 3 – 50 мВ/с.

Отже, аналіз електрохімічних параметрів аморфного сплаву у водних розчинах сульфатної кислоти різної концентрації показав, що в таких середовищах зразки даного сплаву пасивуються, тобто можуть використовуватись за таких умов.

Структура та антимікробні властивості срібловмісних наноконкомпозитів пектин–Ag–хітозан

Демченко В.Л.¹, Рябов С.В.¹, Крук А.С.², Москаленко О.В.², Кобилінський С.М.¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
02160, Україна, м. Київ, Харківське шосе, 48
e-mail: dvaleriyl@ukr.net

²Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя
16600, Україна, м. Ніжин, вул. Графська, 2

Для створення антимікробних препаратів із наночастинками срібла використовують полімерні матриці на основі різних полімерів як синтетичного, так і природного походження. У даному контексті, безперечно, найбільш придатними є полімери природного походження, наприклад хітозан і пектин. Хітозан може бути не лише інертною матрицею для наночастинок металів, але проявляє й власну біологічну активність. Це один із небагатьох полімерів природного походження, якому властиві біосумісність із тканинами організму, здатність до біодеградації та протимікробна дія. Пектин – природний полісахарид, який входить до складу клітинної тканини плодів. Завдяки високій здатності до желатинізації він широко використовується у медицині, фармацевтиці, харчовій промисловості.

Метою даної роботи є дослідження особливостей структури та антимікробних властивостей срібловмісних наноконкомпозитів на основі поліелектролітних комплексів пектин–хітозан і наночастинок Ag, отриманих шляхом хімічного або термохімічного відновлення іонів срібла в поліелектроліт-металічних комплексах.

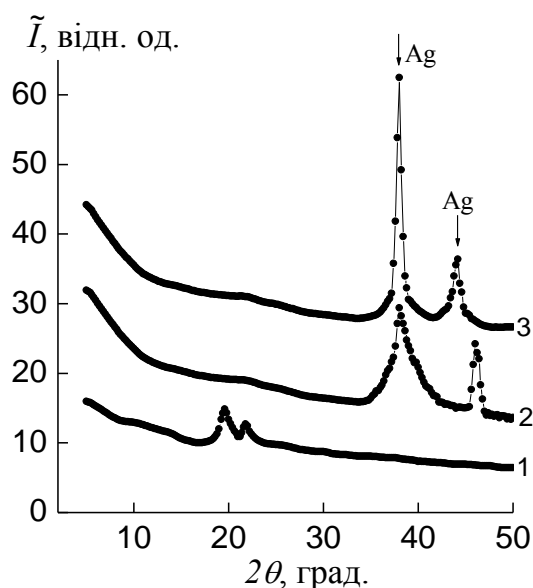


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми поліелектролітного комплексу на основі пектину й хітозану (1) та наноконкомпозитів пектин–хітозан–Ag, отриманих шляхом термохімічного (2) і хімічного відновлення (3)

Зразки отримували таким чином. На першому етапі формували поліелектролітні комплекси (ПЕК) шляхом змішування 5% водних розчинів натрієвої солі пектину та хітозану гідрохлориду. Відмиті до сталої маси й висушені плівки ПЕК занурювали у водні розчини солі AgNO_3 на 24 год. Відновлення іонів срібла виконували хімічним способом за допомогою аскорбінової кислоти або термохімічним – шляхом нагрівання плівок поліелектроліт-металічних комплексів до температури 150°C протягом 30 хв.

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм отриманих зразків показав, що зразок ПЕК має аморфно-кристалічну структуру (рис. 1, крива 1), відмінну від структури окремих протилежно заряджених поліелектролітів пектину та хітозану. При термохімічному і хімічному відновленні іонів срібла в поліелектроліт-металічних комплексах формуються срібловмісні наноконізати, на що вказує поява відповідних дифракційних максимумів, які характеризують структуру срібла (рис. 1, криві 2, 3). Більша ширина відповідних максимумів на кривій 2 порівняно з кривою 3 свідчить про те, що під час термохімічного відновлення утворюються дрібніші наночастинки срібла.

Отримані результати антимікробної активності наноконізатів добре корелюють з їхніми структурними особливостями.

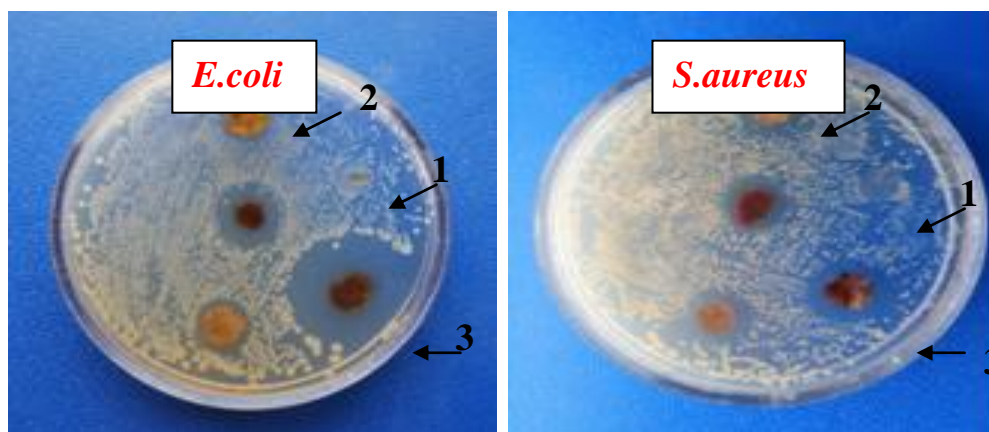


Рис. 2. Антимікробна активність срібловмісних наноконізатів, отриманих термохімічним або хімічним відновленням іонів срібла щодо штамів *S. aureus* та *E. coli*: ПЕК (1), ПЕК-Ag, отриманий хімічним відновленням (2), термохімічним відновленням (3)

Наноконізати ПЕК-Ag, сформовані шляхом термохімічного відновлення іонів Ag, демонструють вищу антимікробну активність щодо штамів *S. aureus* та *E. coli* порівняно з наноконізатами, отриманими хімічним відновленням. Зона інгібування росту для *S. aureus* становила 19,7 мм для зразків, сформованих термохімічним відновленням, і 15,6 мм для тих, що отримані шляхом хімічного відновлення. Для *E. coli* ці значення 32,6 мм і 14,0 мм відповідно. У контрольних зразках (полімерна плівка без наночастинок) спостерігався активний ріст досліджуваних бактерій. Діаметр всіх плівок становив 10 мм.

Синтез і властивості поліакрилат-кремнеземних протонопровідних мембран для паливних елементів

Жигайло М.

*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України
zhyhailo.mariia@gmail.com*

Сьогодні інтерес до технології паливних елементів значно збільшився. Паливні елементи характеризуються потенційно вищою ефективністю порівняно із традиційними способами одержання енергії із викопного палива і відсутністю газоподібних забруднювачів навколишнього середовища, таких як діоксид сірки та різні оксиди азоту.

Однією із основних проблем, яку необхідно розв'язати для ширшого застосування цієї технології, є розробка ефективних і недорогих мембран для паливних елементів. Протонопровідна мембрана є ключовою частиною паливного елемента, оскільки вона відповідає за транспортування протонів від анода до катода і, таким чином, визначає продуктивність всього пристрою. На сьогоднішній день розроблено багато типів поліелектролітних мембран, у тому числі гібридних органо-неорганічних матеріалів. Метою досліджень було розроблення способу синтезу протонопровідних органо-неорганічних мембран на основі акрилатних мономерів і тетраетоксисилану та встановлення їхніх характеристик.

Синтез серії мембран здійснювали УФ-ініційованою полімеризацією акрилових мономерів (акрилонітрилу AN, акрилової кислоти AA і 3-сульфопропілакрилату калію SPAK) у присутності фотоініціатора (2,2-диметокси-2-фенілацетофенону (DMPA) і перехресного зшивача етиленглікольдиметакрилату (EGDMA) із одночасним золь-гель процесом системи на основі 3-метакрилоксипропілтриметоксисилану (MAPTMS). У результаті одночасного утворення органічних і неорганічних фрагментів сформувалась структура взаємопроникних сіток поліакрилат-кремнеземного нанокompозиту. Склад синтезованих мембран аналізували з використанням методу ATR-FTIR спектроскопії. Характеризація отриманих нанокompозитів включала дослідження протонної провідності, іонообмінної ємності, термічної та хімічної стійкості, поглинання метанолу, змочуваності поверхні.

Значення протонної провідності отриманих мембран порівняно високі (досягають $1,12 \cdot 10^{-2}$ См/см при 60°C) і залежать від температури і вмісту неорганічного компоненту. Органо-неорганічні мембрани демонструють високу термічну стабільність і іонообмінну ємність (1,12 - 1,68 мекв/г). Мембрани також характеризуються відносно високою стабільністю до окислення у реактиві Фентона при 60°C після 36 год випробування. Поглинання метанолу мембран менше, ніж у Nafion.

Отже, самозшита силікатна сітка, що утворюється в результаті золь-гель-процесу, пригнічує дифузію метанолу, а також покращує стабільність, водопоглинання PEM. Синтезовані PEM є хорошими кандидатами для застосування в паливних елементах.

Розробка металевих наночаруватих фольг та їх використання для твердофазного з'єднання жароміцних нікелевих сплавів

Зяхор І.В., Завертанний М.С., Антіпін Є.В.

*Інститут електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України, Київ, Україна
zyakhor2@ukr.net*

Актуальною проблемою вітчизняного авіаційного двигунобудування є розробка газотурбінних двигунів (ГТД) на основі зварних роторів компресора і турбіни. Для виготовлення дисків і лопаток відповідальних деталей ГТД використовують жароміцні нікелеві сплави (ЖНС) – деформовані та ливарні. Жароміцність деформованих сплавів обмежена необхідністю забезпечення технологічної пластичності при їх деформації. Ливарні сплави забезпечують істотно більші робочі температури деталей, однак мають меншу технологічність при обробці та більш схильні до утворення тріщин.

Деталі ГТД під час експлуатації піддаються нерівномірному навантаженню та нагріванню, що обумовлює можливість одночасного поєднання в елементах конструкції деформованих та ливарних ЖНС. Нероз'ємне з'єднання ЖНС способами зварювання плавленням ускладнено високою схильністю цих сплавів до утворення тріщин. Досвід провідних світових виробників ГТД свідчить про перспективність застосування технологій зварювання тиском деформованих (диск) і ливарних (лопатки) сплавів. Перспективним для з'єднання ЖНС є застосування зварювання тертям (ЗТ) та контактного стикового зварювання (КСЗ) опором.

Проблеми одержання якісних з'єднань різнорідних ЖНС пов'язані з різними теплофізичними характеристиками матеріалу лопатки і диска, значним опором деформації ливарних сплавів майже до температури плавлення, високою схильністю до утворення тріщин. Мета роботи полягала у встановленні закономірностей формування різнорідних з'єднань ЖНС, при канонічних технологіях КСЗ опором і ЗТ та при зварюванні з використанням проміжних прошарків у вигляді металевих наночаруватих фольг (НФ) різного хімічного складу.

Дослідження проводили на модельних зразках ЖНС, які використовуються у конструкції моноколів авіаційних ГТД (зразки АТ «Мотор Січ», м. Запоріжжя) – ливарного сплаву ВЖЛ 12У та деформованого сплаву ЕІ698ВД. Методика досліджень передбачала отримання з'єднань при ЗТ та КСЗ опором за різними технологічними схемами (при безпосередньому зварюванні та зварюванні з використанням проміжного прошарку у вигляді НФ), проведення механічних випробувань, металографічних досліджень та фрактографії зламів зварних зразків, вимірювання мікротвердості металу зони з'єднання. Досліджували структуру з'єднань сплавів ВЖЛ12У і ЕІ698ВД, одержаних КСЗ опором і ЗТ з використанням НФ систем Ti/Al, Ni/Al, Ni/Cr, Ti/Co, (TiNb)/Al.

Встановлено, що у зоні різнорідних з'єднань ЖНС при технології конвенційного ЗТ спостерігається структурна та хімічна неоднорідність у вигляді прошарків із змінним хімічним складом, яка є наслідком механічного перемішування сплавів на початкових стадіях процесу ЗТ. При КСЗ опором сплавів ВЖЛ12У і ЕІ698ВД спостерігається утворення литого ядра, що є ознакою нерівномірного тепловиділення по перерізу заготовок. У зоні з'єднання виявлено тріщини, оксидні плівки і дефекти типу «непровар» у периферійній частині перерізу заготовок.

Використання НФ систем Ni-Cr і (Ni/Ti)-Al у якості проміжного прошарку при ЗТ різнорідних ЖНС запобігає механічному перемішуванню приконттактних об'ємів металу на початкових етапах процесу ЗТ і утворенню хімічної неоднорідності у зоні зварного з'єднання.

Встановлено, що використання НФ у якості проміжного прошарку при КСЗ опором сплавів ВЖЛ12У і ЕІ698ВД сприяє висококонцентрованому і рівномірному виділенню тепла, забезпечує локалізацію пластичної деформації в зоні контакту. Активація поверхонь, що зварюються, по всьому перерізу заготовок забезпечується при суттєво менших значеннях енерговкладення й пластичної деформації (осадки). Завдяки використанню НФ формування з'єднань при оптимальному режимі КСЗ опором відбувається у твердій фазі без утворення литого ядра.

Встановлено технологічні фактори, які забезпечують формування з'єднань без дефектів (тріщин, пор, оксидних фаз) і хімічної неоднорідності у вигляді залишків НФ. Зокрема, з'єднання, одержані КСЗ через НФ системи Ni/Al з градієнтною структурою, має дрібнозернисту рівновісну структуру з боку обох сплавів незалежно від розміру структурних елементів основного металу (ОМ) сплавів. У зоні з'єднання (ЗЗ) спостерігається різкий перехід від дендритної структури ОМ сплаву ВЖЛ12У до дрібнозернистої у зоні термомеханічного впливу (ЗТМВ), на відміну від з'єднань при ЗТ, де ЗЗ і ЗТМВ складається із декількох зон з різним розміром зерна. Характерними є різка зміна концентрації елементів у перехідній зоні при обох із досліджених способів зварювання тиском, відсутність литих структур і тріщин.

Встановлено зниження мікротвердості металу в ЗТМВ сплаву ЕІ698ВД внаслідок повного розчинення дисперсної зміцнюючої γ' -фази і незначне збільшення мікротвердості металу у ЗТМВ сплаву ВЖЛ12У, що обумовлено розчиненням і повторним виділенням зміцнюючої γ' -фази у більш дисперсному вигляді у порівнянні з ОМ. При випробуваннях на розрив і загин при температурі $T = 20^\circ\text{C}$, з'єднання руйнуються по ОМ сплаву ВЖЛ12У.

Відпрацьовано режими ЗТ, та КСЗ опором при яких забезпечується відповідність механічних показників зварних з'єднань вимогам діючих стандартів при температурі випробувань $T = 20^\circ\text{C}$ і 750°C .

The properties of Ni-rich NiO films deposited by layer-by-layer growth method at magnetron sputtering

Ievtushenko A.¹, Khyzhun O.¹, Karpyna V.¹, Olifan O.¹, Tkach V.², Lytvyn P.³, Kolomys O.³, Strelchuk V.³, Baturin V.⁴, Karpenko O.⁴

¹*Frantsevich institute for problems of materials science NAS Ukraine, 3 Krzhyzhanovskiy str., 03142 Kyiv, Ukraine e-mail: a.ievtushenko@yahoo.com*

²*V.Bakul Institute for Superhard Materials, NAS of Ukraine, 2 Avtozavodskaya str., 04074, Kyiv, Ukraine*

³*Lashkaryov Institute of semiconductor physics NAS Ukraine, 41 Nauky av., 03028 Kyiv, Ukraine*

⁴*Institute of Applied Physics, NAS of Ukraine, 58 Petropavlovskaya str., 40030, Sumy, Ukraine*

NiO is a wide direct band gap p-type semiconductor (with $E_g=3.5-4.0$ eV at room temperature). Due to its low cost, electro-chemical stability and great durability as well as unique optical, electrical and magnetic properties, NiO is an attractive material for development of p-type transparent conductive films, ultraviolet (UV) detectors, solar cells, spin-valve giant magnetoresistive (GMR) sensor, electrochromic window devices, gas sensors, etc [1]. The development of high quality p-NiO/n-ZnO p-n heterojunctions is important task for new type of solar cells (SC) – transparent SC (so-called UV active SC) [2] that have additional possibilities for application in window systems of houses, greenhouses comparison with traditional arrangement of SC on roofs of houses. Therefore, the deposition of high quality structure NiO films are needed.

The different physical and chemical vapour deposition methods such as magnetron sputtering, pulsed laser deposition, plasma-enhanced chemical vapour deposition, electrochemical deposition, sol-gel and spray pyrolysis have been used for NiO films deposition. Among all these methods, reactive magnetron sputtering (MS) is considered to be most widely useful method due to good films adhesion, high deposition rates, films uniformity of over large areas of the substrates and easy control over the composition of the deposited films [3]. It is known that such deposition parameters of MS as substrate temperature, oxygen and argon pressure, magnetron power influence on the properties of NiO films. Hence, it is clear that the improvement of NiO films properties can be reached by the optimization of their deposition parameters. Earlier we developed and used layer-by-layer growth method [3] for improvement crystalline structure of ZnO films deposited by reactive magnetron sputtering on different crystalline and amorphous substrates. Therefore, this report devoted to investigation of the influence for magnetron power and oxygen pressure on structure, morphology and optical properties of NiO films deposited by using layer-by-layer growth method at MS.

NiO thin films were grown on n-Si (111) and glass substrates by layer-by-layer growth method at reactive MS of nickel metallic target with purity 99.99 % in vacuum equipment VS350. The magnetron power and oxygen pressure were changed in the range 200-250 W and 0.3-0.7 Pa, respectively. Other technological parameters were fixed.

X-ray diffraction, atomic force microscopy and optical transmission measurements were used for the investigation of structure, morphology and optical properties of NiO films. Measurements of XPS valence-band and core-level spectra of NiO films were carried out in a sublimation ion-pumped chamber having a base pressure less than 5×10^{-10} mbar of the UHV-Analysis-System (SPECS, Germany) equipped with a PHOIBOS 150 hemispherical energy analyzer. The FTIR reflectance measurement has been performed with a vacuum Fourier transform spectrometer Bruker Vertex 70V at room temperature. For each spectrum, a number of scans are 64 scans and spectral resolution – 1 cm^{-1} . For reflectance measurements gold mirror used as a reference one.

P-type conductivity NiO films were polycrystalline with rock salt structure (Fig. 1). The reflection in the XRD patterns can be identified as (111), (200), (220), (311) and (222) of NiO and as (111) of Ni. When the sputtering power increases from 200 W to 250 W the peak of Ni (111) is disappearing and new crystalline plane (200) of NiO is forming (Fig. 1). One of the reasons of this is the best sputtering of Zn metallic target with power enhancement. We observed that the crystalline quality of NiO films improve when oxygen pressure decrease as well as magnetron power increase.

The optical transmittance of the NiO films was about 55 % and optical band gap varied from 3.6 to 4.0 eV. It was demonstrated that the optical band gap decreases with increasing of oxygen pressure and sputtering power. AFM measurement shows that the grain size and surface roughness change in the range 16-43 nm and 1.3-4.6 nm, respectively. The grain size and surface roughness increase with magnetron power magnification and decrease when oxygen pressure in deposition chamber increase. Ni-rich NiO films have homogeneously magnetization as shown by magnetic force microscopy. The two cases can explain this fact: the magnetic nickel placed homogeneously in the plane of film or vectors of magnetization lies in the plane of NiO film. Therefore, to clarify the placement of Ni in NiO film additional researches are required.

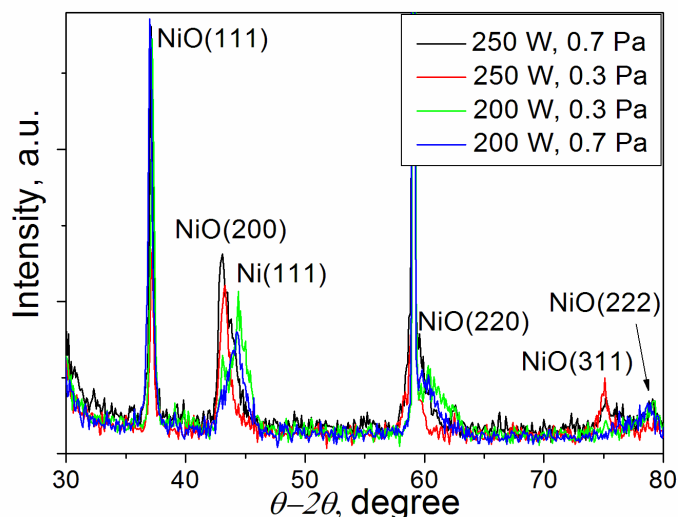


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of NiO films grown on Si (111) substrates at various magnetron power and oxygen pressures.

Ni-rich NiO films have homogeneously magnetization as shown by magnetic force microscopy. The two cases can explain this fact: the magnetic nickel placed homogeneously in the plane of film or vectors of magnetization lies in the plane of NiO film. Therefore, to clarify the placement of Ni in NiO film additional researches are required.

1. Mallikarjuna Reddy, A. Sivasankar Reddy, Kee-Sun Leeb, P. Sreedhara Reddy *Ceramics International*, 37: 2837 (2011).
2. R. Karsthoof, P. Racke, H. von Wenckstern, and M. Grundmann *Phys. Status Solidi A*, 213, 1:30 (2016).
3. A.I. Ievtushenko, V.A. Karpyna, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev et. al. *Thin Solid Films*, 518 (16): 4529 (2010).

Упорядочение нанообъектов темплатным синтезом

Влайков Г.Г.¹, Барабаш М.Ю.¹, **Ивачкин Я.А.**², Колесниченко А.А.¹,
Сезоненко А.Ю.¹, Литвин Р.В.¹, Рябов Л.В.¹, Мартынчук В.Е.¹

¹Технический центр НАН Украины, ул. Покровская, 13, 04070 Киев, Украина,

²Институт газа НАН Украины, ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина,

Цель работы – формирования локализованного заряда в пленке нанокompозита при экспозиции образца голограммой по трехлучевой схеме.

Термофотопластические методики [1] позволяют формировать рельеф на поверхности полимерной пленки. Топология рельефа определяется топологией светового поля. В зависимости от потребностей могут быть сформированные одно- и двумерные структуры. Сформированы периодические структуры с разным типом симметрии, что существенно для изготовления таких объектов, как фотонные и плазмонные кристаллы. Были изготовлены образцы структур с осью 2-6 порядка. Типичный период таких структур порядка 2 мкм достаточный для использования методов оптической микроскопии для диагностики структур. Нами были получены структуры с периодами 0,8-7 мкм (рис.1).

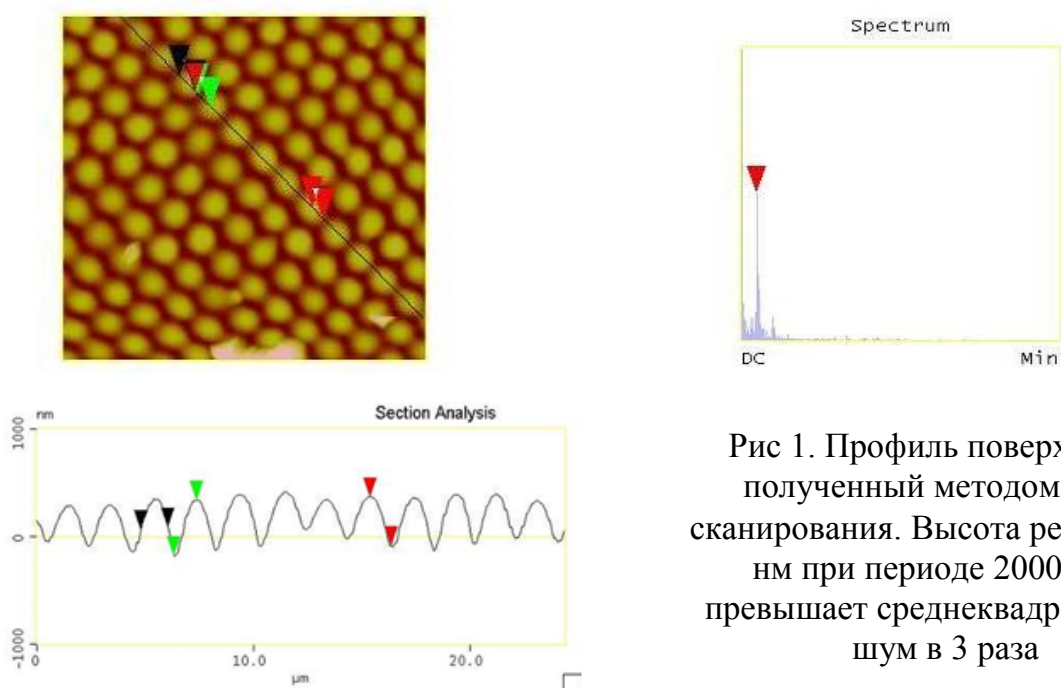


Рис 1. Профиль поверхности, полученный методом АСМ сканирования. Высота рельефа ~ 4 нм при периоде 2000 нм и превышает среднеквадратичный шум в 3 раза

Топология светового поля голограммы, которое экспонируется поверхностью фотопроводника, совпадает с топологией поверхностного заряда и топологией поверхностного рельефа. Таким образом, топография рельефа фото-термопластических пленок использована для понятия топологии экспонирующего светового поля.

1. М.Ю. Барабаш, Д.О. Гринько, С.О. Сперкач Формування наноструктур на темплатах випромінюванням із видимого діапазону – К.: ІМФ НАНУ, 2015. – 202 с.

Computer integrated technologies in nanosystem modelling

Ivanytska G.M., Kovtunenکو V.S., Meshko P.O., Ryaboschuk M.M.

Uzhgorod national university, Uzhhorod, Ukraine.

Today the theory and modelling of different disordered nanosystems of complex chemical composition is developed taking into account they as chemical so physical parameters and properties. It is showed for electron microscopy that three electron scattering components within the range of objective lens aperture diaphragm are responsible for forming contrast of images of such objects and they diffraction: elastic non-coherent, elastic coherent and inelastic background. Variations of electron microscopy images intensity due to elastic non-coherent scattering are determined by distributing of atomic density, changes of chemical composition and deviation of geometrical thickness of local areas of the tested specimen. The contribution of elastic coherent scattering to the contrast of images is conditioned by differences of structural factors of different local areas, and contribution of inelastic background – by the differences of intensity of such background.

In practical usage of the actual number are most common cases. 1. EM image of disordered nanosystems object of clearance is uniform when the contrast between different areas is not exceeding a few percent. Structure parameters such disordered matrix defined direct image analysis. 2. Also a clear contours shown unlimited heterogeneity matrix statistically randomly distributed on the image plane. The study of such images requires the deployment of three components of contrast: geometric thickness, chemical composition and atomic density of local areas. The first contribution is determined by additional studies of surface topography standard methods of scanning electron microscopy or atomic force microscopy. Variation of chemical composition in different parts of heterogeneity can be identified by methods of local X-ray microanalysis. If they are larger than measurement error, it should be for local areas with different chemical composition of standard tables of atomic electron scattering factors. Then the contribution to the contrast of the image changes the chemical composition will be determined by the difference of atomic factors for the various elements of the image. Once you've deleted a total contrast electron microscopy images above identified two deposits, receive a third component of contrast caused by differences in average atomic density of local areas of the object. 3. The facility has clearly highlighted included that correspond to features in the form of phase separation in disordered nanosystem. 4. The most complex case corresponds to the object in the nanosystem which combines all the above types of heterogeneity.

The above analysis indicates the extreme complexity of experimental studies of disordered nanosystems. This requires the involvement of various theoretical methods, as well as mathematical and physical modeling of the structure of these systems. With this approach, it is necessary to develop quite complex computer programs, which requires a significant investment of time and money. Therefore, this work shows the promise of using for study of the structure of nanosystems of computer integrated technologies based on widely available software packages MathCad, MatLab, GAMESS and HYPERCHEM.

Одержання нанорозмірних плівок металів з контрольованою товщиною

Горват Ю.А.¹, Дуркот М.О.¹, **Кіш Е.І.**², Кириленко В.К.¹, Онопко В.В.², Пісак Р.П.¹, Тарнай А.А.¹

¹ Ужгородська лабораторія матеріалів оптоелектроніки та фотоніки Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, вул. Замкові сходи, 4, 88000, Ужгород, Україна, email:center.uzh@gmail.com

² Ужгородський національний університет, пл. Народна, 3, 88000 Ужгород, Україна

Виявлення ефекту фотоіндукованого мас-транспорту в халькогенідних плівках під дією світла з області краю поглинання дозволило одержувати поверхневий рельєф суто оптичним методом [1]. Топографічні зміни поверхні, які одержуються з використанням такого методу, обмежені за латеральним розміром, завдяки явищу дифракції світла, що не дозволяє виготовляти нанорозмірні інформаційні елементи.

Одним із можливих шляхів подолання дифракційного бар'єру при формуванні нанорельєфів може бути використання ближнього світлового поля наночастинок (НЧ) металів, інтегрованих в халькогенідні плівки, яке виникає при опроміненні такої структури світлом із певною довжиною хвилі за рахунок збудження колективних коливань вільних електронів в НЧ (поверхневий плазмонний резонанс (ППР)) [2].

В [2-5] було показано, що неупорядковані масиви наночастинок золота можна формувати шляхом термічного відпалу на повітрі або в атмосфері аргону тонких нанорозмірних плівок, причому середній розмір наночастинок та оптичні властивості масивів залежать від номінальної товщини плівок золота та температури їх відпалу. У зв'язку з цим, одержання нанорозмірних металевих плівок з контрольованою товщиною є надзвичайно важливим завданням.

Для одержання нанорозмірних тонких плівок металів (Ag, Au, Al, Cu, Ni, Cr) контрольованої товщини нами була використана серійна вакуумна установка ВУП-4, дооснащена рядом вузлів, які забезпечують задання, стабілізацію і контроль основних технологічних параметрів процесу напилення: температур випаровування та конденсації, товщини конденсату та швидкість його росту.

До складу оснастки, яка дозволяє проводити напилення нанорозмірних металічних плівок контрольованої товщини, входять наступні компоненти: магазин з 3-х резистивних випаровувачів; електрод іонної очистки з фокусуєчим екраном; захисні екрани; оптичний вузол реєстрації інтенсивності відбитого від свідка лазерного променя; магазин з 3-х лазерів з відповідними довжинами хвиль: $\lambda_1=404$ нм, $\lambda_2=650$ нм, $\lambda_3=820$ нм; обертаючий тримач підкладок; свідок; підкладки; швидкодіюча заслонка; нагрівач підкладок; оптичний вузол реєстрації інтенсивності пройденого через свідок лазерного променя; вакуумна камера.

Для напилення металевих плівок нанометрового масштабу з вищезгаданих металів, нами був вибраний модернізований метод резистивного

випаровування, зміст якого полягає у тому, що ефективна площа випаровування зведена до мінімуму і становить $(2,5 \times 2,5)$ мм, а додаткові частини випаровувача заекрановані з метою мінімізації їх теплового впливу на умови конденсації. Випаровувач сформований з танталової фольги товщиною 250 мкм. Кожен з випаровувачів захищений спеціальним екраном для уникнення взаємного запилення. Тримач підкладок (диск з отворами) під час напилення обертається навколо центру із експериментально встановленою швидкістю. Взаємне розташування випаровувачів та тримача з підкладками для одержання найбільш рівномірної за товщиною плівки повинне відповідати емпіричному співвідношенню $h/R=1,33$ (h – віддаль між площиною тримача підкладок і площиною випаровувачів, R – віддаль від випаровувача до осі обертання тримача підкладок).

Контроль товщини плівок (d) металів у процесі їх напилення проводився фотометричним способом. Для цього у центрі тримача встановлена допоміжна підкладка (свідок), яка використовується для контролю процесу росту плівки шляхом одночасного вимірювання інтенсивностей відбивання та пропускання випромінювання одного з трьох лазерів. Інтенсивності відбитого та пройденого через свідок лазерного випромінювання фіксуються відповідними вузлами реєстрації. Сигнали від цих вузлів подаються на двокоординатний самописець. Значення товщин осаджуваних плівок металів визначаються із залежностей відношення нормованих значень інтенсивностей відбивання та пропускання від d , які є характерними для кожного металу. Однак, як показали експерименти, така система контролю товщини має недостатню точність і чутливість. Одержання нанорозмірних плівок металів з контролем товщини, заснованим на порівнянні їх спектрів пропускання та відбивання, потребує високої точності вимірювання відносних значень коефіцієнтів пропускання та відбивання під час напилення. Є два основних фактори, які погіршують точність вимірювання оптичного відбивання та пропускання плівок. Перший – це неточність встановлення підкладки-свідка. Проблема полягає в тому, що коли площина тримача підкладок та площина робочої поверхні свідка не строго паралельні, вимірювальний промінь, направлений на поверхню свідка, відбившись від нього при обертанні тримача підкладок описує замкнуту криву, і не завжди точно потрапляє на фотоприймач. Внаслідок цього на криву зміни коефіцієнта відбивання накладається паразитна крива з періодом, який дорівнює періоду обертання тримача підкладок. Амплітуда паразитного сигналу міняється в широких межах в залежності від товщини напиленої плівки, а вагомо впливає на точність вимірювання. Для того, щоб виключити з вимірювального каналу описане джерело похибки був застосований метод стробування, який, полягає у тому, що сигнал з фотоприймача зчитується один раз за оберт тримача підкладок (разом із свідком) у строго визначеному його положенні, переводиться в цифрову форму та завантажується в регістр пам'яті. Оновлення вмісту регістра відбувається один раз за оберт тримача підкладок. У цьому випадку реалізована ступінчаста апроксимація вимірюваного сигналу з кроком, який дорівнює періоду обертання тримача підкладок.



Рис. 1. АСМ-вимірювання товщини плівок срібла

Другий фактор, який вагомо впливає на точність вимірювання відбивання – це засвітка фотоприймача як безпосередньо високотемпературним випаровувачем, так і відбиванням його випромінювання від поверхонь конструкції всередині вакуумної камери. Сигнал від засвітки може змінюватися в широких межах та набувати значень, близьких до значень корисного сигналу. Для виключення з вимірювального каналу сигналу від сторонньої засвітки будь-якого походження застосований спосіб послідовного вимірювання корисного сигналу разом і з засвіткою та сигналу тільки засвітки з наступним одержанням їх різниці. Таким чином, від сигналу, який знаходиться в регістрі, віднімається сигнал з другого регістра, що містить інформацію про сторонню за світку. Інформація в другий регістр завантажується при виключеному лазері та ініціюється імпульсом, що надходить через 100 мкс після імпульсу, який ініціює завантаження в перший регістр.

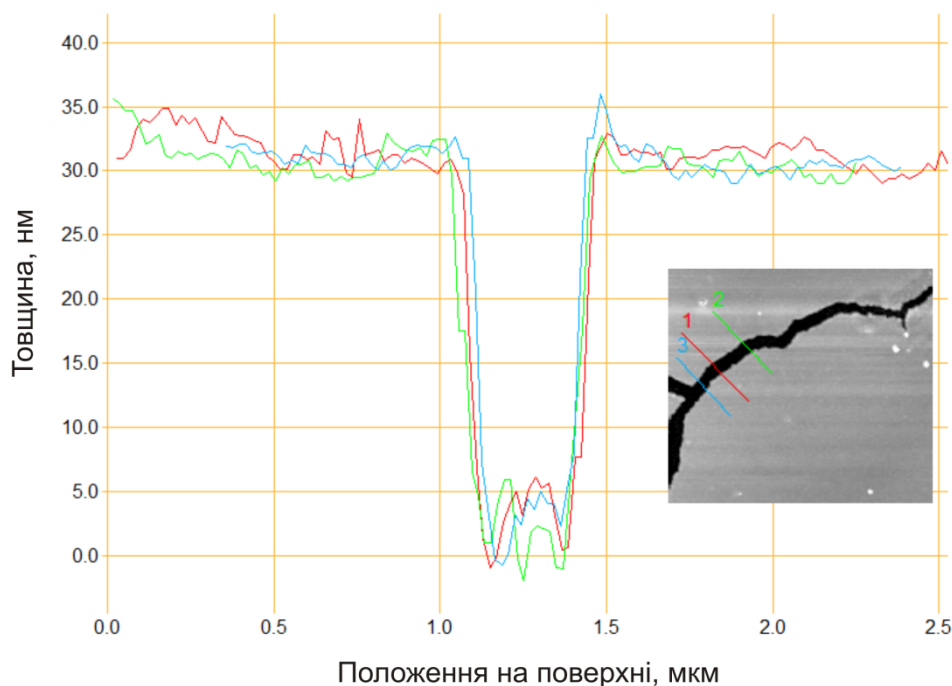


Рис. 2. Переріз рельєфу плівки Si в ділянці тріщини та АСМ-зображення ділянки плівки

Застосований спосіб дозволяє проводити вимірювання навіть тоді, коли рівень сторонньої засвітки перевищує рівень корисного сигналу. Канал контролю пропускання побудований аналогічно.

Значення d осаджених плівок Ag, Au, Al, Cu, Ni, Cr, визначених даним методом і вимірних атомно-силовим мікроскопом добре узгоджуються.

Для прикладу, на рис. 1 і 2 наведені результати АСМ-вимірювань товщини деяких плівок срібла та міді, одержаних методом резистивного випаровування. Аналіз одержаних даних показав, що значення d плівок Ag знаходяться в межах 6.4-15.2 нм, а плівок міді – 15.3-35.2 нм. Відмітимо, що товщина плівки міді для випадку, наведеного на рис. 2 (вставка), визначалася по відповідним перерізам тріщини, яка знаходилася на краю плівки, і доходила до скляної підкладки.

1. В.М. Рубіш, М.Л. Трунов, П.М. Литвин [та ін.]. Прямий метод формування рельєфних ґраток у плівках халькогенідних стекел // Реєстрація, зберігання і обробка даних, 2010. – Т. 12. – № 2. – С. 43–51.
2. Петров В.В., Крючин А.А., Куницький Ю.А. та ін. Методи нанолітографії. Київ: Наукова думка, 2015. – С. 262.
3. Trunov M.L., Lytvyn P.M., Nagy P.M. [et al.]. Light-induced mass transport in amorphous chalcogenides/gold nanoparticles composites // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2013. – V. 16. – N. 4. – P. 354-361.
4. Trunov M.L., Lytvyn P.M., Nagy P.M. [et al.]. Light-induced mass transport in amorphous chalcogenides: Toward surface plasmon-assisted nanolithography and near-field nanoimaging // Phys. Status Solidi B., 2014. – V. 251. – N. 7. – P. 1354-1362.
5. Rubish V.M., Lytvyn P.M., Durkot M.O. [et. al.] New type of recording media based on the gold nanoparticles integrated into the film/substrate interlayer for plasmon nanolithography //Тез. доп. наук. конф. «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС – 2016)», 2016. – С. 125.

Розробка та дослідження полімерних покриттів з прогнозованими лікувальними властивостями

Кирилко А.Г.¹, Гудзенко Н.В.², Коновалова О.Ю.¹, Гудзенко О.І.¹

¹Київський медичний університет, м.Київ, вул. Л.Толстого,9

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
м. Київ Харківське шосе, 48

На сьогодні створено велику кількість ранових покриттів, що відрізняються за хімічним складом матриці і лікарських речовин, які входять до них. Ці матеріали повинні добре захищати рану від впливу зовнішнього середовища і проникнення мікробів, мати гарну повітропроникність і абсорбційні властивості. Головна роль функцій перев'язувального засобу належить полімерній матриці. Різноманіття створених до теперішнього часу ранових покриттів пояснюється широким спектром використовуваних полімерів, оскільки саме комплекс їх фізико-хімічних характеристик визначає властивості і функції пов'язки. Незважаючи на те, що кількість ранових покриттів досить велика, пов'язки, підходящої для всіх типів ран, до сих пір не існує. Тому, пошук та розробка нових матриць для ранових покриттів набуває все більшої необхідності та актуальності.

Пінополіуретанові матриці (ПМ), які отримані реакцією діолу (або поліолу) з діізоціанатом (або поліізоціанатом), є одним з основних видів комерційних полімерів з дуже широким застосуванням. Екологічно чисті поліуретани набувають всебілшого значення в цій області.

Метою даної роботи було створення пінополіуретанових матриць для ранових покриттів та дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

Були розроблені пінополіуретанові матриці-основи (ППУМ) з прогнозованими лікарськими властивостями, наповненими лікарськими засобами з різною фармакологічною дією.

У хімічній промисловості ізоціанатний напівпродукт називають компонентом Б, а поліольний напівпродукт компонентом А, зазвичай він має у своєму складі цілий ряд необхідних і функціональних добавок. Для створення ППУМ, де в якості компонента Б використовувався макродіізоціанат (МДІ), було проведено 10 серій дослідів, по 5 дослідів в кожній серії, де було встановлено оптимальний склад компонентів матриці.

В результаті проведених досліджень було встановлено, що для створення пінополіуретанової матриці можуть бути використані: поліольний компонент А, що містить високомолекулярний простий полієфірполіол, активаційну суміш, що включає воду, каталізатор уретаноутворення і подовжувач ланцюга поліуретану; ізоціанатний компонент Б, що містить у надлишку ізофронізоціанат. Відпрацьоване співвідношення компонента А і компонента Б, яке близьке 2:1, дозволило отримати ППУМ з оптимальними характеристиками її полімеризації, температурного режиму і фізико-механічними характеристиками.

В якості носіїв лікарських речовин для наповнення ППУМ були використані альгінат натрію, аеросил-300, фурацилін.

В композиційних ранових покриттях велику увагу привертають альгірати – натрієві і кальцієві солі природного полісахариду, що містяться в бурих водоростях холодних морів. Альгінатні системи біосумісні з організмом людини, мають високі адсорбційні, гемостатичні і радіопротекторні властивості, здатність регенерувати пошкоджені тканини, в тому числі за рахунок наявності в них великої кількості мікроелементів регенерації.

Для гемостатичної та сорбуючої дії в ППУМ вводили до 10% нанонаповнювача - Аеросил.

Для підвищення лікувального впливу на рану в ППУМ додатково вводили 5% антимікробної речовини - фурацилін.

Проведено дослідження з використанням сучасних методів аналізу розроблених ППУМ з лікарськими носіями та вивчено фізико-хімічні, мікробіологічні властивості. А саме методом Фур'є ІЧ-спектроскопії було вивчено кінетику уретаноутворення ППУМ, методом УФ-спектроскопії - кінетику вивільнення лікарських носіїв, за допомогою електронної мікроскопії встановлено та визначено розмір пор, досліджено токсикологічні характеристики та проведено кінетику набрякання ваговим методом отриманих полімерних покриттів.

Доведено, що вивільнення фурациліну з ППУМ відбувається у межах 65–85% упродовж 90-120 хв. Набрякання ППУМ на основі альгінату натрію та аеросилу починається відразу при зануренні у фізіологічний розчин і постійно зростає на початку процесу, встановлено максимальне набрякання до 150% упродовж 120 хв.

Таким чином, розроблено ППУМ з прогнозованими лікарськими властивостями, наповненими лікарськими засобами з різною фармакологічною дією, встановлено їх основні фізико-хімічні властивості.

Structure and properties of vacuum arc VN/MoN multilayer coatings

Klimenko I.O., Belous V.A., Bortnitskaya M.A., Kolodiy I.V., Vasilenko R.L., Kuprin A.S.,
Ovcharenko V.D., Gilewicz A., Warcholinski B.

1-National Science Center “Kharkov Institute of Physics and Technology”, Kharkov, Ukraine
2-Koszalin University of Technology, Institute of Technology and Education, Koszalin, Poland

Transition-metal (TM) nitrides are refractory ceramics with exceptional properties, including high hardness, good wear and abrasion resistance, low friction, high-temperature stability, and chemical inertness. Owing to the good thermal and catalytic properties and good tribological features of molybdenum nitride and vanadium nitride, a low wear rate and friction coefficient, thin coatings can be used in a wide range of applications. The oxidation of molybdenum nitride for layered MoO₃ molybdenum oxide and vanadium nitride to vanadium oxides including V₂O₅ and Magnéli phases from the series V_nO_{2n-1} allows their usage as self-lubricating coatings in tribological contacts working at high temperatures [1, 2]. The multilayer coating concept used for the design of protective coatings with new properties for wear and tribological applications [3]. Properties of VN/MoN multilayer system are not studied. Vacuum arc evaporation method allows for obtaining nitride single and multilayer coatings with high adhesion, density and quality [4].

The goal of this study was to investigate VN/MoN multilayer coatings with different thickness of the bilayers deposited using vacuum arc evaporation.

The VN/MoN multilayer coatings were deposited using unfiltered vacuum arc plasma method in a “Bulat” system equipped with a V (99.99%) and Mo (99.9%) cathodes of 60 mm diameter [5]. Samples of 32 mm in diameter and 3 mm in thickness were taken from HS6-5-2 steel. Nitrogen at a pressure of 1.5 Pa was used as a reactive gas. The arc current was 80 A and 110 A for V and Mo cathodes respectively. The deposition process was performed at a substrate bias voltage of -150 V for VN and -70 V for MoN coatings. The thickness of all deposited coatings was about 5 μm and thickness of individual layers varied from 500 to 50 nm.

The surface morphology, microstructure and chemical composition of VN/MoN coatings were investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). The mechanical properties of coatings were characterized using nanoindentation.

XRD analysis showed that nanostructured coatings consist of individual molybdenum MoN and vanadium VN nitrides. Intermediate phases are not identified. Pure molybdenum nitride coating has a strong (22.0) texture. In multilayer coatings a weak texture was also revealed, which transforms from (00.2) to (20.0) with increasing the number of layers.

According to scanning electron microscopy data of multilayer VN/MoN coatings, there are clear interfaces between individual layers. With a decrease in the thickness of the individual layers from 500 to 50 nm, the blurring of boundaries and mixing of the nitrides does not occur.

Nanohardness and Young's modulus for single layer VN and MoN coatings are 36 and 38 GPa and 523 and 493 GPa, respectively. For multilayer coatings,

nanohardness is ~ 30 GPa, and the Young's modulus is ~ 450 GPa and weakly depends on the thickness of the individual layers.

1. A. Gilewicz, B. Warcholinski, D. Murzynski. The properties of molybdenum nitride coatings obtained by cathodic arc evaporation // *Surface and Coatings Technology* 236 (2013) p. 149–158.
2. R. Franz, C. Mitterer. Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review // *Surface and Coatings Technology* 228 (2013) p. 1–13.
3. M. Stueber, H. Holleck, H. Leiste, K. Seemann, S. Ulrich, C. Ziebert. Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films // *Journal of Alloys and Compounds* 483 (2009) p. 321–333.
4. I.I. Aksenov, A.A. Andreev, V.A. Belous, V.E. Strel'nitskij V.M. Khoroshikh. Vacuum arc: plasma sources, deposition of coatings, surface modification. Kyiv, Ukraine: “*Naukova Dumka*”, 2012, p. 727 (in Ukrainian)
5. B. Warcholinski, A. Gilewicz, O. Lupicka, A.S. Kuprin, G.N. Tolmachova, V.D. Ovcharenko, I.V. Kolodiy, M. Sawczak, A.E. Kochmanska, P. Kochmanski, T.A. Kuznetsova, T.I. Zubar, A.L. Khudoley, S.A. Chizhik. Structure of CrON coatings formed in vacuum arc plasma fluxes // *Surface and Coatings Technology* 309 (2017) p. 920–930.

Structural hierarchy and luminescence of ceramics based on magnesium aluminate

Klymkovych N., Hadzaman I., Popovych V.

Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University, Drohobych, Ukraine

Over the past decade, an innovative approach for the design, synthesis and research of nanostructured functional materials has been outlined in the field of nanotechnology. It is based on the concept of nanoarchitectonics, unique, unexpected and unpredictable properties of nanostructured materials arise as a result of interaction between the components, self-organization, structural ordering at different levels, from the atomic to nano- and microscale. This approach opens up the new perspectives for the application of the noble spinel-based systems with a complex hierarchical organization of the structure, topology and morphology for the sensor systems and energy saving systems, as well as for various optoelectronic devices [1-6].

It was shown in [6] that the luminescence spectrum of the $MgAl_2O_4$ -based materials undergoes significant changes if the transition from micro to nanosized grains takes place. There appear the additional luminescence bands, and their shift to the short-wavelength or long-wavelength region is observed. Moreover, luminescence from the undoped nanostructured matrix itself occurs. This fact makes it possible to considerably reduce the content of the expensive doping and to obtain much more effective phosphors for the white light sources due to the matrix with a complex structural hierarchy.

The purpose of this work was to develop innovative physical and technological method for obtaining a new type of active media, based on a noble spinel, for the transformation of narrow-band radiation into the white light by controlling the processes of self-organization in the $MgO-Al_2O_3$ system under the dissipative heating of initial nanosized reagents and by exploring their structural and luminescent properties. MgO and Al_2O_3 nanopowders were used as the initial reagents for the solid-phase synthesis of the spinel porous matrices. They were obtained by the method of mechanical and thermal dispersion of the industrial precursors. It was found that the conditions for the formation of dissipative systems and the way to control the processes of self-organization and interphase interaction in the nanostructured porous matrices, based on the magnesium-aluminate spinel, are determined by the temperature-time synthesis regimes that had been selected from the analysis of the phase diagram of $MgO-Al_2O_3$ system [5]. The maximal temperature of the synthesis of the test specimens was in the range of 1050 - 1400 ° C.

It was determined by means of electron microscopy and XRD methods that the temperature-time modes of sintering are the decisive factor in the modifying of the hierarchical structure, the ratio of hierarchical platforms on the nano- and microscale levels, as well as of the phase composition of nanostructured ceramics, based on magnesium-aluminate spinel. The additional oxide phases along with the main phase of $MgAl_2O_4$ (about 70%) are observed at the annealing temperature of 1050 ° C in the nanosized ceramics. As the temperature of sintering increases to 1400 ° C, the mass

percentage of the main spinel phase increases substantially (up to 98 - 99%), and a transition from the "matrix" architecture to the symbiosis of the "partially localized hemisphere" and "confetti" types of architectures is observed.

The regularities regarding the influence of substructures at different levels of their structural organization on the fluorescence spectrum was revealed by the luminescence spectroscopy under the electromagnetic irradiation of 1500 - 750 THz and 430 - 390 THz ranges. Namely, it has been established that the appearance and the intensity of the fluorescence maxima in the vicinity of 650 - 720 nm is determined by nanoarchitectonics, while the fluorescence intensity of the wide band in the range 400-500 nm is determined by the size of the crystallites.

1. Ariga K. *Materials Nanoarchitectonics* / K. Ariga, M. Ebara. - Weinheim: Wiley VCY. - 2018. – 336 p.
2. Ariga K. *Nanoarchitectonics: a new materials horizon for nanotechnology* / K. Ariga, Q. Ji, W. Nakanishi, J.P. Hill, M. Aono // *Materials Horizons*. – 2015. – № 2. – P. 406 – 413.
3. Pan N. *Exploring the significance of structural hierarchy in material systems – A review* / N. Pan // *Applied Physics Reviews* – 2014. – V. 1. – P. 021301-1 – 31.
4. Hadzaman I. *Nanostructured oxyspinel multilayers for novel high-efficient conversion and control* / I.Hadzaman, H.Klym, O.Shpotyuk // *International Journal of Nanotechnology*. – 2014. – V.11. – № 9/10/11. – P. 843–853.
5. Ganesh I. *A review on magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel: synthesis, processing and applications* / I. Ganesh // *International Materials Reviews*. – 2013. – V. 58. – № 2. – P. 63–112.
6. Zhong R *The different luminescent characteristics of MgAl₂O₄:Mn²⁺ between phosphor powder and nanoparticles* / R. Zhong, J. Zhang, H. Wei, X. Qi, M. Li, X. Han // *Chemical Physics Letters* – 2011. – V. 508. – № 4-6. – P. 207 – 209.

Магнітні нанокompозити на основі активованого вугілля, імпрегнованого зшитим поліетиленіміном та йонами металів: антибактеріальні та адсорбційні властивості

Кобилінський С.М., Бардадим Ю.В., Кобріна Л.В., Рябов С.В.

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
02160, Україна, м. Київ, Харківське шосе, 48*

Органічні барвники широко використовуються в різних галузях промисловості, зокрема поліграфічній, паперовій, фармацевтичній, харчовій та ін., близько 10% з них надходять у стічні води. У зв'язку з тим, що більша частина барвників є токсичними і канцерогенними, виникає необхідність у їх видаленні зі стічних вод. В представленій роботі використовували адсорбційний метод видалення на прикладі модельного азобарвника – метилоранжу та адсорбентів на основі активованого вугілля (АВ). Крім цього в даній роботі увагу зосереджено на створенні багатofункційних адсорбентів, які б ефективно видаляли як органічні та неорганічні молекули та йони, так і мали б антибактеріальні властивості. З цією метою було одержано адсорбенти на основі АВ та поліетиленіміну (ПЕІ), зшитого за допомогою пектину. Для створення цих матеріалів використовували два методи: твердофазного диспергування окремих компонентів в органічному розчиннику та проведення зшивки ПЕІ на поверхні АВ у присутності Fe_3O_4 [1]. Взаємодія пектину та ПЕІ, унаслідок омилення естерних груп пектину, призводить до утворення нерозчинного продукту, що дозволяє одержувати у зручний спосіб матеріали з підвищеними адсорбційними характеристиками [2]. Для швидкого та зручного видалення композитного сорбенту з водного середовища в композит додатково вводили магнетит. В результаті одержано композити, що містили 10-50 мас.% Пектин-ПЕІ, 10-80 мас.% АВ та 10 мас.% Fe_3O_4 . Для вивчення адсорбції МО композити використовували у формі гідрохлориду, йонів металів – у формі основи. Максимальна адсорбційна ємність залежала від вмісту активного компонента – пектин-ПЕІ та при вмісті 45 мас.% становила 1123 мг/г (Рис. 1). Дослідження кінетики адсорбції МО показали, що вона описується рівнянням псевдо-другого порядку та адсорбційна рівновага встановлюється за 4-60 хв, залежно від концентрації МО у розчині (15-700 мг/л) (Рис.2). Іншим типом сорбентів щодо МО були композити з адсорбованими йонами металів - Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , які одержували шляхом адсорбції з водного середовища та їх кількість в композиті становила 0,6 - 2 ммоль/г (Рис. 3). Для цих композитів адсорбційна ємність щодо МО також була високою та становила 300 - 700 мг/г (Рис. 4). Сорбційна ємність для Fe-вмісних композитів становила 1000 - 1200 мг/г. Досить високе значення було зумовлено протонуванням зразка в умовах адсорбції йонів Fe^{3+} . Для протонованих композитів зв'язування МО відбувалось внаслідок йонного обміну (Cl^- на $MO-SO_3^-$) та електростатичної взаємодії різнозаряджених молекул, для металовмісних композитів зв'язування

зумовлено утворенням координаційних зв'язків між молекулою МО та йоном металу.

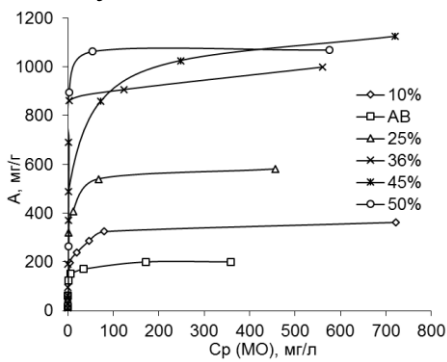


Рис.1 Ізотерми адсорбції МО на АВ та на композитах з різним вмістом пектин-ПЕІ

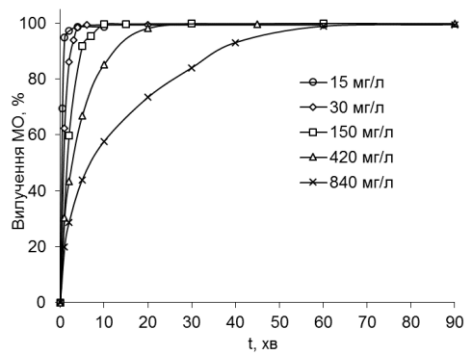


Рис.2 Кінетика адсорбції МО на композиті з 45 мас.% Пектин-ПЕІ

Для вивчення антибактеріальних властивостей досліджено металовмісні композити, які отримували шляхом адсорбції з водних розчинів нітратів металів (Ag, Zn, Cu). Для відновлення йонів металів до наночастинок зразки піддавали термообробці при 115 та 170°C. Антимікробну активність визначали стандартним диско-дифузійним методом щодо грам-позитивних *R. erythropolis* та *B. subtilis* та грам-негативних штамів *P. pseudoalcaligenes* та *P. aeruginosa* та виражали у мм за діаметром зони затримки росту мікроорганізмів. Встановлено, що нанокompозити з більшим вмістом металів демонстрували вищу антимікробну активність щодо штамів *B. Subtilis*, у порівнянні з композитами з меншим їх вмістом, які мали вищу активність до *R. Erythropolis*. Так для зразка з 0,75 мас.% Ag та 1,5 мас.% Cu, Zn діаметр зони для *B. Subtilis* та *R. Erythropolis* становив 17 мм та 25 мм, відповідно. Для зразка з 1,5 мас.% Ag та 3 мас.% Cu, Zn він становив 31-34 та 5-8 мм, відповідно [3]. Активність щодо грам-негативних бактерій зразки проявляли лише до *P. Pseudoalcaligenes* (діаметр зони 11 мм).

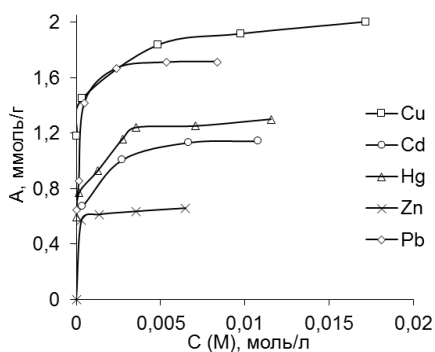


Рис. 3 Ізотерми адсорбції йонів металів на композиті з 45 мас.% Пектин-ПЕІ

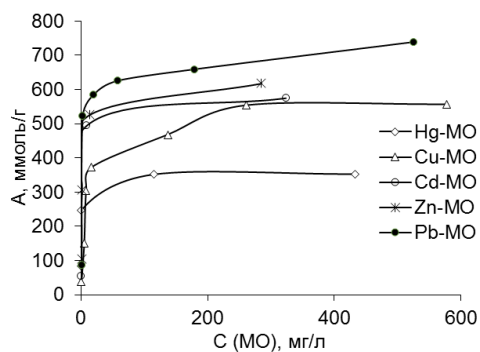


Рис. 4 Ізотерми адсорбції МО на композиті з 45 мас.% Пектин-ПЕІ з адсорбованими металами

1. Кобилінський С.М., Рябов С.В., Гончаренко Л.А. Спосіб отримання композитного сорбенту Пат. України на корисну модель, № 112846, опубл. 26.12.2016, Бюл. № 24.
2. Кобилінський С.М., Рябов С.В., Керча Ю.Ю. Полімерний журнал, 2008, т.30, С.276-281.
3. Кобилінський С.М., Гончаренко Л.А. Демченко В.Л., Рябов С.В. Спосіб отримання металонаповненого полімерного нанокompозиту Пат. України на корисну модель, № 133149, опубл. 25.03.2019, Бюл. № 6.

Вплив розмірних ефектів на поляризованість металевої нанооболонки

Коваль А.О., Смирнова Н.А., Коротун А.В.

Запорізький національний технічний університет, вул. Жуковського 64, Запоріжжя, 69063, Україна; e-mail: andko@zntu.edu.ua

Композитні середовища на основі наноструктур із плазмонним резонансом являють значний практичний інтерес в науці і техніці, зокрема, при розробці систем нанофотоніки [1]. За наявності у таких плазмонних наноструктур внутрішньої структури, зокрема, діелектричного ядра з'являються додаткові можливості керування її оптичними властивостями – спектральним положенням плазмонного резонансу і характером оптичного відгуку на зовнішній вплив. Тому експериментальні і теоретичні дослідження таких систем є актуальними.

Співвідношення для поляризованості системи «діелектричне ядро – металева оболонка» має вигляд [2]:

$$\alpha(\omega) = R^3 \frac{\tau_s \tau_a - \tau_m \tau_b}{\tau_s \tau_a + 2\tau_m \tau_b}, \quad (1)$$

де

$$\tau_a \equiv (1 + 2Q^3)\tau_c + 2(1 - Q^3)\tau_s; \quad \tau_b \equiv (1 - Q^3)\tau_c + (2 + Q^3)\tau_s; \quad (2)$$

τ_m – діелектрична проникність матриці; τ_c – діелектрична проникність ядра наночастинки; $Q = 1 - t/R$, t – товщина оболонки; R – загальний радіус частинки, а діелектрична функція металевої оболонки

$$\tau_s = \tau_1(\omega) + i\tau_2(\omega) = \tau^\infty - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (3)$$

Тут τ^∞ – компонента, що описує внесок іонного остову; $\omega_p^2 = e^2 n_e / \tau_0 m^*$ – плазмова частота, e і n_e – заряд і концентрація електронів, відповідно, τ_0 – діелектрична постійна вакууму, а m^* – ефективна маса електронів; τ – час релаксації, який визначається співвідношенням [3]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} + \mathcal{A}(\omega, t) \frac{v_F}{t}. \quad (4)$$

де τ_{bulk} – час релаксації в 3D-металі; v_F – швидкість Фермі; $\mathcal{A}(\omega, t)$ – ефективний параметр, що описує ступінь втрати когерентності при розсіянні електрона на поверхні, який у загальному випадку залежить від товщини нанооболонки і частоти падаючого випромінювання [4]

$$\mathcal{A}(\omega, t) = \frac{1}{4} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \left[1 - \frac{2v_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{v_s} + \frac{2v_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{v_s} \right) \right], \quad (5)$$

де $v_s = v_F / 2t$.

Розділяючи дійсну та уявну частини $\alpha(\omega)$, отримуємо

$$\text{Re} \alpha(\omega) = R^3 \frac{\text{Re} \Lambda}{\Xi}; \quad \text{Im} \alpha(\omega) = R^3 \frac{\text{Im} \Lambda}{\Xi}, \quad (6)$$

ДЕ ВВЕДЕНО ПОЗНАЧЕННЯ

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \Lambda &= \left[(1 - Q^3)(2\tau_1^2 - 2\tau_2^2 - \tau_c \tau_m) + (1 + 2Q^3)\tau_c \tau_1 - (2 + Q^3)\tau_m \tau_1 \right] \times \\ &\times \left[2(1 - Q^3)(\tau_1^2 - \tau_2^2 - \tau_c \tau_m) + (1 + 2Q^3)\tau_c \tau_1 + 2(2 + Q^3)\tau_m \tau_1 \right] + \\ &+ \tau_2^2 \left[4(1 - Q^3)\tau_1 + (1 + 2Q^3)\tau_c - (2 + Q^3)\tau_m \right] \left[4(1 - Q^3)\tau_1 + (1 + 2Q^3)\tau_c + (2 + Q^3)\tau_m \right]; \\ \operatorname{Im} \Lambda &= \tau_2 \left\{ \left[2(1 - Q^3)(\tau_1^2 - \tau_2^2 + \tau_c \tau_m) + (1 + 2Q^3)\tau_c \tau_1 + 2(2 + Q^3)\tau_m \tau_1 \right] \times \right. \\ &\times \left[4(1 - Q^3)\tau_1 + (1 + 2Q^3)\tau_c + (2 + Q^3)\tau_m \right] - \left[(1 - Q^3)(2\tau_1^2 - 2\tau_2^2 - \tau_c \tau_m) + \right. \\ &+ \left. (1 + 2Q^3)\tau_c \tau_1 - (2 + Q^3)\tau_m \tau_1 \right] \left[4(1 - Q^3)\tau_1 + (1 + 2Q^3)\tau_c + 2(2 + Q^3)\tau_m \right] \left. \right\}; \\ \Xi &= \left[2(1 - Q^3)(\tau_1^2 - \tau_2^2 + \tau_c \tau_m) + (1 + 2Q^3)\tau_c \tau_1 + 2(2 + Q^3)\tau_m \tau_1 \right]^2 + \\ &+ \tau_2^2 \left[4(1 - Q^3)\tau_1 + (1 + 2Q^3)\tau_c + 2(2 + Q^3)\tau_m \right]^2. \end{aligned}$$

Криві частотних залежностей дійсної та уявної частин поляризованості системи $\text{SiO}_2 @ \text{Al}$ ($t = 2$ нм, $R = 10$ нм), розташованої у тефлоні ($\tau_m = 2,3$), за різних значень ефективної маси наведено на рис. 1. Результати розрахунків свідчать, що зі збільшенням ефективної маси має місце зсув кривих як $\operatorname{Re} \alpha(\omega)$, так і $\operatorname{Im} \alpha(\omega)$ в низькочастотну область. Цей факт зумовлено зменшенням плазмової частоти зі зростанням ефективної маси.

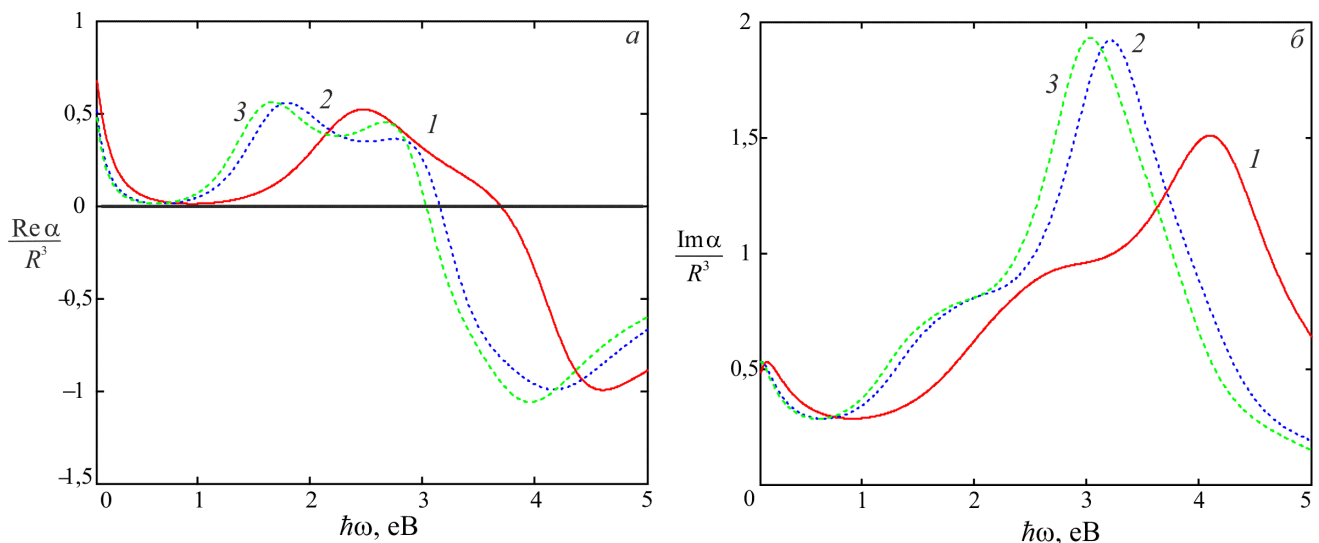


Рис. 1. Частотні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин поляризованості $\text{SiO}_2 @ \text{Al}$ за різних значень ефективної маси електронів:

$$1 - m^* = 1,06m_e; 2 - m^* = 1,48m_e; 3 - m^* = 1,60m_e$$

1. Sh. Wang, K. Komvopoulos, J. Appl. Phys. 124, 185109 (2018).
2. A.E. Neeves, M.H. Birnboim, J. Opt. Soc. Amer. B: Opt. Phys., 6, 787 (1989).
3. U. Kreibig, M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters (Berlin: Springer, 1995).
4. N.I. Grigorchuk, P.M. Tomchuk, Phys. Rev. B 84, 085448 (2011).

З'єднання полімерних матеріалів з легкоплавкими металами

Ковальчук М.О., Юрженко М.В., Демченко В.Л.

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України

KovalchukMAwork@gmail.com

Важно переоцінити здобутки, які отримані завдяки поліетилену, поліетиленовим продуктам та можливості їх зварювання для розвитку промисловості. Проте, наразі, нові тренди розвитку промисловості вимагають ефективних технологій з'єднання полімерів з різнорідними матеріалами, такими як, наприклад, метали. На сьогоднішній день, такі з'єднання забезпечуються лише завдяки адгезії, що часто не може забезпечити вимоги різних галузей промисловості, тому питання створення нових ефективних методів з'єднання полімерів з металами залишається більш ніж актуальним.

В процесі дослідження, експериментальні з'єднання проводились з використанням різнорідних матеріалів, таких як поліетилен високого тиску та олово. Вибір цієї пари матеріалів обумовлений схожими температурами плавлення обох матеріалів, котрі, в свою чергу, менші за температуру термічної деградації поліетилену. Одним з важливих факторів в ході проведення експериментів було забезпечення близьких швидкостей охолодження матеріалів та запобігання відшарування матеріалів в ході процесі термічної усадки.

У роботі представлені результати досліджень сформованих структур в з'єднанні поліетилен/олово, а також напрацювання для покращення їх міцнісних та експлуатаційних характеристик.

The third sound as a generator of non-stationary thermal emf

Konstantinov A.M., Shevchenko S. I.

*B.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of NAS of Ukraine,
47 Nauky Ave., Kharkiv, 61103, Ukraine*

The problem of the electrical activity of superfluid systems has attracted considerable interest recently. The emergence of this problem is associated with experimental works [1-2], carried out at FTINT in Kharkov about fifteen years ago. In [1], it was found, in particular, that a standing second sound wave in the resonator led to the appearance of a potential difference between the ends of the resonator, proportional to the temperature difference between these ends. In [2], the mechanoelectric effect was discovered: the torsional oscillations of a cell were accompanied by oscillations of the potential difference between the cell surface and the electrode on its axis. The results of [1] have been confirmed in several recent experiments [3-6].

The explanation of predicted effects faces a fundamental difficulty because of the nature of the polarization mechanism in the absence of an external electric field. The source of polarization in the absence of the field is the interaction between the atoms of the system. The “elementary units” of polarization are dipole moments acquired by a pair of atoms as a result of their mutual interaction. As is known, two identical atoms acquire equal moments in opposite directions, the magnitude of which depends on the distance between the atoms. The total dipole moment of the pair is zero. In an inhomogeneous system, redistribution of the dipole moments over the system can occur, which leads to a local polarization. The total dipole moment of the system (in the steady state) should be zero.

Another source of polarization in helium is the interaction between its atoms and the walls of the chamber where helium is located. This interaction leads to the emergence of a nonzero average dipole moment. The interaction with the walls is significant in a narrow layer near the wall, so the observed electrical effects are maximal in unsaturated films.

Based on this polarization, it is predicted a new thermoelectric effect in superfluid films [7] which consists in appearance of an alternating electric field in the surrounding space during oscillations of temperature in the third sound wave (that is a surface wave with wavelength much exceeding the film thickness). The reason is that the non-stationary heating is accompanied by oscillations of film thickness. This causes oscillations of dipole moment of the film induced by the substrate and, as the result, appearance of oscillating electric field in the nearby space. The potential difference is proportional to the temperature gradient, i. e. a non-stationary thermoelectric effect must take place, that is impossible in normal systems. The magnitude of the effect depends significantly on the substrate type and coating and is practically insensitive of the presence of vortices. The presence of thermally activated vortices leads only to renormalization of third sound speed [8] and their effect on the

electric field caused by the third sound wave is weak even in the vicinity of the superfluid transition.

It is considered the region of low ($T \leq 1K$) and high ($T \sim 1K$) temperatures. For the low-temperature region, the electric field produced by the film is inversely proportional to the cube of the equilibrium film thickness h_0 . For the high-temperature region, the generated electric field is independent of h_0 . The last result is valid while the temperature addition T' creates a deviation h' satisfying the condition $h' \ll h_0$.

It is shown that the differential thermal EMF (the ratio of electric potential amplitude to the film temperature amplitude), which is a characteristic of thermoelectric properties of a substance, can reach in the predicted effect $10^{-4} V/K$.

1. S. Rybalko, Low Temp. Phys. 30, 994 (2004).
2. A. S. Rybalko, S. P. Rubets, Low Temp. Phys. 31, 623 (2005).
3. T.V.Chagovets, Low Temp. Phys. 42, 176 (2016).
4. T.V.Chagovets, Physics B 488, 62 (2016).
5. T.V.Chagovets, J. Low Temp. Phys. 187, 383 (2017).
6. H. Yayama, Y. Nishimura, H. Ushiyama, H. Kawai, Jean-Paul van Woensel and A. G. Hafes, Low Temp. Phys. 44, 1386 (2018).
7. S.I. Shevchenko, A.M. Konstantinov, J. Low Temp. Phys. 194, 1 (2019).
8. S. I. Shevchenko, A. M. Konstantinov, JETP letters 104, 489 (2016).

Вплив наночастинок срібла на спектри електрон-фотонної емісії поверхонь лужно-галоїдних кристалів

Королевич Н.О., Конопльов О.М., Кузьма В.В.

ДВНЗ Ужгородський національний університет, Ужгород

Методом електрон-фотонної спектроскопії (ЕФС) одержано спектри електрон-фотонної емісії (ЕФЕ) «чистих» поверхонь монокристалів (NaCl, KCl), модифікованих шляхом напорошення плівок срібла товщиною від 50 до 400 нм. та наноструктурованої сріблом поверхні NaCl методом осаду [1]. В роботі представлені результати дослідження поверхонь зразків з товщиною напиленого сріблом шару 300 нм (коефіцієнт пропускання 75%). Тиск залишкових газів в камері взаємодії при запису спектру не перевищував 10^{-9} Тор. Енергія пучка електронів в усіх етапах досліджень становила 600 еВ. Діаметр поперечного перерізу пучка електронів складав 5 мм. Спостереження здійснювалось вздовж нормалі до поверхні мішені ($\theta \approx 0^\circ$), а бомбардування проводили під кутом 15° від нормалі до поверхні. Для всіх зразків дослідження здійснювалися в оптичному інтервалі від 200 до 800 нм.

На рис.1. та рис.2. приведені спектрограми ЕФЕ «чистих» поверхонь монокристалів NaCl та KCl, напорошених сріблом поверхонь кристалів NaCl та KCl. Також на рис.1. приведений спектр ЕФЕ наноструктурованої сріблом поверхні NaCl методом осаду.

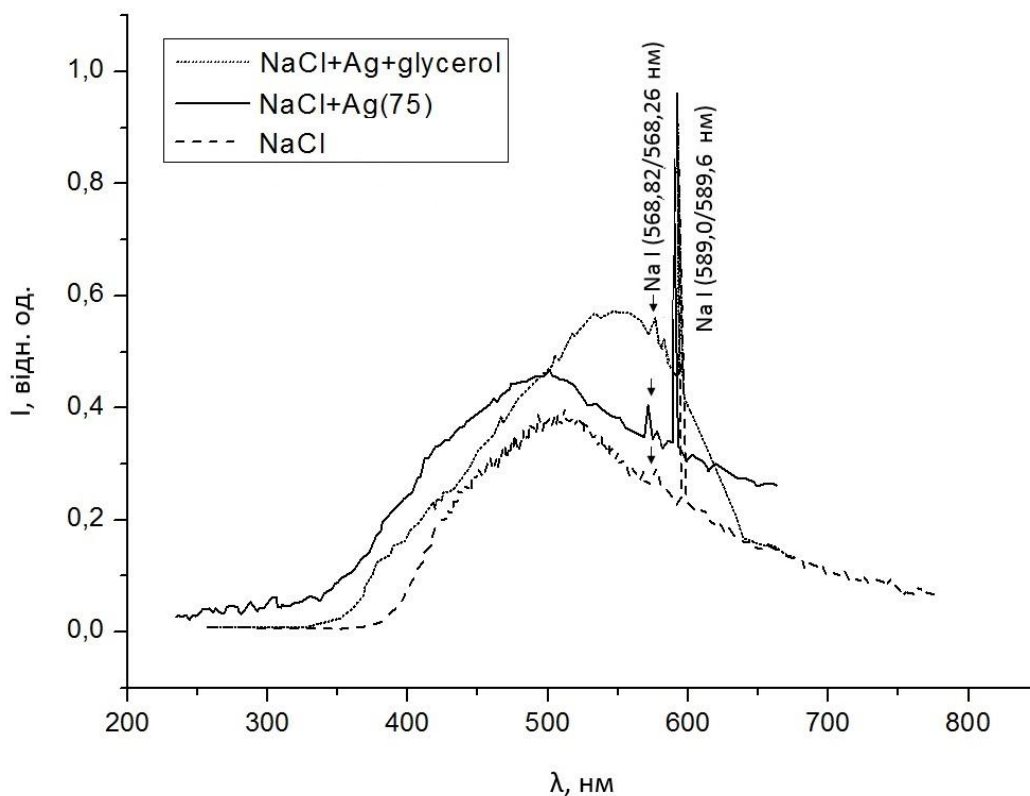


Рис. 1. Спектри ЕФЕ поверхонь монокристалу NaCl ("чистої" та наноструктурованої Ag методами осаду та напиленням)

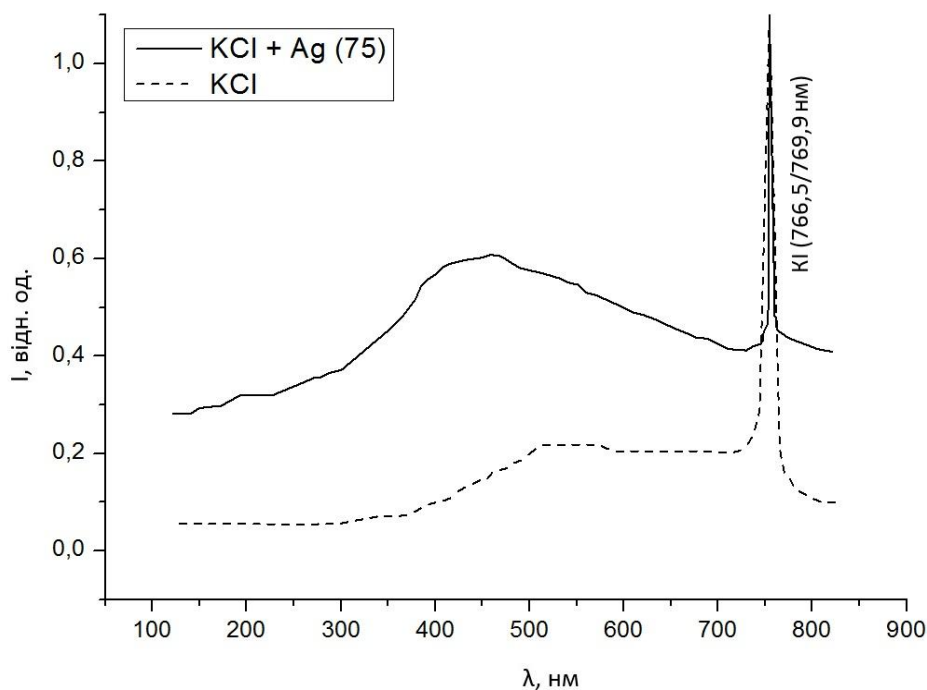


Рис. 2. Спектри ЕФЕ поверхонь монокристалу КСІ ("чистої" та наноструктурованої Аg методом наплення)

У спектрах ЕФЕ для обох досліджуваних зразків хлоридів присутні компоненти як характеристичного так і неперервного випромінювання.

Характеристичне випромінювання атомів (Na, K) є результатом стимульованої електронами десорбції з поверхні кристалів (NaCl, KCl) атомів луку у збудженому стані. Десорбованих атомів галогену у збудженому стані не виявлено, через певно низьку ефективність їх збудження, хоча вони емітуються не менш інтенсивно, ніж атоми луку. Неперервне випромінювання в спектрах ЕФЕ поверхні NaCl+Ag+гліцерин, що спостерігається в області довжин хвиль $\lambda=350-650$ нм з максимумом при $\lambda=550$ нм, за своєю інтенсивністю в максимумі вдвічі більше інтенсивності випромінювання поверхні «чистого» зразка NaCl з діапазоном довжин хвиль $\lambda=380-650$ нм і максимумом випромінювання на $\lambda=520$ нм. Виявлене зростання інтенсивності неперервного випромінювання (рекомбінаційне світіння, яке виникає внаслідок збудження електрон - діркових пар електронної підсистеми NaCl та розсіянням електронів на фононах) пояснюється внеском в спектр ЕФЕ світіння на частоті поверхневих плазмонів срібла. Подібна закономірність в спектрах ЕФЕ спостерігається при дослідженні поверхонь кристалу KCl+Ag та поверхні «чистого» зразка KCl.

1. І.С.Митропольський, В.В. Кузьма, О.М.Конопльов, Фотолюмінесценція хлориду натрію з нановключеннями срібла // Матеріали науково-технічної конференції фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ: 2017, с. 86;
2. А. Бобровник, В. Кузьма, О. Конопльов, В. Мастюгін, Г. Подгорецька, В. Дробнич, Новий механізм збудження поверхневих плазмонів у разі іонного опромінення поверхні металу // Вісник Львівського університету, Серія фізична. 2008. Вип.42. С.266-271

Електронні та адсорбційні властивості кластерів ZnO легованих атомами благородних металів

Коваленко М.¹, Бовгира О.¹, Дзіковський В.¹, Бовгира Р.²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
фізичний факультет

e-mail: mariya.kovalenko@lnu.edu.ua

²Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача
НАН України

Оксиди металів, серед яких MgO, BeO, WO₃, SnO₂, ZnO і TiO₂, охоплюють широкий спектр застосувань, таких як зондування повітря для виявлення токсичних і вибухонебезпечних газів, зондування автомобільних вихлопних газів, а також як сенсори для детектування численних легкозаймистих газів. Низька чутливість об'ємних матеріалів була подолана шляхом розробки наноструктур з високим співвідношенням поверхні до об'єму, і показано, що більшість сенсорів на основі наноструктурованих матеріалів володіють високою чутливістю, швидким часом реакції та можливістю безперервного використання.

Наноструктуровані матеріали на основі оксиду цинку (ZnO) широко вивчається в якості напівпровідникових газових сенсорів в основному завдяки своїй не токсичності, широкому поширенню в природі та морфологічній різноманітності. Легування є важливим і ефективним методом покращення сенсорних властивостей напівпровідникових оксидів металів. Легуючі атоми змінюють газосенсорні властивості, змінюючи зонно-енергетичну структуру і морфологію, створюючи більше центрів для взаємодії газу на метал-оксидній напівпровідниковій поверхні. Останнім часом з'являється багато публікацій щодо створення газових сенсорів на основі тонких плівок або наноструктур ZnO, використовуючи різні методи синтезу, імпульсного лазерного напилення, хімічного осадження з газової фази, молекулярно-променевої епітаксії тощо.

У даній роботі ми представляємо першопринципні дослідження структури взаємодії молекул водню та оксидів вуглецю з нанокластерами ZnO легованими атомами благородних металів, зокрема золота (Au) і платини (Pt).

Вивчення процесів модифікації поверхні нанокластерів ZnO атомами Au, Pt зумовлено можливістю підвищення їхньої газочутливості та селективності, зокрема, до водню. Детектування водню особливо цінне, оскільки H₂ є основним газом, що виділяється при піролізі матеріалів на початковій стадії їхнього горіння, що може бути ефективно використано для раннього виявлення пожежі. Селективність детектування водню тут проявляється в основному за рахунок окиснення на платинових кластерах інших газів – відновлювачів, зокрема, чадного газу (CO).

Першопринципні розрахунки проведені в межах теорії функціоналу густини. Повна електронна енергія досліджуваних систем обчислювалась самоузгоджено методом псевдопотенціалу; для іонних потенціалів використано ультрам'які псевдо-потенціали Вандербільта; для опису обмінно-кореляційного

потенціалу використано узагальнену градієнтну апроксимацію із поправками Хабарда (GGA+U). В якості модельного об'єкта обрано кластер $(\text{ZnO})_{12}$, який є стабільним кластером і був успішно синтезований експериментально. Спочатку проведено релаксацію структури нанокластера (знаходження рівноважних координат іонів, за яких повна електронна енергія системи є мінімальною), після чого на його поверхню додавали атоми домішок. Розглянуто декілька різних позицій розміщення домішки в структурі нанокластера. Геометричні параметри таких систем оптимізувались, після чого на поверхні нанокластерів ZnO розміщали молекули адсорбатів та повторно оптимізували систему нанокластер-адсорбат.

Результати розрахунків зонно-енергетичної структури та розподілів густини станів показують, що легування нанокластерів ZnO приводить до покращення провідних властивостей у порівнянні з нелегованими нанокластерами. При адсорбції атома Pt на поверхні нанокластерів ZnO відбувається перенесення заряду від Pt до ZnO, домішковий атом стає катіоном, який може приєднувати молекули газів завдяки механізму поляризації заряду, тобто адсорбційна здатність такої системи значно зростає. Встановлено, що адсорбція H_2 на нанокластерах ZnO, легуваних Pt або Au, відрізняється від адсорбції на бездефектних нанокластерах ZnO. На одному атомі домішки може адсорбуватися не більше двох молекул водню. Одна молекула водню зазнає хемосорбції на атомі Pt без подолання будь-якого енергетичного бар'єру, тоді як дві молекули H_2 також можуть хімічно адсорбуватися на атомі Pt, проте долаючи невеликий енергетичний бар'єр.

У випадку адсорбції чадного газу (CO) на нелегованих нанокластерах ZnO, результати розрахунків показують, адсорбція цього газу є дуже слабкою. Проте, легуючи нанокластери благородними металами, адсорбційна здатність помітно зростає. Встановлено, що серед легуючих атомів Pt показує найкращу енергію адсорбції до цього газу. У випадку адсорбції молекул CO утворення хімічного зв'язку Pt–C є більш енергетично вигідним, ніж Pt–O. Молекула CO віддає одиночну пару електронів C-атома у відповідну незайняту d-орбіталь іона домішкового металу. Також результати розрахунків показують, що леговані нанокластери ZnO є чутливими до кількості адсорбатів і на одному атомі Pt може адсорбуватись більше ніж одна молекула CO.

Отримані нами результати добре узгоджуються з експериментальними дослідженнями спектрів фотолюмінесцентного свічення нанопорошкового ZnO, лазерномодифікованого та поверхнево легуваного домішками Au і Pt [1], а також сприяють розумінню механізмів поліпшення чутливості газових сенсорів, що спостерігалися в експериментальних роботах.

1. Bobitski Ya.V., Bovhyra R.V., Popovych D.I., Savka S.S., Serebnytski A.S., Shevchuk V.N., Venhryn Yu.I. Journal of Nano- Electronic Physics, 9, 05008 (2017).

Нові склокерамічні оксидні матеріали для функціональних покриттів плівкових нагрівних елементів

Ковбасюк Т.М., Лемішка І.А., Гридова Г.А., Климків О.І.

Національний університет «Львівська політехніка», вул. С.Бандери, 12, м. Львів, 79013

Вимоги до захисних функціональних діелектричних покриттів плівкових нагрівних елементів залежать від умов їх експлуатації. Це стосується діелектричних поверхневих шарів, виготовлених за технологією товстих плівок, які тривалий час працюють за температур 200...300 °С. Ці покриття не повинні відшаровуватися від підкладки під час циклічного нагрівання. Такі покриття повинні володіти підвищеною стійкістю до впливу навколишнього середовища, а структурно-геометричні характеристики топографії поверхні повинні забезпечувати якісне нанесення наступного резистивного шару. Отже, відповідний поверхневий шар слід вибирати в залежності від стану поверхні та властивостей матеріалу підкладки [1].

Найважливішими властивостями, які визначають якість діелектричного покриття, є високий рівень електрофізичних, мікромеханічних характеристик та адгезія до підкладки. Існує багато традиційних методів визначення мікротвердості, модуля Юнга та інших характеристик міцності покриттів [2,3]. Однак класичні методи визначення адгезійної міцності для керамічних покриттів, синтезованих методом товстих плівок, є малоефективними. Зважаючи на це, для прогнозування адгезійної міцності покриттів можна використовувати непрямі методи дослідження, що визначають поверхневу вільну енергію підкладок, на яких синтезують покриття. Ця методика дозволяє опосередковано визначити міцність зчеплення в системі "покриття–підкладка" [4].

Експериментально встановлено, що ефективними матеріалами для створення теплостійких електроізоляційних покриттів є склокерамічні матеріали на основі оксидних систем $PbO-ZnO-B_2O_3$ та $BaO-ZnO-SiO_2$, додатково легованих іншими оксидами. Для забезпечення відповідного рівня властивостей такі покриття піддають складній двохступеневій термічній обробці, яка полягає у відпалі за температур склоутворення t_1 та кристалізації t_2 (Рис. 1). Такі матеріали в результаті складної двохступеневої термічної обробки отримують кристалічно-аморфну структуру, яка забезпечуватиме потрібний рівень властивостей.

В результаті досліджень синтезовано функціональні покриття на основі склокерамічних систем $PbO-ZnO-B_2O_3$ та $BaO-ZnO-SiO_2$ на сталевих підкладках AISI 430 (аналог 12X18) з різними параметрами шорсткості поверхні та мікротопографії. Такі покриття можуть бути використані як діелектричні шари, які стануть основою для нанесення резистивних покриттів для плівкових нагрівних елементів (FHE). Отримано розрахунок значень поверхневої вільної енергії синтезованих покриттів та підкладок. Визначено характер впливу мікротопографії поверхні та параметри вільної енергії на

адгезію та мікромеханічні властивості синтезованих покриттів. Встановлено вплив мікроструктури та мікротопографії поверхні на електрофізичні властивості покриттів в діапазоні температур 20... 500 °С.

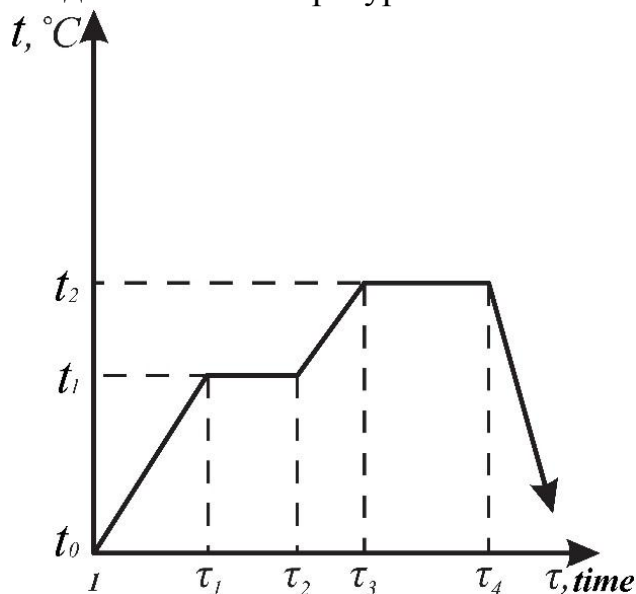


Рисунок 1 – Схема термічної обробки чклокерамічних покриттів

Наступним завданням досліджень є створення ефективного резистивного матеріалу на основі вищезгаданих склокерамічних систем. Це досягається впровадженням в їх структуру легкоплавких дисперсних боридів металів. Наприклад, додавання 20...30 мас. % бориду нікелю в структуру склокерамічного матеріалу BaO-ZnO-SiO_2 дозволяє отримати резистивний матеріал з високим діапазоном питомих опорів. Отримана система функціональних покриттів володіє високою надійністю та екологічністю. Результати проведених досліджень впроваджені у виробництво плівкових нагрівних елементів на підприємстві ТЗОВ «ПКВП «КРЕДУВ» (Львів).

1. Дурягіна З.А., Ковбасюк Т.М., Беспалов С.А. Аналіза конкурентоспроможних метод підвищення експлуатаційних властивостей функціональних шарів плоских нагрівальних елементів // Успехи фізики металлов. – 2016. – т.17. – № 1. – С.29–51.
2. Duryahina Z.A., Kovbasyuk T.M., Bepalov S.A., Pidkova V.Ya. Micromechanical and Electrophysical Properties of Al_2O_3 Nanostructured Dielectric Coatings on Plane Heating Elements // Materials Science. – 2016. – Vol. 52. – No. 1. – P.50–55.
3. Duriagina Z, Kovbasyuk T., Zagula-Yavorska M., Bepalov S., Drajewicz M., Dychtoń, K., Kindrachuk M. Comparative estimation of the structure and electrical properties of functional layers based on $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ glass ceramic sealant // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2016. – № 9/10. – P.580–584.
4. Duriagina Z., Kovbasyuk T., Bialopiotrowicz T., Bepalov S. Energy state and micromechanical properties of $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ glass-ceramic functional coatings on AISI420 stainless steel substrate // Functional Materials. – 2017. – Vol. 24. – № 2. – P.1–6.

Магнітні властивості феромагнітних кластерів розташованих в тонкому циліндрі

Кривчіков О.

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

Досліджується система феромагнітних кластерів розташованих в тонкому циліндрі. Взаємодія між кластерами магнітодіпольна. У разі достатньої просторової анізотропії така система може бути описана одновимірною моделлю Ізінга за наявності ефективного локального поля. Випадковість розташування кластерів обумовлює випадковий обмін між спінами. Ефективне поле у такій моделі відображає неоднорідність границі розділу між кластерами і їх оточенням. У достатньо малих полях основний стан такої моделі являє собою безліч доменів різної довжини. За наявності випадкового ефективного поля спостерігається лінійна залежність намагніченості від зовнішнього поля в області малих полів, на відміну від одновимірної моделі Ізінга у постійному полі. Середнє від випадкового ефективного поля визначає величину обмінного зсуву кривої намагніченості, а дисперсія випадкового ефективного поля впливає на її нахил. Результати, отримані в рамках даної моделі дозволяють якісно оцінювати властивості границі між підсистемами виходячі з експериментальних даних

Дослідження впливу умов іммобілізації олігонуклеотидів на сенсорній поверхні спектрометра поверхневого плазмонного резонансу на формування відгуку ДНК-сенсора

Кучеров А.І.^{1,2}, Рачков О.Е.¹

¹*Інститут молекулярної біології і генетики НАН України,
Київ 03143, вул. академіка Заболотного, 150*

²*Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського", Київ 03056, пр. Перемоги, 37*

Розвиток молекулярної біології та її методів привели до отримання, узагальнення і систематизації інформації про структуру генома багатьох живих організмів. Це відкрило широкі можливості для діагностики спадкових та інфекційних захворювань, контролю якості продуктів харчування, екологічного моніторингу та інших застосувань [1-3]. Одним з сучасних методів аналізу послідовностей нуклеїнових кислот є використання біосенсорів, а саме, гібридизаційних ДНК-сенсорів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Гібридизаційні ДНК-сенсори базуються на процесі гібридизації одноланцюгових олігонуклеотидів певної послідовності, іммобілізованих на сенсорній поверхні (зондів), з комплементарними послідовностями нуклеїнових кислот досліджуваного зразка. Спектрометрія ППР дозволяє детектувати нативні біомакромолекули в режимі реального часу і без застосування молекулярних міток [4]. Біосенсор ППР реєструє зміни діелектричних властивостей тонкого шару середовища, що прилягає до робочої поверхні сенсорного чипа, на якому іммобілізовано одноланцюгові олігонуклеотиди.

Від ефективності іммобілізації одноланцюгових олігонуклеотидів, тобто від формування нанорозмірного квазі-моношару олігонуклеотидів на сенсорній поверхні, в значній мірі залежить вся подальша робота гібридизаційного ДНК-сенсора. Процес іммобілізації має привести до надійної фіксації олігонуклеотидів на робочій поверхні та забезпечити доступність змістовної послідовності зонду для її взаємодії з комплементарними фрагментами нуклеїнових кислот досліджуваних зразків.

Іммобілізацію олігонуклеотидів на сенсорній поверхні можна здійснювати багатьма методами, наприклад, досить простим (але не дуже ефективним) методом фізичної сорбції та більш складними методами:

а) формування комплексу між попередньо іммобілізованим на поверхні авідином (стрептавідином або екстравідином) та модифікованим біотином олігонуклеотидом-зондом [5];

б) непряме ковалентне приєднання олігонуклеотиду-зонду до поверхні золота через попереднє формування моношару різноманітних сірковмісних молекул (наприклад, тіолів, сульфідів, дисульфідів) з відповідними функціональними групами [6];

в) пряме самозбирання модифікованих тіолом олігонуклеотидів-зондів на поверхні золота [7].

Для іммобілізації тіольованих олігонуклеотидів на поверхні золота часто використовують умови, запропоновані Herne і Tarlov [7], а саме в розчині 1,0 М KH_2PO_4 (рН 3,8). Вважається, що при низькій величині рН та високій іонній силі електростатичне відштовхування негативно заряджених ланцюгів ДНК мінімізується, що створює сприятливі умови для високої щільності іммобілізації тіольованих олігонуклеотидів на поверхні золота. З іншого боку, занадто висока щільність іммобілізованих олігонуклеотидів може спричинити зниження швидкості та ефективності наступного процесу гібридизації з (також негативно зарядженими) комплементарними фрагментами нуклеїнових кислот досліджуваних зразків. Крім того, висока іонна сила сприяє посиленню таких процесів за участю молекул олігонуклеотидів-зондів, як фолдинг (формування внутрішньо-молекулярних зв'язків) та селф-гібридизація двох однакових молекул (формування міжмолекулярних зв'язків). Ці процеси можуть негативно впливати на ефективність як формування квазі-моношару олігонуклеотидів-зондів на сенсорній поверхні, так і наступного процесу гібридизації.

Тому завданням даної роботи було дослідити вплив зменшення іонної сили та рН середовища іммобілізації на процес формування квазі-моношару олігонуклеотидів-зондів на сенсорній поверхні та на подальше функціонування гібридизаційного ДНК-сенсора ППР.

1. Chandler C.H., Chari S., Dworkin I. Does your gene need a background check? How genetic background impacts the analysis of mutations, genes, and evolution // Trends in Genetics. – 2013. – Vol. 29, № 6. – P. 358–366.
2. Feurstein S., Drazer M.W., Godley L.A. Genetic predisposition to leukemia and other hematologic malignancies // Seminars in Oncology. – 2016. – Vol. 43, № 5. – P. 598–608
3. Stasiewicz M.J., den Bakker H. C., Wiedmann M. Genomics tools in microbial food safety // Current Opinion in Food Science. – 2015. – Vol. 4. – P. 105–110
4. Homola J. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species // Chemical reviews. – 2008. – Vol. 108, № 2. – P. 462–493.
5. Mannelli I., Lecerf L., Guerrouache M. et al., DNA immobilisation procedures for surface plasmon resonance imaging (SPRI) based microarray systems // Biosens. Bioelectron.— 2007.— V.22, № 6.— P. 803-809.
6. Lucarelli F., Marrazza G., Turner A.P.F., et al., Carbon and gold electrode as electrochemical transducers for DNA hybridisation sensors // Biosens. Bioelectron.— 2004.— V.19, № 6.— P. 515-530.
7. Herne T.M. and Tarlov M.J., Characterization of DNA Probes Immobilized on Gold Surfaces // J. Am. Chem. Soc.— 1997.—V.119, № 38.— P. 8916-8920.

Визначення пружних і пружньооптичних констант та коефіцієнтів екстинкції стекол систем As-Sb-S(Se) методом мандельштам-бріллюєнівського розсіювання світла

Кунак С.

*Ужгородський національний університет, Україна,
88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46*

Відомо [1], що в спектрі релеевського і мандельштам–бріллюєнівського світла (РМБР) аморфних речовин, збудженому монохроматичним світлом з частотою ν , крім незміщеної частоти по частоті (релеевської РР) компоненти, інтенсивність якої I_p визначається розсіюванням світла на ізобаричних флуктуаціях густини, спостерігаються розміщені симетрично відносно ν компонент Мандельштама–Бріллюєна, інтенсивність яких I_{MB} обумовлена розсіюванням світла на адіабатичних флуктуаціях густини, що розповсюджуються з швидкістю гіперзвукової поздовжньої (ν_L) і поперечної (ν_T) хвиль. Компоненти МБ зсунуті від незміщеної компоненти на

$$\frac{\Delta \nu_L}{\nu} = 2n \frac{\nu_L}{c} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (1.1)$$

$$\frac{\Delta \nu_T}{\nu} = 2n \frac{\nu_T}{c} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (1.2)$$

де n –показник заломлення середовища, c –швидкість світла, θ –кут розсіювання.

Основними параметрами, які визначаються по спектрах РМБР є величини зсувів $\Delta \nu_L$ і $\Delta \nu_T$ та відношення інтенсивностей релеевської і мандельштам–бріллюєнівських компонент спектру (відношення Ландау–Плачека $R_{Л-П} = I_p/2I_{MB}$). За допомогою (1.1) і (1.2) можна визначити високочастотні значення швидкостей поперечного і поздовжнього звуку, що представляє інтерес при дослідженні дисперсії звуку в стеклах, а також високочастотні значення поздовжнього модуля c_{11} і модуля зсуву c_{44} відповідно:

$$c_{11} = \rho \nu_L^2, \quad (2.1)$$

$$c_{44} = \rho \nu_T^2, \quad (2.2)$$

які дають можливість визначити модуль всестороннього стиску K , стисливість $\beta = K^{-1}$, модуль Юнга E і коефіцієнт Пуассона μ [2]:

$$E = 2c_{44}(1 + \mu), \quad (3)$$

$$\mu = \frac{c_{11} - 2c_{44}}{2(c_{11} - c_{44})}, \quad (4)$$

$$K = c_{11} - \frac{4}{3}c_{44}, \quad (5)$$

Якщо інтенсивності компонент МБР I_{MB} і компонент розсіювання на поперечній гіперзвуковій хвилі I_T виразити через пружньооптичні коефіцієнти Покельса p_{12} і p_{44} , відкривається можливість використовувати дані для еталону (в якості якого звичайно найчастіше вибирають кварцове скло), визначити з

спектрів РМБР величини p_{12} і p_{44} . Значення p_{11} може бути одержано з умови Коші для (p_{ik}) ізотропного твердого тіла

$$p_{11} - p_{12} - 2p_{44} = 0. \quad (6)$$

Таким чином, відстані між компонентами та інтенсивностями дублетів в спектрі РМБР містять повну інформацію про пружні і пружньооптичні постійні стекло, а відношення Ландау–Плачека дає можливість оцінки коефіцієнту оптичних втрат на РР α_s за допомогою співвідношення [2]:

$$\alpha_s = (R_{Л-П} + 1) \cdot 8\pi^3 kT / 3\lambda^4 (n^4 \cdot p_{12})^2 c^{-1}, \quad \text{см}^{-1}, \quad (7)$$

або

$$\alpha'_s = 0.434 \cdot 10^6 \alpha_s, \quad \text{дБ/км}. \quad (8)$$

Значення швидкості поздовжніх і поперечних гіперзвукових хвиль в склі можна визначити з (1), знаючи частотні зсуви Δv_L і Δv_T поздовжніх і поперечних компонент спектра МБР. Вимірюючи відношення інтенсивностей МБР $R = I_{\text{МБ}} / I_{\text{МБ}}^0$ досліджуваного взірців і деякого еталонного з відомою пружньооптичною постійною $(p_{12})_0$ можна визначити адіабатичні значення пружньооптичних постійних $(p_{12})_{ad}$ та порівняти їх з ізотермічними. По відношенню цих інтенсивностей можна визначити структурно-чутливі параметри (співвідношення Ландау–Плачека, швидкість гіперзвукових хвиль, адіабатичну пружньооптичну постійну $(p_{12})_{ad}$, високочастотний поздовжній пружній модуль M_∞ і втрати на розсіювання ($\alpha_p, \alpha_{\text{МБ}}$),

Експериментально одержавши відношення $\eta = I_p / I_{\text{МБ}}$ можна знайти коефіцієнт екстинкції для релеєвської компоненти розсіювання в стеклах $\alpha_p = \eta \cdot \alpha_{\text{МБ}}$ (в см^{-1}). Експериментальні для стекло системи $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ наведені в таблиці.

Таблиця

Показник заломлення n , частота гіперзвуку ν , адіабатична постійна $(p_{12})_{ad}$, коефіцієнт екстинкції $\alpha_{\text{МБ}}$ та миттєвий поздовжній пружній модуль M_∞ сплавів системи $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$

Склад	$n(6328 \text{ \AA})$	ν , ГГц	$(p_{12})_{ad}$	$\alpha_{\text{МБ}}, 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	$M_\infty \cdot 10^{-10}, \text{Дж/м}^3$
0	2,6107	14,6	0,22	11,11	2,43
3	2,622	14,6	0,19	8,52	2,34
15	2,646	15,3	0,17	6,92	2,51
20	2,654	15,6	0,19	8,16	2,53
25	2,660	15,8	0,23	11,88	2,45
30	2,671	16,1	0,36	28,93	2,55

1. Фабелинский М.Л. Молекулярное рассеяние света. – Москва. – Наука, 1965. – 362 с.
2. Ритус А.И. Исследование мандельштам–бриллюэновского рассеивания света в кристаллах и стеклах. – Метод МБР в квантовой электронике и лазерное разрушение. (Труды ФИАН; Т. 137): (Сборник статей). – Москва. – Наука, 1982. – 192 с.

Thermal diffusivity and phase transitions in $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_6$ crystals

Liubachko V.^{1,2}, A Oleaga.¹, Salazar A.¹, Vysochanskii Yu.²

¹*Departamento de Física Aplicada I, Escuela de Ingeniería de Bilbao, UPV/EHU, Plaza Ing. Torres Quevedo 1, 48013 Bilbao, Spain*

²*Institute for Solid State Physics and Chemistry, Uzhgorod University, 88000 Uzhgorod, Ukraine. e-mail: correctus@live.com*

Single crystals of $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_6$ have been grown with the aim of studying the influence of Pb on the ferroelectric phase transitions. The thermal diffusivity D measurements were carried out with a high resolution ac photopyroelectric calorimeter technique in the back detection configuration with LiTaO_3 as a sensor [1]. Fig.1 shows the thermal diffusivity curves in the vicinity of the phase transition.

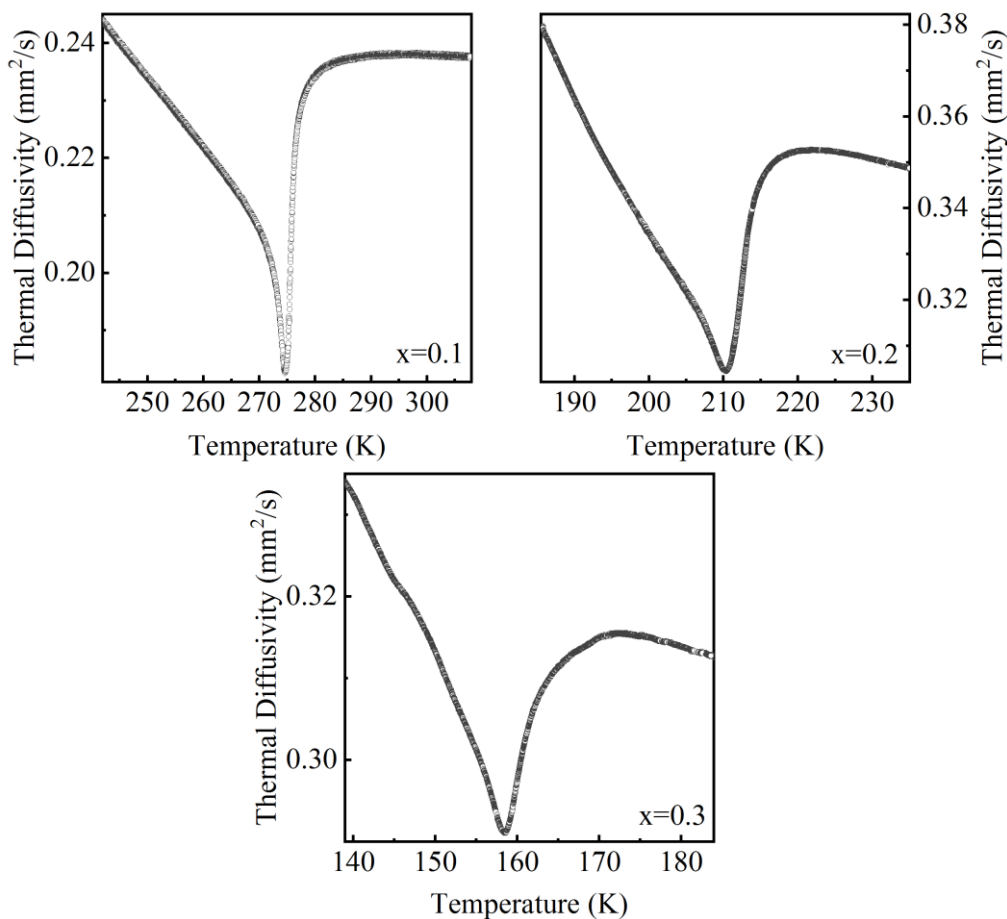


Fig.1. Phase transitions for $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ with $x = 0.1, 0.2, 0.3$.

The measurements have been performed in cooling/heating modes with different temperature rates (50 – 10 mK/min) in order to check the character of the phase transition. For the case of $x = 0.1$ the shape of curve does not alter in heating or cooling runs which could be the evidence of a continuous second order phase transition while for the samples with the concentration $x = 0.2$ and 0.3 the hysteresis

($\Delta T = 0.8$ K for $x = 0.2$, $\Delta T = 0.3$ K for $x = 0.3$) was present as well as different shape of curves in heating/cooling mode.

The low thermal diffusivity of these crystals confirms the fact that these ferroelectrics are poor thermal conductor materials, where heat is mainly transported by phonons. Well seen that increasing the Pb concentration leads to a decrease transition temperature. This can be explained as follows: when substituting tin by lead, strongly stereoactive Sn^{2+} cations is diluted by weakly stereoactive Pb^{2+} cations, which also have a bigger ionic radius. In addition to the dilution effect, the ionicity of the Sn – S chemical bonds increases [2-3] and the stereoactivity of the remaining Sn^{2+} cations decreases. The combined influence of the intercell interaction strengthening and the decrease of the stereoactivity of the two cation sublattices determines the decrease of the second order ferroelectric transition temperature down.

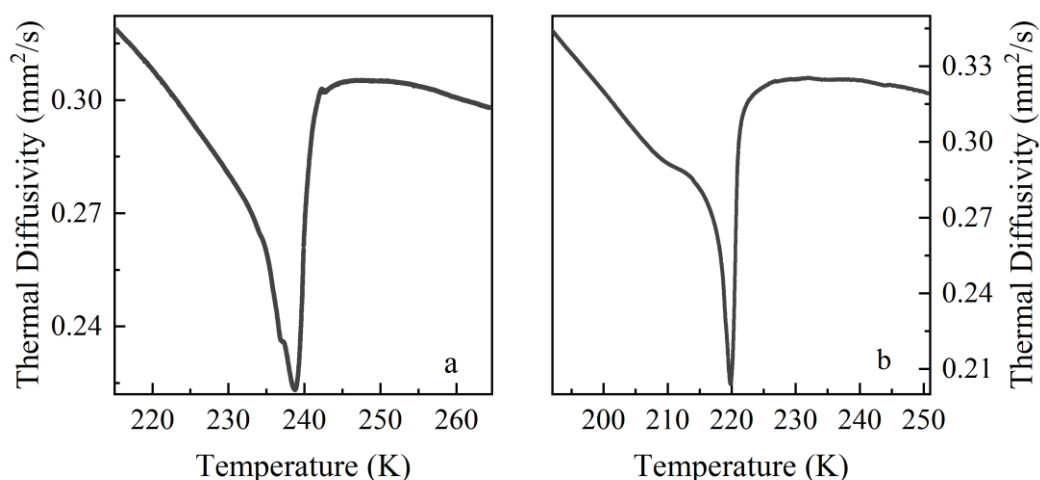


Fig.2. Thermal diffusivity for $(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_6$ with $y = 0.4$ (a) and 0.3 (b).

Concerning the samples $(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_6$ with Se concentration higher than the one corresponding to the Lifshitz point, figure 2 shows the thermal diffusivity curves for $y = 0.4, 0.5$. The measurements have been performed in cooling/heating modes with different temperature rates (50 – 10 mK/min) in order to check the character of the phase transition. In these compounds the separation of the paraelectric-incommensurate and the incommensurate-ferroelectric transitions takes place.

1. A. Oleaga, A. Salazar, M. Massot, Yu. Vysochanskii, *Thermochimica Acta* 459 73 (2007).
1. D. Baltrunas, R. Mikaitis, V. Slivka, Yu. Vysochanskii, *Phys Status Solidi A* 119 71 (1990).
2. Yu. Vysochanskii, D. Baltrunas, A.A. Grabar, K. Mazeika, K. Fedyo, A. Sudavicius, *Phys Status Solidi B* 246 1110 (2009).

Dielectric and electric properties of 6CB liquid crystal with $\text{Me}_7\text{GeS}_5\text{I}$ (Me=Ag, Cu) nanoparticles

Luchynets M.M.¹, Poberezhets S.I.², Pogodin A.I.¹, Studenyak I.P.¹, Kovalchuk O.V.²

¹*Uzhhorod National University, 88000 Uzhhorod, Pidhirna St. 46*

²*Institute of Physics, National Academy of Sciences, 03028 Kyiv, Prospect Nauky 46
luchynetsm@gmail.com*

$\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ crystals belong to the family of compounds with argyrodite structure [1]. It should be noted that among the well-known argyrodites there many compounds with high ionic conductivity, with different types of phase transitions, with ferroelastic properties and order-disorder processes as well as the capability to cation and anion mutual substitution [2].

In order to expand the limits of the practical application of the liquid crystals (LC), it is necessary to be able to predictably change their properties. One of the methods of expanding the functional properties of the LC is the introduction of various types of nanoparticles [3, 4]. As we showed in Ref. [5], significant changes in the properties of the LC, in particular, those electric and dielectric properties, are observed when nanoparticles of superionic conductors are introduced.

Thus, the aim of this research was to study the dielectric properties and electric conductivity of a planar-oriented nematic 6CB LC with $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ superionic nanoparticles and a comparison with the same results for this LC with $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ superionic nanoparticles.

The synthesis of $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ compound was performed from Ag, Ge, S, and AgI. $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ powders were milled with a planetary ball-mill. The maximum milling time of the powder was 30 min. 6CB LC without/with $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ nanoparticles were studied in a sandwich-type cell with transparent ITO electrodes. The electrodes were coated with an appropriately processed polymer layer to provide the planar orientation of the LC molecules. The concentration of nanoparticles of a near-spherical shape with the average size of 220 nm in the liquid crystal was 0.1, 0.5, 1 wt. %. The cell thickness was 20 μm . The LC cell was filled using the capillary method at a temperature by 5–10 K above the nematic-to-isotropic phase transition temperature. The dielectric properties of the obtained sandwich cells were investigated at 293 K within the frequency range from 6 Hz to 10^6 Hz by using the oscilloscopic method.

The frequency studies of the real part of the complex dielectric permittivity ϵ' have shown that the $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ nanoparticles more significantly affect the value of ϵ' than $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ nanoparticles. Moreover, this effect is significantly dependent on the frequency range. Therefore, for the analysis of such a result, it is logical to divide the entire spectral dependence ϵ' into three sections. In section A ($f < 10^3$ Hz), a sharp increase in the value of ϵ' with a decrease in frequency is observed. In Ref. [6] we have shown that this is due to the fact that in order to ensure the charge transfer in near-electrode area and the dispersion of ϵ' in the section A of the dielectric spectrum can be described by the Debye equation. This dispersion is caused by the rotation of

the dipoles of the LC molecules at angles corresponding to the fluctuations of the order parameter. For $10^3 < f < 10^5$ Hz frequencies (section *B*) the ϵ' value does not depend on the frequency. This corresponds to the condition where the electric field strength in the thickness of the sample will be the same. In this case, the ϵ' value will correspond to the dielectric permittivity of the sample volume. On the dielectric spectrum at $f > 10^5$ Hz (section *C*), a decrease in the ϵ' value is observed with increasing frequency. From the theory of relaxation processes, it is known that the dispersion at the section *C* is characteristic of all liquids and is caused by the fact that during the change in voltage within $\frac{1}{4}$ period (during the rise or decrease of the voltage of the measuring signal), the dipoles of the molecules do not have time to return to a certain angle [6].

Figure presents the concentration dependencies of the conductivity for 6CB LC with $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ nanoparticles. It is shown that the difference in the concentration dependencies of the conductivity is explained by the various effects of $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ and $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ nanoparticles on the conductivity of 6CB LC. For the $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ nanoparticles, there is almost linear dependence of the conductivity of 6CB LC on their concentration. At the same concentrations $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ nanoparticles significantly change the conductivity of 6CB LC. Moreover, the dependence of the LC conductivity on the concentration of $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ nanoparticles is nonlinear. It should be noted that the greatest changes in the LC conductivity are observed for the largest (0.1 wt.%) concentration of nanoparticles.

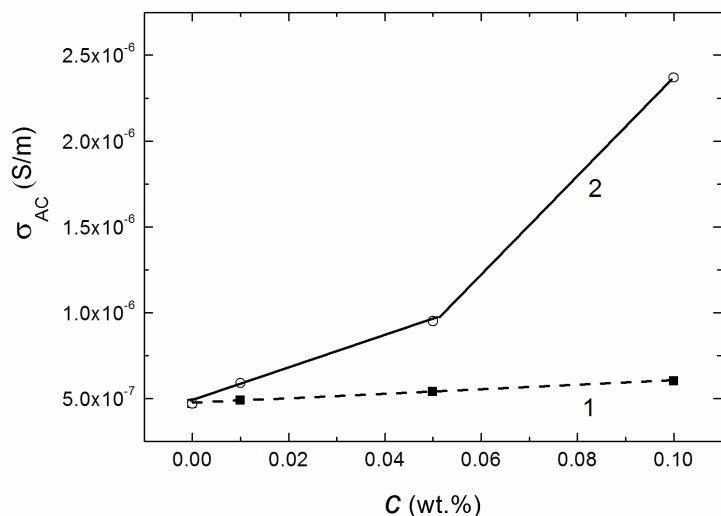


Fig. Concentrational dependencies of electric conductivity at 293 K for planarly oriented nematic 6CB LC with different type of superionic nanoparticles: $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ (1) and $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ (2).

1. T. Nilges, A. Pfitzner, Z. Kristallogr. 220 (2005) 281-294.
2. M. Kranjcec, I.P. Studenyak, M.V. Kurik, J. Phys. Chem. Sol. 67 (2006) 807-817.
3. S.N. Paul, R. Dhar, R. Verma et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 545 (2011) 105-111.
4. N. Podoliak, O. Buchnev, M. Herrington et al., RSC Adv. 4 (2014) 46068-46074.
5. O.V. Kovalchuk, M.M. Luchynets, I.P. Studenyak et al., SPQEO 21 (2018) 407-411.
6. O. Yaroshchuk, A. Kovalchuk, R. Kravchuk, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 438 (2005) 195-204.

Вплив концентрації водню на електричні властивості керамічних паливних комірок

Лисуненко Н.О.¹, Мокійчук В.М.²

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

В даний час у зв'язку з швидкими витратами енергетичних запасів набуває актуальності питання дослідження і використання нового виду альтернативних джерел енергії – керамічних паливних комірок (КПК). Не менш важливим є екологічний аспект питання. Адже в основному для забезпечення енергетичних потреб людства погіршується екологічна ситуація та відбуваються зміни клімату. Тому набуває актуальності розробка, дослідження і впровадження екологічно чистіших джерел енергії.

КПК являє собою пристрій, який перетворює хімічну енергію палива в електричну і теплову, не чинячи шкідливого впливу на навколишнє середовище. Використовуючи вольт-амперну характеристику розраховують основні електричні показники для оцінки ефективності роботи КПК, до яких відносяться: напруга розімкнутого кола, питома потужність при напруженні 0,7 В, максимальне значення питомого напруження, загальний питомий опір всієї КПК.

На показники ефективної роботи КПК, окрім застосованих для її виготовлення матеріалів та структури її складових, суттєво впливають умови тестування, такі як: робоча температура, концентрація H_2 в модельному паливі $Ar-H_2$ та потік кисню.

Дослідження енергетичних властивостей КПК проводили з використанням модельного палива H_2-Ar з різною концентрацією водню (5-100-об. %) і повітря, у якості окисника, які подавались на анод і катод зі швидкістю потоку $90 \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}$, відповідно. Робоча температура становила $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Були досліджені паливні комірки з хімічним складом: анод $NiO-3,5YSZ$ /електроліт $10Sc1CeSZ$ /бар'єрний шар $20GDC$ /катод LSM та анод $NiO-10Sc1CeSZ$ /електроліт $8YSZ$ / катод $LSCF-20GDC$.

В даній роботі ми дослідили зміну потужності, як найбільш важливого показника ефективності роботи КПК, в залежності від концентрації водню в паливній суміші. На всіх циклах зміни концентрації палива КПК продемонструвала майже однаковий рівень напруги при розімкнутому колі близько 1 В, що свідчить про гарну газонепроникність електролітної плівки. Найкращі показники роботи КПК демонструє при подачі неї чистого водню: електричну потужність $26,6 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ при 0,7 В і максимальне значення потужності $35 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$.

Матеріали системи $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$, стійкі до низькотемпературної деградації властивостей

Марек І. О.

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
03142, Київ, Україна, вул. Кржижановського, 3,
* e-mail: mega_marekirina@ukr.net*

Матеріали на основі оксиду цирконію є перспективними для виготовлення різноманітних композитів медичного призначення. Наприклад на сьогодні в ендопротезуванні кульшового суглоба використовуються керамічні головки з твердого розчину на основі ZrO_2 (ZrO_2 , стабілізований 3 мол.% Y_2O_3 (YSZ), який не поступається Al_2O_3 за біоінертністю та біосумісністю, а за механічними властивостями та тріщиностійкістю значно перевищує його. Це особливо важливо для керамічних головок, які в більшості випадків фіксуються на ніжці ендопротеза за рахунок тугої конусної посадки, унаслідок чого в головці створюються значні розтягуючі напруги. Кераміка на основі ZrO_2 відрізняється: 1) підвищеними фізико-механічними характеристиками; 2) високою чистотою й густиною; 3) гомогенністю хімічного та фазового складу; 4) малим розміром зерна. Проте при застосуванні кераміки з тетрагонального твердого розчину на основі ZrO_2 , незважаючи на високу хімічну стійкість й інертність, слід ураховувати ефект “старіння” (низькотемпературної деградації властивостей), що виникає в результаті впливу вологого середовища на її фізико-хімічні властивості.

Мета роботи: дослідити матеріали системи $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$, стійкі до низькотемпературної деградації властивостей.

Для дослідження обрано нанокристалічний порошок складу: 95мол. % ZrO_2 – 3 мол.% Y_2O_3 – 2 мол.% CeO_2 .

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА), диференціально-термічний аналіз (ДТА), електронна мікроскопія, мікроструктурний аналіз здійснено петрографічним методом, та метод теплової адсорбції азоту (БЕТ).

Таблиця 1.

Зміна фазового складу зразків з нанокристалічного порошку складу (мол %): $95ZrO_2-3Y_2O_3-2CeO_2$ після прискореного старіння (7 год)

Температура термічної обробки вихідного порошку, °C	Фазовий склад зразків, %	
	95мол. % ZrO_2 – 3 мол.% Y_2O_3 – 2 мол.% CeO_2	
	T- ZrO_2	M- ZrO_2
400	95	5
550	94	6
700	62	38
850	80	20
1000	61	39
1150	95	5
1300	87	13

Визначено фізико-хімічні закономірності зміни властивостей гідротермального нанокристалічного порошку складу (мол %): $95\text{ZrO}_2-3\text{Y}_2\text{O}_3-2\text{CeO}_2$ після одержання, та термічної обробки в інтервалі 400-1300 °С. Встановлено утворення після гідротермального синтезу низькотемпературного метастабільного F-ZrO₂. Фазове перетворення F-ZrO₂→T-ZrO₂ у вказаному порошку проходить в інтервалі 700-850 °С. Утворення M-ZrO₂ не зафіксовано. Порошок характеризується підвищеною активністю до спікання. Питома поверхня змінюється від 1 до 82 м²/г.

Проведено дослідження стійкості до низькотемпературної деградації властивості (старіння) композитів з порошку вказаного складу, що термічно оброблений за різних умов. Встановлено збереження 95 % T-ZrO₂ в композитах складу (мол %) : $95\text{ZrO}_2-3\text{Y}_2\text{O}_3-2\text{CeO}_2$, що вказує на їх підвищену стійкість до старіння (табл.1). Встановлено, що оптимальна температура термічної обробки вихідного порошку – 1150 °С. Визначено перспективність використання порошку складу (мол %): $90\text{ZrO}_2-2\text{Y}_2\text{O}_3-8\text{CeO}_2$ для мікроструктурного проектування біоінертних матеріалів різноманітного призначення.

Relaxation of mechanical stress and strain in chalcogenide glasses

Minkovitch V.V., Horvat A.A.

Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine

Noncrystalline chalcogenide materials are comfortable model objects for research of different physical processes, thanks to their thermodynamical unequilibrium, metastability and disordered structure. Such instability, naturally,

Makes existence of various relaxation processes, which appear in temporal, temperature and frequency dependencies of dielectric, magnetic properties and in behavior of mechanical elastic modules.

The research of mechanical properties can be seen out on the basis of study temperature – frequency and time dependencies of shear module and internal friction. At research longtime (slowly changing) relaxation properties information about relaxation spectrums in glasses not far from glassy transition temperature and to classify a behavior of glassy systems, conditioned by change of near and middle order can be obtained. Last caused by effects of selforganisation, formation of clusters or fractals, and glass forming can be considered as nonequilibrium second order phase transition. From point of view of mechanical properties of As-S(Se) type glass are mostly unexplored in low and infralow domains of frequencies. That's why this work is consecrated to study of mechanical stress and strain relaxation with characteristic time $1-10^5$ in binary glassy $As_x(Se)_{100-x}$ alloys near glass forming T_g temperature region.

The investigation was carried out by inversed torsion pendulum method. The pendulum system is positioned on massive base, which is fastened on metallic bars, mounted into wall contributing to underestimation of influence of external vibrations. A pendulum 1 is suspended on special yoke and equilibrated by counterpoise. On lower pendulum end hard fastened a clench. For exclusion of side oscillations in point of fastened pendulum end is foreseen a centring needle, which goes into ruby bearing, that is found in top part of pendulum. Pendulum inertia moment can be changed by the medium of additional loads–nozzles and so to vary frequency of free damping oscillations of pendulum from 1 to 15 Hz. For creation of torsion moment it is used an electromagnetic system of special construction 5, which consist of constant magnets with ring pole tips and two bobbins, fastened in diametrical contrary around point of pendulum axis. Linear dependence between torsion moment and outgoing voltage of signal generator is provided by transformer “voltage to current”. Deformation, which arises in sample, is determined by means of photo-electric (in case of small deformations) and capacity sensing elements (in case of big deformations).

A described system allows in automatic mode in temperatures interval from 77 to 600 K, mechanical stresses from to 10^7 Pa, amplitudes of relative torsion deformation from 10^{-7} to 10^{-1} to investigate materials on crawling (to learn a temporal deformations relaxation of mechanical stress) in a mode of static loadings.

The dynamic properties of As–S(Se) glass systems in dependence on temperature to nowadays was investigated by two different methods. For temperatures lesser T_g was measured internal friction and shear module. Higher T_g were measured the parameters of viscous flow. However according to principle of temperature-time equivalence the same rheological models must be used for both approaches. Here is brought a selection attempt of rheological model for As-S(Se) glass on base of research of stress time dependence, which is necessary for supporting constant relative deformation, and also relaxation of last one after suppression of mechanical stress.

To nowadays plasticity physics of noncrystalline solids is an insufficiently developed theme, and that's why does not exist theories, which can correctly treat experimental results. An attempt of explanation of plasticity was based on conception about temperature – dependent molecules jumps from engaged local minimum to free places in structural glass framework.

However such approach can not account with peculiarity of viscous flow, which is frequently described by empiric Fogel – Fulcher – Taman dependence is $\eta = \eta_0 \exp (T-T_0)$.

For more correct description of behavior of internal friction two different conceptions are used:

- *conception of free volume;
- *conception of variation – configuration entropy.

Both theories were compared by Holdshtein, who came to conclusion, that while does not exist satisfactory correlations, which from one side use few parameters with a real physical meaning, and on other hand well describe a materials behavior in wide temperature interval around T_g .

Нанотехнології недалекого майбутнього – від лазерів до гамма-лазерів

Мошкола І.Ю.¹, Заяць Т.М.¹, Симулик В.М.²

¹Ужгородський Національний Університет, Інженерно-технічний факультет, кафедра електронних систем, вул. Капітульна 13, 88000, м. Ужгород
e-mail: moshkola96@gmail.com

²Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська 21
88017, м. Ужгород
e-mail: vsimulik@gmail.com

Сьогодні не існує жодних сумнівів, що значний прогрес у дослідженні наночастинок і нанотехнологій досягнуто завдяки застосуванню лазерів. Достатньо згадати хоча б лазерне маніпулювання атомами та молекулами. Далеко неповний перелік областей застосування лазерів у нанофізиці включає: лазерну літографію, лазерну підгонку параметрів, лазерний віджиг плівкових структур, імпульсне лазерне нанесення плівок, лазерну очистку поверхні. Зрозуміло, що перехід до більш коротких хвиль забезпечить суттєве зменшення розмірів мікрочіпів і отримання значно більших об'ємів пам'яті. Таким чином, одна з перспектив використання гамма-лазера – покращення технологічних процесів, у яких сьогодні використовуються лазери ультрафіолетового і рентгенівського діапазонів.

Ідею створення гамма-лазера на переходах між ядерними рівнями, в гамма-діапазоні запатентував Л.А. Рівлін [1]. Перші спроби створення такого лазера базувалися на ідеї використання метастабільних ядер при умовах ефекту Мессбауера [2, 3]. На сьогодні вважається, що технічні труднощі створення ядерного гамма-лазера із застосуванням цього ефекту подолати неможливо.

Сучасний підхід в реалізації гамма-лазера на ядерних переходах полягає у відмові від мессбауерівських схем і пошуку альтернативних підходів, в основі яких лежить надглибоке лазерне охолодження атомів, реалізація оптичного підсилення без наявності інверсної заселеності, прояв бозе-ейнштейнівської конденсації атомів, розвиток методів оптичної спектроскопії в середині доплерівської лінії, побудова двоквантового оптичного лазера [4]. Зараз беруться до уваги дві альтернативні концепції можливої реалізації ядерного гамма-лазера: з конденсованим середовищем малої протяжності (наприклад $n_2=10^{18}$ см⁻³ і $L=1$ см) і з розрідженим середовищем більшої протяжності (наприклад $n_2=10^{15}$ см⁻³ і $L=10^3$ см) [5].

В роботах [6, 7] висвітлена концепція отримання стимульованого гамма-випромінювання в охолоджених ансамблях вільних ядер з прихованою інверсією, головним елементом якої є гальмування доплерівського розширення гамма-лінії в сильно охолоджених ансамблях вільних ядер.

Можливим варіантом отримання стимульованого гамма-випромінювання є безінверсна реалізація, за аналогією безінверсного підсилення в оптичному діапазоні [8], яке базується на атомній когерентності та інтерференції в атомних системах, в яких присутній дублет одного з рівнів лазерного переходу.

Найпростішим прикладом такого переходу є трирівнева Λ -схема з розщепленням нижнього рівня [8–10].

Перспективною є гіпотеза отримання підсилення в робочому середовищі ядерного гамма-лазера, яке утворюється бозе-ейнштейнівським конденсатом [11]. Правда квантова когерентність не є абсолютною, а саме це визначає в рамках прийнятої гіпотези мінімально можливе значення неоднорідного розширення гамма-ліній ядер. В роботах [12, 13] відмічено, що при глибокому охолодженні за допомогою оптичних лазерів конденсат Бозе-Ейнштейна можна розглядати як *мегаатом*, в якому відмінності в станах окремих атомів завдяки їх взаємній квантовій когерентності є мінімальними.

Особливу увагу приділяють довгоживучим метастабільним ізомерним станам ядер, в яких дуже мала природна радіаційна ширина переходів. Цей факт вносить певні особливості в перехідний процес стимульованого випромінювання [14, 15]. Часова залежність перерізу перехідного процесу визначається кінетикою перерізу переходу $\sigma(t)$ і асимптотичним характером становлення спектру діючою електромагнітною хвилею, що змінюється від нескінченної ширини і нульової амплітуди при $t=0$, до кінцевого стаціонарного значення на асимптотиці.

Автори мають намір продовжити розпочаті у [16, 17] власні дослідження у напрямку створення теоретичної моделі гамма-лазера на ядерних переходах.

Основне внутрішнє протиріччя цієї проблематики наступне. Існує необхідність отримання критичної концентрації діючих збуджених ядер для досягнення потрібного квантового підсилення. А з іншого боку, необхідне звуження лінії гамма-випромінювання до її природної радіаційної ширини для отримання максимального перерізу стимульованого випромінювання.

1. Л.А. Ривлин, А.с. №621256 с приоритетом 10.01.1961, Бюллетень изобретений, открытый и товарных знаков СССР 23, 230 (1979).
2. Ю.А. Ильинский, Р.В. Хохлов, УФН 110, 449 (1973).
3. Ю.А. Ильинский, Р.В. Хохлов, ЖЭТФ 65, 1619 (1973).
4. Л.А. Ривлин, Квантовая электроника 32, 587 (2002).
5. Л.А. Ривлин, Квантовая электроника 37, 723 (2007).
6. L.A. Rivlin, Laser. Phys. 9, 12 (1999).
7. L.A. Rivlin, Hyperfine Interactions 107, 57 (1997).
8. О. Кочаровская, Я.И. Ханин, Письма в ЖЭТФ 48, 581 (1988).
9. S.E. Harris, Phys. Rev. Lett. 62, 1033 (1989).
10. M.O. Scully, S.-Y. Zhu, A. Gavrielides, Phys. Rev. Lett. 62, 2813 (1989).
11. A.L. Shawlow, C.H. Townes, Phys. Rev. 112, 1940 (1958).
12. Э.А. Корнелл, К.Э. Виман, УФН 173, 1320 (2003).
13. В. Каттерле, УФН 173, 1339 (2003).
14. В.И. Воронцов, В.И. Высоцкий, Квантовая электроника 8, 69 (1974).
15. F. Hopf, P. Mtistre, M. Scully, J. Seely, Phys. Rev. Lett. 35, 511 (1975).
16. I.V. Sokolyuk, Т.М. Zajac, Hyperfine Interaction 107, 175 (1997).
17. I.V. Sokolyuk, Т.М. Zajac, Proceedings 1-st International Gamma Emission Workshop (IGE-97), (Predeal., Romania., 16-20 August, 1997) v.1., p.169-181.

Inelastic properties of multiwalled carbon nanotubes, colouring agents and polyethylene, polyvinyl chloride, porous polystyrene

Onanko Y.A.¹, Charny D.V.¹, Onanko A.P.², Kulish M.P.², Dmitrenko O.P.²,
Pinchuk-Rugal T.M.², Aleksandrov M.A.²

¹Institute of Water Problems and Land Reclamation NAAS, Kyiv, Ukraine,

²Taras Shevchenko Kyiv national university, Kyiv, Ukraine

onanko@i.ua

The anharmonic effects are studied on measuring of elastic characteristics descriptions of crystals, because elastic constants C_{ijkl} is determined through the second derived quantity from energy of cooperation between the atoms of crystalline grate F on deformation ε $C_{ijkl} = \partial^2 F / \partial \varepsilon^2$.

The quasilongitudinal ultrasonic (US) velocity $V_{\parallel} = 2828$ m/sec, dynamical elastic module $E = \rho V_{\parallel}^2 = 7,539$ GPa, quasitransversal US velocity $V_{\perp} = 756$ m/sec, shear module $G = \rho V_{\perp}^2 = 539$ MPa, Puasson coefficient $\mu = 0,462$, specific density polyethylene with low density high pressure $(C_2H_4)_n + 0,2\%$ multiwalled carbon nanotubes (MCNT) $\rho = 942,7$ kg/m³ was determined from the oscillogramma [1] on fig. 1.

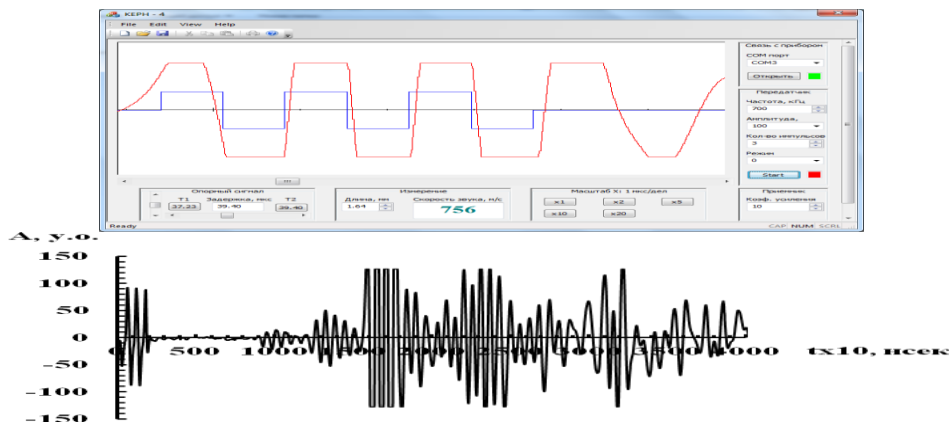


Fig. 1. The window illustration of data treatment of quasitransversal elastic waves velocity measuring $V_{\perp} = 756 \pm 30$ m/sec and the oscillogramma of impulses in nanocomposite polyethylene with low density high pressure $(C_2H_4)_n + 0,2\%$ MCNT by impulse-phase method at frequency $f_{\perp} = 0,7$ MGZ.

Conclusions. The concentration dependence of static elastic module $E(C)$, strength limit at compression $\sigma_{st}(C)$, elastic limit $\sigma_E(C)$ are represented in consequence of the formation of molecules nanoclusters.

1. Onanko A.P. Influence of hydrogen on directional surface of inelastic-elastic body $Ti_{0,5}Al_{0,5}$ alloy. *Metalphysics and New technology*. 2011. V. 33, № 2. P. 253-261.

Синтез магнітних рідин на основі магнетиту, гемцитабіну і антитіла CD340 та дослідження їх властивостей

Петрановська А.Л., Абрамов М.В., **Опанащук Н.М.**, Павловська О.Ф.,
Кусяк Н.В., Горбик П.П., Лук'янова Н.Ю.* , Чехун В.Ф.*

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,,
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17, Україна*

**Інститут експериментальної патології, онкології і радіобіології
ім. Р. С. Кавецького НАН України, 03022, Київ, вул. Васильківська, 45, Україна*

Розвиток досліджень у галузі нанотехнологій і наноматеріалів став передумовою створення принципово нових лікарських засобів для використання у клінічній медицині, зокрема в протипухлинній терапії. Один із перспективних напрямів у вказаній галузі окреслено концепцією створення магніточутливих нанокомпозитів (НК) з багаторівневою ієрархічною наноархітектурою та функціями медико-біологічних нанороботів: розпізнавання мікробіологічних об'єктів у біологічних середовищах; адресної доставки лікарських препаратів до клітин- та органів-мішеней, накопичення в них терапевтичних доз і депонування; комплексної терапії хіміо-, імуно-, радіаційним нейтронзахоплювальним-, гіпертермічним-, фотодинамічним методами та діагностики в режимі реального часу [1, 2].

Дана робота продовжує наші попередні дослідження. Її метою є синтез та дослідження властивостей нових магнітних рідин (МР) на основі поліфункціональних багаторівневих магніточутливих наноструктур, здатних до цільової доставки в пухлини гепатоцелюлярної карциноми (ГПЦК) людини лікарського препарату хіміотерапевтичного механізму дії гемцитабін (ГЦ) та депонування за допомогою магнітного поля з додатковими функціями розпізнавання пухлинних клітин, гіпертермічної терапії та магнітно-резонансної томографічної діагностики в режимі реального часу.

У якості лікарського препарату було вибрано гемцитабін тева – (2-дезоксидифторцитидин монохлорид) – цитотоксичний препарат, антиметаболіт з групи антагоністів піримідинів. У якості біомаркера використано антитіло (АТ) CD340 (Neu, ErbB-2, HER2) – мембранний білок, тирозинова протеїнкіназа сімейства рецептора епідермального фактора росту EGFR / ErbB, який кодується геном людини ERBB2. Ампліфікація гена HER2 відіграє важливу роль в патогенезі та прогресуванні певних агресивних типів раку. HER2 є терапевтичною мішенню захворювання, асоційованою з агресивністю пухлини і несприятливим прогнозом.

Для дослідження синтезовано зразки магніточутливих наноструктур (ансамблі наночастинок (НЧ) Fe_3O_4 і НК Fe_3O_4 /ГЦ), магнітні рідини на основі фізіологічного розчину (ФР), стабілізовані олеатом натрію (Ol.Na) та поліетиленгліколем (ПЕГ), що містять ГЦ та антитіло АТ CD340 (Fe_3O_4 /ГЦ/АТ@OlNa@PEG+ФР).

Синтез нанодисперсного магнетиту здійснено за методикою співосадження солей заліза. Методами електронної мікроскопії встановили, що синтезовані

ансамблі НЧ Fe_3O_4 характеризувались розмірами 3 – 23 нм. Середній розмір НЧ (d_0) залежав від умов синтезу і становив 8 – 15 нм, розподілом за розмірами можна було керувати технологічно.

Питому поверхню (S_n) зразків визначали методом термодесорбції азоту. Так, було виявлено, що S_n синтезованого магнетиту, залежно від середнього розміру частинок, становила $S_n = 90\text{--}180 \text{ м}^2/\text{г}$, в цій роботі використовували зразки, для яких $S_n \sim 110 \text{ м}^2/\text{г}$.

Адсорбцію ГЦ на поверхні магнетиту та синтез НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГЦ}$ проводили в діапазоні концентрацій $C_0 = 0.02 - 0.8 \text{ мг/л}$ ($g = 0.03 \text{ г}$, $V = 5 \text{ мл}$, $\text{pH} = 3.0$) протягом 2 годин в динамічному режимі при кімнатній температурі. Кількість адсорбованого ГЦ на поверхні наноструктур визначали спектрофотометричним методом при $\lambda = 268 \text{ нм}$ за допомогою калібрувального графіка. Адсорбційна ємність зразків A (мг/г) становила $\sim 37,2 \text{ мг/г}$. На основі експериментальних результатів побудовано ізотерми адсорбції. Ступінь вилучення R (%) складав 33,13%, коефіцієнт розділення $E = 82,58 \text{ мл/г}$.

Досліджено магнітні властивості НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГЦ}$. Петлі гістерезису магнітного моменту зразків вимірювали за допомогою лабораторного вібраційного магнітометра фонерівського типу при кімнатній температурі. Встановлено, що синтезований магнетит з наведеними властивостями характеризується суперпарамагнетизмом наночастинок і знаходиться в абсолютно однодомному стані.

Методом магнітної гранулометрії оцінено середнє значення товщини адсорбованого шару ГЦ у складі НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГЦ}$, що становить $2,4 \pm 0,1 \text{ нм}$. Побудовано гістограми і полігони відносних частот діаметрів НЧ Fe_3O_4 і НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГЦ}$. Отримані результати є характерними для для структур типу ядро-оболонка [3].

Встановлено параметри МР на основі магнетиту: концентрація $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 14 \text{ мг/мл}$, розмір частинок $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 4\text{--}22 \text{ нм}$, середній розмір частинок $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 10,8 \text{ нм}$; середній розмір частинок Fe_3O_4 , стабілізованих олеатом натрію – 16,8 нм; намагніченість насичення $M_\infty = 14,1 \pm 2,5 \text{ \% Гс}$, гісометрична висота – $25 \pm 10\% \text{ см}$, в'язкість $\eta = 1,14 \pm 3 \text{ \% мПа}\cdot\text{с}$, густина $\rho_{\text{МР}} = 1,14 \pm 1,0\% \text{ г/см}^3$; концентрація ГЦ – 1,25 мг/мл, АТ CD340 – 3,75 мкг/мл.

Вивчено пряму цитотоксичну/цитостатичну дію, визначено IC50 для серії експериментальних зразків магнітних рідин на основі НЧ Fe_3O_4 , ГЦ, НК $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГЦ}$, АТ CD340, в моно- або комплексному застосуванні, на клітини ГПЦК *in vitro*. Виявлено синергічний характер ефекту впливу комплексу $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГЦ}/\text{АТ}$ на клітини НерG2. Показано, що МР в комплексі з ГЦ і АТ дозволяє підвищити цитотоксичну активність композиту на 18-20% при зменшенні дози ГЦ в 10 разів, порівняно з ефективністю дії ГЦ у монозастосуванні.

Виявлений синергічний цитотоксичний/цитостатичний ефект можна пояснити високою біологічною активністю комплексу з інтегрованим лігандом МР-ГЦ-АТ, який розпізнається пухлинними клітинами.

Дійсно відомо, що в механізмах реалізації програми апоптозу внаслідок формування медикаментозного впливу ГЦ за наявності НК, суттєву роль

відіграють порушення обміну ендogenous заліза в онкоклітинах. Вказані порушення викликають підвищену потребу клітин в залізі, яка задовільняється накопиченням значної кількості наночастинок Fe_3O_4 з нанокомпозитної системи МР. Високий рівень «вільного заліза» у формі накопиченого Fe_3O_4 та кислого середовища в клітинах обумовлює прискорене утворення іонів заліза та активних форм кисню (реакція Фентона), що, в свою чергу, призводить до оксидативного стресу клітин та посилення апоптичної дії ГЦ. В свою чергу, наявність АТ сприяє розпізнаванню та адресній доставці комплексу МР-ГЦ-АТ до клітин-мішеней.

Отже, *in vitro* на прикладі впливу нової магнітокерованої колоїдної системи, до складу якої входить магнетит, протипухлинний препарат ГЦ і АТ CD340, на клітинах ГЦК печінки людини лінії HepG2 показана можливість досягнення цитотоксичного ефекту та апоптозу при суттєво менших концентраціях хіміо- і імунотерапевтичного препаратів та створення умов для зменшення токсико-алергічних реакцій організму в цілому.

1. С. В. Горобець, О. Ю. Горобець, П. П. Горбик, І. В. Уварова. Функціональні біо- та наноматеріали медичного призначення. Монографія. К.: Кондор, 2018, 479 с.
2. Ie. V. Pylypchuk, M. V. Abramov, A. L. Petranovska, S. P. Turanksa, T. M. Budnyak, N. V. Kusyayak, and P. P. Gorbyk. Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications. Ed. Fesenko, L. Yatsenko. Springer Proceedings in Physics. 2018, V. 214, p. 35-47.
3. М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик. Магнітні властивості нанокомпозитів типу суперпарамагнетне ядро-оболонка. Металлофізика і новітні технології. 2018, т. 40, № 4, с. 423-500.
4. П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, М. В. Абрамов, С. П. Туранська, Є. В. Пилипчук, Н. М. Опанашук, М. П. Куліш, О. П. Дмитренко, Т. О. Буско, О. Л. Павленко, С. В. Горобець, Н. К. Захарчук. Нанокомпозитний матеріал. Патент UA 118524 C2. Бюл. № 2, 25.01.2019.

Синтез матеріалів з визначеною структурою в результаті взаємодії лазерних факелів

Жигуц Ю.Ю., Опачко І.І., Опачко І.І. (мол.)

*ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
88000, Ужгород, Україна*

Вступ. Можливість розігріву речовини до термоядерних температур [1,2] в результаті дії високоінтенсивного світлового опромінення та утворення плазми від застосування лазерних установок, які створюють густину потужності 10^{14} - 10^{16} Вт/см² поставило **наукову проблему**, пов'язану із виявленням особливостей взаємодії потужного лазерного випромінювання з речовиною і подальшим визначенням не тільки умов взаємодії, але й можливостей прогнозування необхідних фаз і структур та вивченням їх особливостей.

Мета дослідження. Встановлення умов, критеріїв та розроблення на основі цього технології синтезу фаз та структур в результаті формування відповідних характеристик компонент лазерної плазми з подальшим дослідженням властивостей конденсату та створеного матеріалу.

Теоретичні дослідження. Вважаючи, що опромінення ділянки поверхні площею S з коефіцієнтами тепло- і температуропровідності k і κ відповідно проводиться лазером із загальною тривалістю цуга T_i ; тривалістю окремого імпульсу τ , міжімпульсним інтервалом t ; імпульсною густиною потоку на мішені q . При цьому на протязі цугу імпульсів реалізується одномірний режим теплопередачі тепла до масивної мішені, який відповідає умові $T < \frac{S}{\kappa}$.

Реалізація вибухового випаровування всіма N_0 імпульсами в цузі досягається за умови:

$$\sum_{n=1}^{N_0} \frac{1}{\sqrt{n}} = 2\sqrt{\frac{T}{N_0 \cdot \tau}} = 2\sqrt{\frac{P}{N_0}}, \quad (1)$$

де $P = \frac{T}{\tau}$.

Для великих N асимптотичний розв'язок (9) перетворюється в

$$N_0 = \sqrt{\frac{T}{\tau}} = \sqrt{P}. \quad (2)$$

При використанні твердотільних лазерів з параметрами $T=5 \cdot 10^{-4}$ с, $\tau \approx 5 \cdot 10^{-8}$ с одержимо $N_0=100$. Очевидно, верхньою межею кількості “вибухових” імпульсів в одному цузі, які можна реалізувати при опроміненні мішені найбільш поширеними твердотільними лазерами.

Експериментальні дослідження. Поставлені перші ж експерименти дозволили отримати не тільки високотверді структури, які неможливо синтезувати традиційними методами, але й дослідити особливості їх властивостей. Лазерний маспектрометричний аналіз виявив, що у напиленому

шарі з'явилися високотверді структури – аналоги карбідів WC та W_2C . При цьому ближче до поверхні напиленого шару високотвердого синтезованого матеріалу об'ємна частка карбідів WC переважає при співвідношенні

$$\frac{WC}{W_2C} \approx \frac{0,60 - 0,65}{0,40 - 0,35}.$$

Одночасно у фазовий склад матеріалу потрапили і фази заліза, які очевидно, виникли на початковому етапі вибухового випаровування і зберіглися в ній. На мікроструктурі рис. 2 можна чітко виявити карбідні фази (показані світлим кольором) та фази заліза (мартенситні та перлітні – темним кольором)

Черговою особливістю методу отримання напиленого високотвердого (в нашому випадку) матеріалу є виявлення чіткої дуже тонкої границі між зонами напиленого шару, перехідною зоною (або зоною термічного впливу з перехідними структурами) та зоною матричного матеріалу товщиною від 0,02 до 0,05 мм.

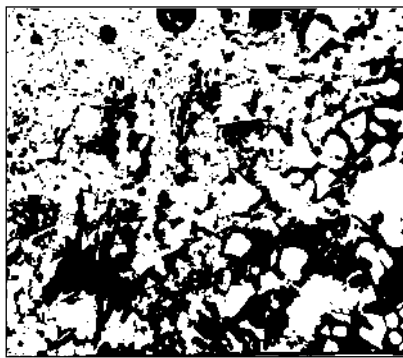


Рис. 1. Мікроструктура одного з типів високотвердого сплаву –карбідосталі В(Р6)15л

У процесі роботи з новітньою технологією отримання поверхі такого інструменту металічна зв'язка додатково твердне за рахунок доперетворення аустеніту у мартенсит і старіння останнього. Твердість такої карбідосталі досягає $HV1600-1700$ (16000-1700 МПа).

Висновки

Результати отримані при проведенні теоретичних та експериментальних досліджень дають змогу зробити такі висновки:

1. Проведені дослідження дозволили вперше синтезувати з ординарних компонент високоенергетичної лазерної плазми високотверді сполуки на поверхнях матеріалів унікальним способом, синтез яких іншими методами практично неможливий.

2. Встановлено особливості властивостей структур, отриманих в результаті застосування лазерної плазми.

1. Попов В.К. Мощные эксимерные лазеры и новые источники когерентного излучения в вакуумном ультрафиолете // УФН. – 1985. – Т. 147. – С. 587 – 604.
2. Hutt K.W., Wallach E.R. Laser initiated electron avalanches observed in a laser microprobe mass spectrometer // J. Appl. Phys. – 1989. – № 66 (5). – P. 127 -130.

Concentrated suspensions formed from clay minerals/nanosilica as the base of children's toothpaste

Paientko V.V.¹, Krasevec-Lyubchenko I.P.², Skliarova I.A.², E Skwarek.³

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine,
17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, payentkovv@gmail.com*

²*The True Essence LTD, 2A Morehidna Str., 213, Mikolayiv*

³*Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University,
pl. Maria Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, Poland*

Children's toothpastes are hygiene products that are subject to certain requirements, including low abrasiveness and the absence of flavoring additives that help to swallow pasta and get used to sweet taste. Usually paste is obtained in the concentrated form.

In our work it is proposed to use the system of clay-nanosilica as a basic of children's toothpaste. In our opinion, such a system provides soft abrasive properties and the ability to form a concentrated suspensions.

The structure of natural aluminosilicates gives them such properties as dispersivity, adsorptivity, gel formation and abrasivity, which creates great opportunities for use in cosmetology. Particularly noteworthy is the use of functional fillers of cosmetics and carriers of biologically active substances(BAS).

In this paper, it is proposed to create composites based on clay minerals and nanosilica, which provide various forms of inclusion of the active substance by optimizing the composition and improving the methods of formation. Significant hydrophilicity of clay increases the moisture content of materials and, as a consequence, can increase the content of BAS. Thixotropic properties of clay and the nanosilica influence the processes of structuring that, with the use of mechanochemical approaches, will contribute to the formation of a structure of composites, which the texture will provide controlled release of BAS.

Composite materials of clay/nanosilica/BAS are promising basis for many cosmetics, including toothpastes. In such cases, the composite serves as an abrasive material, as well as a means of delivering BAS to the oral cavity. There is simultaneous cleansing and prophylaxis from many diseases(gum inflammation, tartar, etc).

The formation of toothpaste structure is carried out by mechanochemical activation, which is promoted the thixotropic properties of the components(clay minerals and highly dispersed silicas).

As a source of BAS, hydrolates of herbs were used, which, unlike essential oils, have less irritating properties. Thus, recipes for children's toothpaste were developed

Електричні властивості монокристалів $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$

Погодін А.І., Лучинець М.М., Студеняк В.І., Кохан О.П.

Ужгородський національний університет, Підгірна 46,
88000 Ужгород, Україна,
e-mail: artempogodin88@gmail.com

Кристали $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ належать до родини сполук зі структурою аргіродита, представники якої відомі як суперіонні провідники. Метою даної роботи були дослідження електропровідності монокристалів $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$), які проводилися методом імпедансної спектроскопії в частотному ($2 \times 10^1 - 2 \times 10^6$ Гц) та температурному (293–378 К) діапазонах з використанням високоточного LCR-метра Keysight E4980A. Амплітуда змінного струму складала 10 мВ. Вимірювання проводилося двохелектродним методом, на блокуючих (електронних) золотих контактах. Золоті контакти для вимірювань наносили методом хімічного осадження з розчинів. В якості вихідних розчинів використовували 0.02М $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ та розчин формаліну (відновник) у співвідношенні 5/1. Осадження проводили при температурі не більше 293 К.

Для досліджуваних монокристалів одержано частотні залежності загальної провідності, які носять типовий характер, а саме спостерігається зростання провідності зі збільшенням частоти (рис.1).

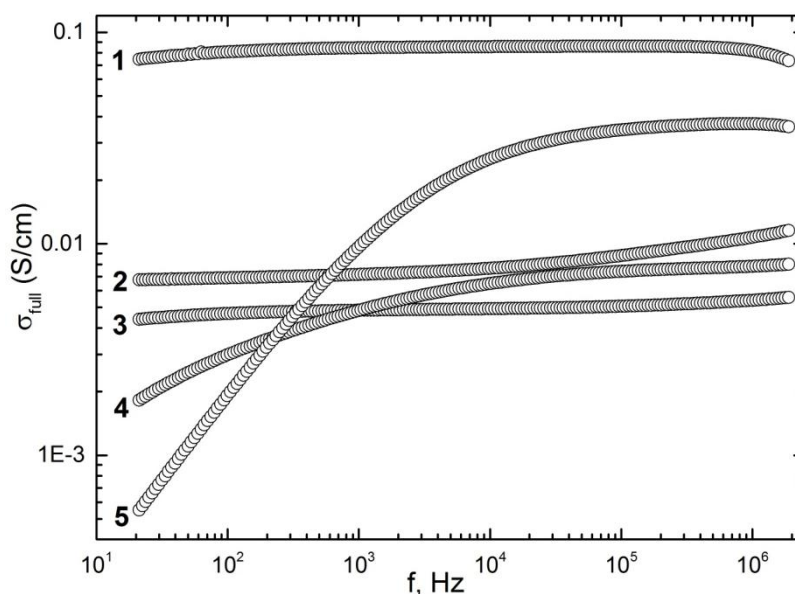


Рис.1. Частотні залежності загальної електропровідності при 298 К для монокристалів: $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ (1), $(\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_7\text{SiS}_5\text{I}$ (2), $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{SiS}_5\text{I}$ (3), $(\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75})_7\text{SiS}_5\text{I}$ (4), $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ (5).

Для детальних досліджень частотних поведінок електропровідності та її розділення на іонну та електронну складові використано стандартний підхід з використанням електродних еквівалентних схем, та їх аналіз на діаграмах Найквіста.

Синтез, вирощування та вивчення структурних параметрів кристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$

Погодін А.І., Ямковий О.О., Кохан О.П., Студеняк І.П.

*Ужгородський національний університет, Підгірна 46,
88000 Ужгород, Україна,
e-mail: artempogodin88@gmail.com*

Кристали $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ належать до суперіонних провідників зі структурою аргіродиту. Актуальними як у фундаментальному, так і у прикладному аспектах є систематичні дослідження впливу катіонного заміщення на фізичні властивості твердих розчинів на основі кристалів $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$.

Специфікою модифікованої методики вирощування монокристалів у випадку одержання індивідуальних сполук є те, що в ростову ампулу завантажують вихідні прості речовини Ag (99,999%), Cu (99,999%), Ge (ГПЗ – 2), Se (99,9999%) та попередньо синтезований CuI (AgI). В якості вихідних речовин для вирощування монокристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ використовували попередньо синтезовані тетрарні галогенхалькогеніди $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$. Режим синтезу та вирощування монокристалів як індивідуальних $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, так і твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ методом спрямованої кристалізації із розплаву складається з декількох етапів. На першому етапі проводиться синтез, при якому температура підвищується до 873 К протягом 6 год (витримка 24 год), що пов'язано з необхідністю повного зв'язування селену (для тетрарних $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$). Далі відбувається підвищення температури протягом доби до значень на 50 К вище температур плавлення та 24-годинна витримка, при якій відбувається повна гомогенізація розплаву. Подальше пониження до температури гомогенізуючого відпалу, що складає $2/3 T_{\text{пл}}$ (72 год) відбувається з швидкістю 100 К/год. Охолодження до кімнатної температури проводять в режимі виключеної печі. Одержані зразки досліджувалися методами ДТА та РФА.

Вирощування монокристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) включало в себе формування монокристалічного «зародку» в нижній конусоподібній частині ростового контейнеру (48 год). Швидкість переміщення фронту кристалізації складала 0.4 мм/год. Для одержання однорідних за складом монокристалів індивідуальних тетрарних сполук та твердих розчинів на їх основі використовувався метод вертикальної зонної кристалізації. Після переміщення ампули з кристалом у зону відпалу здійснювався гомогенізуючий відпал протягом 3 діб, необхідний для зняття термічних напруг в кристалах. Таким чином були одержані монокристали складу $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) з розмірами $l=20-40$ мм і $d=10-15$ мм.

Проведені структурні дослідження методом РФА показали, що сполуки $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$, $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ та тверді розчини на їх основі кристалізуються в кубічній сингонії, ПГ F-43m, Z=4. Побудовано концентраційні залежності параметра ґратки при катіонному заміщенні.

Мікрораманівські дослідження стекол і аморфних плівок в системі As-Sb-S

Савчин Є.З.¹, Поп М.М.^{1,2}, Оношко В.В.¹, Макар Л.І.², Голомб Р.М.¹,
Горват Ю.А.², Дуркот М.О.²

¹ Ужгородський національний університет, пл. Народна, 3, 88000 Ужгород, Україна

² Ужгородська лабораторія матеріалів оптоелектроніки та фотоніки Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, вул. Замкові сходи, 4, 88000, Ужгород, Україна,
email:center.uzh@gmail.com

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) завдяки унікальним оптичним властивостям представляють значний інтерес з точки зору їх застосування в оптоелектроніці, фотоніці, наноплазмоніці (елементи ІЧ техніки та акустооптики, оптичні фільтри і хвилеводи, фотонні кристали, середовища для голографії, систем запису інформації). В цьому плані перспективними є стекла і аморфні плівки системи As-Sb-S ($As_{40-x}Sb_xS_{60}$, As_2S_3 - Sb_2S_3). В [1-3] було встановлено, що плівки даної системи з невеликим вмістом сурми володіють високим рівнем фотоіндукованих змін оптичних характеристик, викликаних структурними трансформаціями, що проходять в плівках при їх лазерному опроміненні. Однак, на даний час в літературі практично відсутня інформація про структурні дослідження стекол і плівок системи As-Sb-S з невеликим вмістом сурми. Дана робота присвячена дослідженню методом рентгенівської спектроскопії структури стекол і плівок $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ ($0 \leq x \leq 12$) та структурних перетворень в плівках під дією лазерного випромінювання.

Стекла $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ ($0 \leq x \leq 12$) одержували методом вакуумного плавлення відповідних сумішей попередньо синтезованих з високочистих миш'яку, сурми і сірки As_2S_3 та Sb_2S_3 . Під час синтезу використовували ступінчасте підвищення температури. Температури гомогенізації розплавів As_2S_3 і Sb_2S_3 складали 780 і 870 К, відповідно, а час гомогенізації – 48 год. Розплави періодично перемішували. Охолодження розплавів здійснювали в режимі виключеної печі. При такому режимі охолодження As_2S_3 одержано у вигляді скла, а Sb_2S_3 – у вигляді полікристалічного зливку. Подібним чином одержані стекла потрійної системи. Температура і час гомогенізації розплавів $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ були 780-830 К і 36 год., відповідно. Охолодження розплавів проводили на повітрі.

Тонкі плівки $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ ($x=0, 0.8, 1.6, 4, 6, 8, 10, 12$) товщиною ~1 мкм одержували методом вакуумного випаровування стекол відповідних складів із квазізамкнених ефузійних комірок на холодні скляні підкладки. Засвітку плівок здійснювали розфокусованим випромінюванням напівпровідникового лазера ($\lambda=530$ нм) потужністю 100 мВт. Мікрораманівські спектри стекол та свіжоприготованих і опромінених протягом 1 і 2 хв. плівок були отримані при кімнатній температурі за допомогою спектрометра Renishaw System 1000 ($\lambda_{зб.}=785$ нм).

Спектри комбінаційного розсіювання світла стекол $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ наведені на рис. 1. Раманівський спектр скла $As_{40}S_{60}$ містить інтенсивну широку смугу з максимумом при 336 $см^{-1}$ і ряд слабких смуг при $157, 184, 230$ і 488 $см^{-1}$ та

особливості (у вигляді невеликого плеча) при 316-318 і 357-362 см^{-1} . Основна смуга обумовлена коливаннями атомів As і S в тригональних пірамідах AsS_3 . Плече при 316-318 см^{-1} пов'язано з деформаційними коливаннями S-As-S зв'язків пірамід AsS_3 , за участі яких побудована сітка скла. Смуги при 157, 184 і 230 см^{-1} та плече при 357-362 см^{-1} обумовлені наявністю в матриці скла структурних груп з гомополярними зв'язками As-As (As_4S_4) [2]. Наявністю гомополярних зв'язків S-S в молекулярних фрагментах кілець і ланцюжків сірки обумовлена слабка смуга в раманівських спектрах при 488 см^{-1} . Не виключена можливість вкладу коливань зв'язків S-S і в смугу 230 см^{-1} . При введенні сульфїду сурми в сульфід миш'яку і збільшенні його концентрації максимум основної смуги зміщується в низькочастотну ділянку спектру (від 336 см^{-1} для скла $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ до 308 см^{-1} для скла $\text{As}_{28}\text{S}_{12}\text{S}_{60}$). Це свідчить про поступову заміну атомів As атомами Sb в тригональних пірамідах. При цьому відбувається руйнування місткових зв'язків As-S-As і, можливо, утворення змішаних містків As-S-Sb. Підтвердженням цього припущення може бути незначний зсув максимуму смуги при 157 см^{-1} в низькочастотну ділянку спектру та зростання інтенсивності цієї смуги при збільшенні вмісту сурми. Як видно з рис. 1, зростання концентрації Sb у складі стекол призводить до суттєвого зменшення інтенсивності смуги при 184 см^{-1} і практично до виродження смуг при 230 і 488 см^{-1} . Це свідчить про зменшення в матриці стекол структурних фрагментів з гомополярними зв'язками миш'як-миш'як та сірка-сірка.

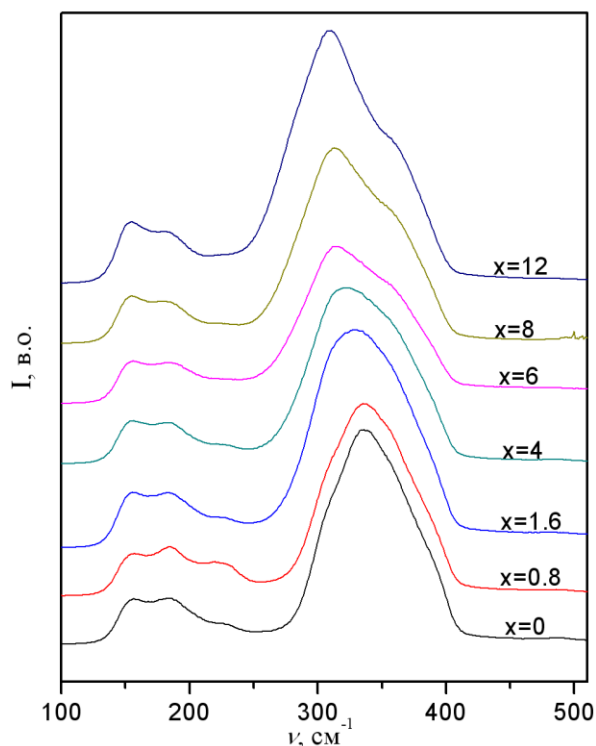


Рис. 1. Раманівські спектри стекол $\text{As}_{40-x}\text{Sb}_x\text{S}_{60}$

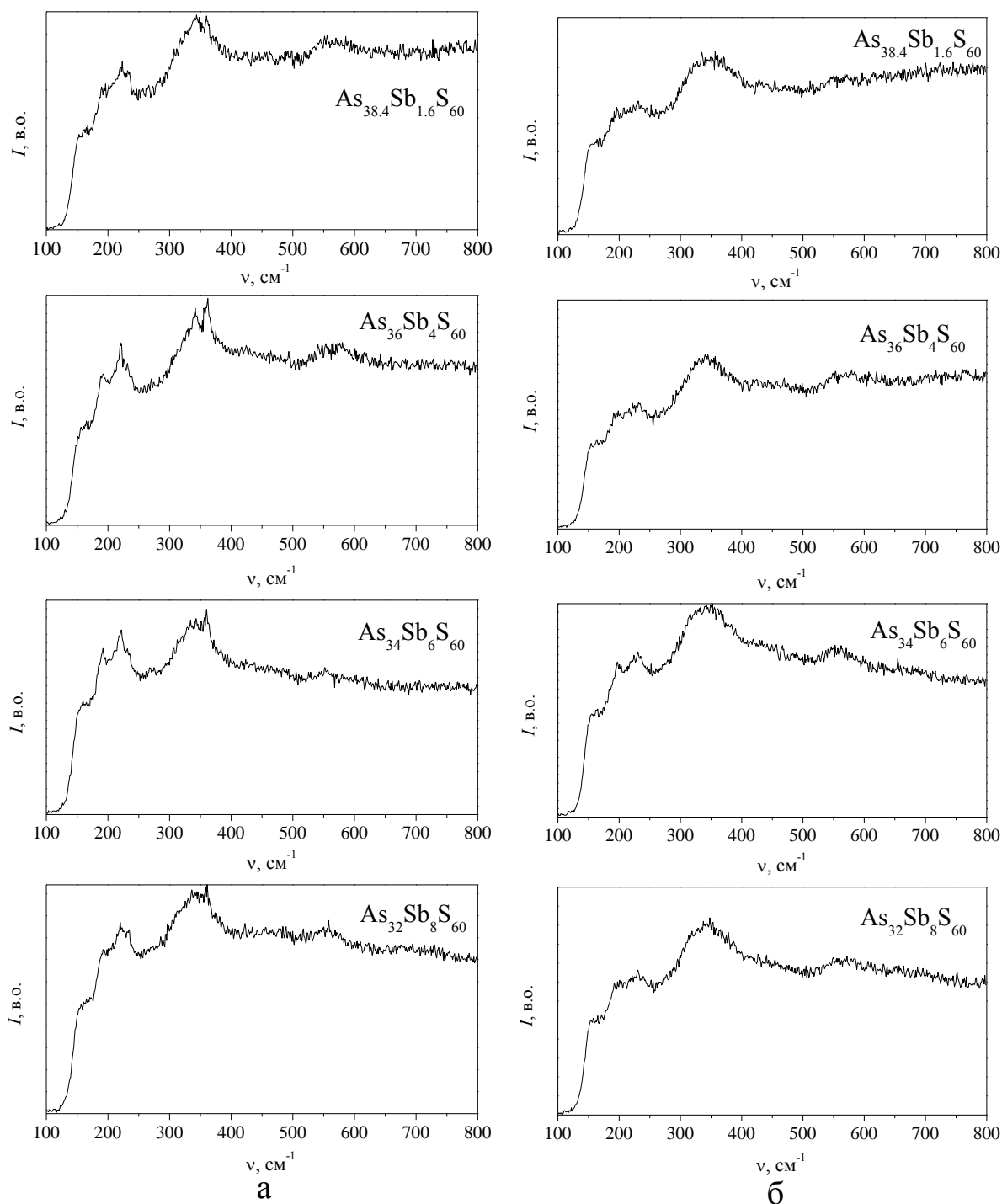


Рис. 2. Раманівські спектри свіжоприготованих (а) та опромінених протягом 2 хв. (б) плівок $As_{40-x}Sb_xS_{60}$

Мікрораманівські спектри плівок $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ чотирьох складів, наведені на рис. 2,а, містять значну кількість коливних смуг різної інтенсивності з максимумами при 168-170, 191-193, 220-221, 231-233, 267-271, 340-343, 358-361, 420-425 і 480-487 cm^{-1} . Відмітимо, що для плівок з $x=0, 0.8$ і 12 інтенсивнішою є смуга при 340-343 cm^{-1} , а для плівок з $x=4$ і 6 – смуга при 360 cm^{-1} . Для плівок з $x=1.6, 8$ і 10 інтенсивності цих смуг приблизно однакові. Смуга при 340-343 cm^{-1} пов'язана з коливаннями атомів As(Sb) і S в тригональних пірамідах As(Sb)S₃. Смуга при 358-361 cm^{-1} , особливості при 377-

380 cm^{-1} і частотах нижче 240 cm^{-1} відповідають структурним одиницям As_4S_4 , які в аморфній матриці знаходяться як в мономерній, так і полімерній формах [2]. Смуга при 267-271 cm^{-1} свідчить про наявність в свіжоприготованих плівках молекулярних фрагментів As_4S_3 . Смуги в ділянці вище 400 cm^{-1} обумовлені наявністю в плівках структурних фрагментів кілець і ланцюжків сірки. Особливостей, які могли б свідчити про наявність в структурній сітці плівок системи As-Sb-S молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками сурма-сурма, не виявлено.

Аналіз одержаних результатів дозволяє зробити висновок про наногетерогенну будову стекол і плівок системи As-Sb-S: структурна сітка представляє собою суміш пірамідальних структурних груп $\text{As}(\text{Sb})\text{S}_3$, пов'язаними між собою двічі координованими атоматомі сірки, і частково полімеризованих неупорядкованих молекул з гомополярними зв'язками As-As і S-S (As_4S_4 , As_4S_3 , S_n). Із збільшенням вмісту сурми у складі стекол і плівок концентрація структурних угруповань з гомополярними зв'язками зменшується.

Опромінення плівок призводить до розриву і перемикання зв'язків As-As і S-S в цих молекулярних групах, що, в свою чергу, спричиняє їх полімеризацію в сітку тригональних пірамід AsS_3 . На раманівських спектрах опромінених плівок системи As_2S_3 - Sb_2S_3 (рис. 2,б) така структурна перебудова супроводжується зменшенням інтенсивності і навіть зникненням деяких смуг, відповідальних за гомополярні зв'язки As-As та S-S. Однак, кількість молекулярних фрагментів As_4S_4 і S_n в структурі плівок залишається значною.

Трансформація хімічних зв'язків супроводжується генерацією особливого типу структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку і сірки (As_4^+ , As_2^- , S_3^+ , S_1^-). В подальшому заряджені дефектні стани релаксують в структуру пірамідальних AsS_3 одиниць.

1. V.M. Rubish, E.V. Gera, M.M. Pop, V.M. Maryan, S.O. Kostyukevych, N.L. Moskalenko, D.G. Semak, K.V. Kostyukevych, A.A. Kryuchin, V.V. Petrov. Photo-thermoinduced changes of transmission spectra of $\text{As}_{40-x}\text{Sb}_x\text{S}_{60}$ amorphous layers. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2009. – V.12. – №3. – P.251-254.
2. В.В. Петров, А.А. Крючин, В.М. Рубиш. Матеріали перспективних оптоелектронних пристроїв. – К.: Наукова думка, 2012.–336 с.
3. V.M. Rubish, M.M. Pop, O.A. Mykaylo, A.A. Kryuchyn, V.M. Maryan, M.O. Durkot, T.I. Yasinko, S.O. Kostyukevich, K.V. Kostyukevich. Laser-induced changes in the optical characteristics of amorphous films of the As-Sb-S system // Scientific Herald of Uzhhorod University Physics series. – 2017. – №42. – P.14-26.

Особливості оптичного пропускання рідкокристалічних дисперсій CeO_2

Самойлов О.М.

Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України

Були досліджені спектри оптичного пропускання рідких кристалів (РК) допованих наночастинками оксиду церія. В якості РК матриць були використані нематичний рідкий кристал 5СВ та суміш ефірів холестерину М5. Дисперсії РК + CeO_2 в концентраційному діапазоні

0,01-0,1% були отримані шляхом додавання відповідних мас наночастинок розміром ~ 10 нм до рідкокристалічної матриці в ізотропному стані, з подальшим диспергуванням. Певні особливості в оптичному пропусканні спостерігалися для малих концентрацій CeO_2 в нематичній матриці, та помічено незначні температурно-залежні ефекти в холестеричних матрицях. Оскільки в літературі CeO_2 розглядається насамперед як неорганічний «нанолюмінофор», то були також досліджені спектри люмінесценції CeO_2 в РК матриці.

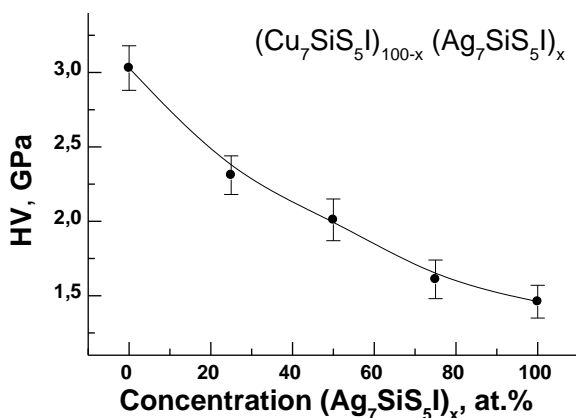
Аналіз отриманих даних дав можливість відмітити особливості поведінки наночастинок в залежності від типу РК матриці, а дослідження зразків як в рідкокристалічній фазі так і в ізотропній - встановити причини аномальної поведінки оптичного пропускання дисперсій РК + CeO_2 , при малих концентраціях допанту.

Механічні властивості кристалів $(\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I})_{100-x}(\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I})_x$

Скубенич К.В., Погодін А.І., Біланич В.С., Студеняк І.П.

Ужгородський національний університет
katjaskubenytsch@gmail.com

Завдяки високій іонній провідності кристали $(\text{Cu}_x\text{Ag}_{100-x})_7\text{SiS}_5\text{I}$ представляють практичний інтерес для твердотільної іоніки. При вирощуванні твердих розчинів цих кристалів рівень дефектності, однорідності можна оцінити з допомогою вимірювання їх твердості. Використання стандартних інденторів та вимірювання мікротвердості під дією різних навантажень на індентор дає можливість проаналізувати процес формування пластичної деформації у даних кристалах. В даній роботі представлені результати дослідження змін мікротвердості монокристалів $(\text{Cu}_x\text{Ag}_{100-x})_7\text{SiS}_5\text{I}$ у залежності від їх хімічного складу та від глибини відбитку, а також розмірні ефекти при мікроіндентуванні. Для вимірювань були використані кристали твердих розчинів $(\text{Cu}_x\text{Ag}_{100-x})_7\text{SiS}_5\text{I}$, вирощені методами Бріджмена-Стокбаргера. Зразки для вимірювань виготовляли у вигляді паралелепіпедів з верхньою природною гранню, на якій проводили мікроіндентування у напрямку (001). Вимірювання мікротвердості HV даних



матеріалів проводили за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 з використанням індентора Віккерса. Числові значення мікротвердості HV визначали за формулою

$$H = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2}, \text{ де } \alpha=136^\circ, P -$$

сила навантаження на індентор, d – діагональ відбитку. Зміна числових значень мікротвердості досліджених кристалів наведена на рисунку.

Встановлено, що при ізовалентному заміщенні Cu–Ag мікротвердість кристалів монотонно зменшується від 3.03 ГПа до 1.46 ГПа. Розмірний ефект при мікроіндентуванні кристалів $(\text{Cu}_x\text{Ag}_{100-x})_7\text{SiS}_5\text{I}$ проявляється у вигляді нелінійного зростання числових значень мікротвердості при зменшенні глибини відбитку внаслідок зменшення сили навантаження на індентор. Розмірні ефекти проінтерпретовані у рамках моделі деформаційного градієнта. Встановлено, що при ізовалентному заміщенні Cu–Ag характеристичні параметри H_0 досліджених кристалів у даній моделі змінюються від 6,34 ГПа до 0,54 ГПа. Показано, що розмірні ефекти при малих розмірах відбитку можуть бути обумовлені геометричним фактором. При зростанні глибини занурення індентора розмірні ефекти можна пояснити виникненням деформаційних зон (гідростатичної, градієнтної, пружнопластичної, пружної) у області мікроконтакту та їх поширенням у глибину досліджуваного зразка при зростанні P .

Quantum dots in biomedical applications: theoretical viewpoint

Bokotey O.V., Slivka V.A., Bokotey O.O., Slivka A.G.

*Faculty of Physics, Uzhhorod National University, 46 Pidhirna Str., Uzhhorod,
88000, Ukraine; e-mail: bokotey_ov@ukr.net*

The recent advances in optical devices have opened up new opportunities for sensing and biomedical imaging techniques. It is interesting to note that the main advantage of optical devices is to obtain more detailed information about the subject of the study. The paper is focused on application of multifunctional nanoparticle probes based on semiconductor quantum dots for biomedical imaging in modern diagnostics. Quantum dots are known as nanoscale semiconductor crystals, are nanoparticles with unique optical and electronic properties [1]. The size of quantum dots are only several nanometers, but their optical and electronic properties differ from those of larger particles. Many types of the quantum dot emit light or specific frequencies if electricity or light is applied to them, and these frequencies can be precisely tuned by changing the dots' size and material, giving rise to many applications [2-3]. The remarkable progress was achieved in the study of the physical and chemical properties of $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ crystals [4-5]. Optical and electronic properties of nanomaterials based on $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ can be controlled by tuning and quantum dots. It should be noted that it is possible to change the quantum dots composition, size, shape, and surface chemistry to fabricate a material that's tailored for applications [6]. By combining spectroscopy results with computer simulations of the electron transport process it is able to produce ordered, large-area structures well suited for different medical devices.

Nanoparticles are thought to have potential as novel intravascular probes for both diagnostic (e.g., imaging) and therapeutic purposes (e.g., drug delivery). While innovations in medical diagnostics are by now well-established, newer technologies continue to emerge following the same basic concepts of design [6-9]. As these innovations advance to clinical application, attention must be paid to environmental and societal implications, particularly in areas such as quantum dots.

1. C. Matea, T. Mocan at al. Quantum dots in imaging, drug delivery and sensor application. *Int. J Nanomedicine*. 2017; 12: 5421-5431.
2. Swarnkar A, Chulliyil R, Ravi V, et al. Colloidal CsPbBr_3 Perovskite Nanocrystals: Luminescence Beyond Traditional Quantum Dots. *A. Angew. Chemie. Int. Edit*. 2015, 54, 15424.
3. Sabaeian M, Khaledi-Nasab A. Size-dependent intersubband optical properties of dome-shaped InAs/GaAs quantum dots with wetting layer. *Applied Optics*. 51(18), 2012, 4176-4185.
4. O. V. Bokotey. Investigation of gyrotropic properties for $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ (X=Se, Te) crystals. *J. Alloy. Compd*. 2016, 678, p.444-447.
5. O.V. Bokotey, Theoretical calculations of refractive properties for $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ crystals. *Nanoscale Res. Lett*. 2016, 11:251.

6. Shashi K Murthy. Nanoparticles in modern medicine. *Int. J Nanomedicine*. 2007, 2(2): 129-141.
7. Akerman M.E., Chan WCW, Laakkonen P, et al. Nanocrystal targeting in vivo. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 2002; 99: 12617-21.
8. Gao XH, Cui YY, Levenson RM, et al. In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. *Nat Biotechnol*. 2004; 22:969-76.
9. Stauffer N.W. Novel methods of synthesizing quantum dot materials. *Nanophys. Phys. Org.*, 2018.

Мікроструктурне проектування композитів системи $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$

Смирнова-Замкова М.Ю., Рубан О.К., Биков О.І., Марценюк І.С.,
Мосіна Т.В., Мелак Л.М., Дуднік О.В.

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
3 Кржижанівського вул., м. Київ, 03142, Україна
e-mail: smirnovazamkova@ukr.net*

Мікроструктурне проектування композитів системи $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ засноване на взаємозв'язку: склад – дисперсність – структура – властивості. Вимоги до властивостей оксидних композитів визначають вибір їх складу, дисперсності вихідних порошків та методів консолідації з метою одержання певної мікроструктури. В свою чергу, властивості вихідних порошків визначаються методами їх одержання. Композити вказаної системи використовують для створення конструкційної і функціональної кераміки різноманітного призначення, у тому числі, для носіїв каталізаторів, які експлуатуються в агресивних середовищах.

Для одержання поруватих композитів на основі Al_2O_3 , використано дрібнозернистий порошок, вироблений комбінованим методом гідротермального синтезу / механічного змішування. Гідротермальним синтезом у лужному середовищі одержано нанокристалічний порошок твердого розчину на основі ZrO_2 складу (мол.%) $90ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$ ($ZrO_2(Y_2O_3,CeO_2)$), з питомою поверхнею $94 \text{ м}^2/\text{г}$. Цей порошок механічним методом змішано з порошком $\alpha-Al_2O_3$ (питома поверхня $5 \text{ м}^2/\text{г}$).

Дослідження властивостей порошків і композитів проведено методами рентгенгофазового аналізу і БЕТ, скануючої електронної мікроскопії і оптичної мікроскопії. Характеристики одержаних дрібнодисперсних порошків наведені у Таблиці. Для зниження усадки композитів у процесі спікання вихідні порошки відпалено при 700°C протягом 1,5 годин у повітрі.

Таблиця

Склад і характеристики порошків

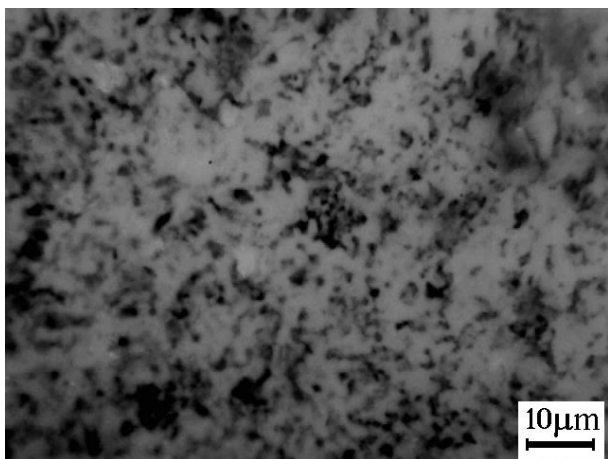
Порошок	Склад, мас. %	Фазовий склад		Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	
		До відпалу	Після відпалу	До відпалу	Після відпалу
AZ90	$90Al_2O_3-$ $10ZrO_2(Y_2O_3,CeO_2)$	$\alpha-Al_2O_3,$ Т- ZrO_2	$\alpha-Al_2O_3,$ Т- ZrO_2	14	17
AZ58,5	$58,5Al_2O_3-$ $41,5ZrO_2(Y_2O_3,CeO_2)$	$\alpha-Al_2O_3,$ Т- ZrO_2	$\alpha-Al_2O_3,$ Т- ZrO_2	57	19

Видно (Таблиця), що фазовий склад порошків після одержання та після термічної обробки не змінився, а питома поверхня порошку AZ58,5 зменшилась

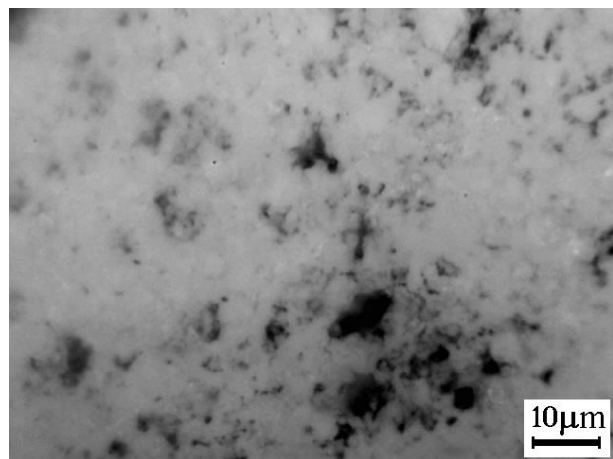
майже у три рази. Слід зазначити, що при термічній обробці порошків їх морфологія змінюється топологічно безперервно: форма агломератів I – го та II – го порядку, близька до сферичної, зберігається при термічній обробці.

Для формування заготовок композитів використано метод холодного двостороннього одновісного пресування. В преспорошок додано пластифікатор (5 % розчин полівінілового спирту у дистильованій воді), кількість якого складала 20 мас. %. Відносна щільність заготовок становила 0,42-0,43. Одержані таблетки спечені при 1400°C. Після спікання відносна щільність композитів збільшилась до 0,5. Усадка композитів незначна і становила 11% для композиту AZ90 і 16% для композиту AZ58,5.

Мікроструктура композитів представлена на Рисунку. Видно, що після спікання зразку AZ90 сформувалась порувата мікроструктура, що вміщує пори розміром до 1-2 мкм, що з'єднані у невеликі ланцюжки. При збільшенні вмісту нанокристалічного $ZrO_2(Y_2O_3, CeO_2)$ зменшується кількість дрібних пор, але спостерігається утворення окремих пор, розміром до 10 мкм.



AZ90



AZ58,5

Рисунок – Мікроструктура зразків після спікання при 1400°C

Одержана мікроструктура сприяє збільшенню твердості за Вікерсом у композитів, і становить 490 МПа для зразку AZ90 і 610 МПа для зразку AZ58,5 відповідно.

Одержані дані становлять наукову основу мікроструктурного проектування поруватих композитів на основі Al_2O_3 системи $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$.

Розраховані величини зміни вільної енергії гібридизації 80-основних олігонуклеотидів та експериментальні результати спектрометрії поверхневого плазмонного резонансу

Соболевский М.С.^{1,2}, Кучеров А.І.^{1,3}, Рачков О.Е.¹

¹Інститут молекулярної біології і генетики НАН України,
Київ 03143, вул. академіка Заболотного, 150

²Інститут високих технологій Київського національного університету
імені Тараса Шевченка, Київ 03022, пр. академіка Глушкова, 2, корп.5

³Національний технічний університет України "Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського", Київ 03056, пр. Перемоги, 37

Хронічна мієлоїдна лейкемія виникає внаслідок реципрокної транслокації між 9-ою та 22-ою хромосомами людини, що призводить до утворення гібридного гена *bcr-abl* і відповідного білка, який і є головним фактором розвитку захворювання [1,2]. Одним з сучасних методів аналізу послідовностей нуклеїнових кислот є використання біосенсорів на основі явища поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Цей метод дозволяє детектувати нативні біомакромолекули в режимі реального часу і без застосування молекулярних міток [3]. Біосенсор ППР реєструє зміни діелектричних властивостей тонкого шару середовища, що прилягає до робочої поверхні сенсорного чипа, на якому іммобілізовано одноланцюгові олігонуклеотиди-зонди. Як показали попередні дослідження з використанням коротких (24-основних) олігонуклеотидів, після формування нанорозмірного квазі-моношару олігонуклеотидів-зондів на сенсорній поверхні і при наявності у досліджуваному зразку комплементарних послідовностей (таргетів) на поверхні сенсорного чипа відбувається їх гібридизація, що викликає відгук біосенсора [4].

Подальші дослідження з метою наближення до аналізу реальних зразків потребують використання більш довгих таргетів. Збільшення довжини послідовностей нуклеїнових кислот за високої іонної сили сприяє перебігу таких процесів за участю молекул олігонуклеотидів-таргетів, як фолдинг (формування внутрішньо-молекулярних зв'язків) та селф-гібридизація двох однакових молекул (формування міжмолекулярних зв'язків). Ці процеси можуть негативно впливати на ефективність процесу їх гібридизації з іммобілізованими олігонуклеотидами-зондами і, відповідно, погіршувати відгук біосенсора.

Для прогнозування термодинамічних параметрів процесів фолдингу однієї одноланцюгової або гібридизації двох одноланцюгових послідовностей нуклеїнових кислот у гомогенному стані (у розчині) широко використовують веб-сервер DINAMelt [5]. Розрахунки термодинамічних показників ґрунтуються на моделі NN (nearest neighbor) з уніфікованими параметрами SantaLucia, яка передбачає, що сумарна вільна енергія фолдингу або гібридизації дорівнює сумі змін вільних енергій кожного динуклеотида, що беруть участь у формуванні найбільш енергетично вигідних водневих зв'язків. В залежності від ступеня

комплементарності послідовностей нуклеїнових кислот між ними відбувається повна або часткова гібридизація. Іноді в дуплексі допускається одна або кілька невідповідностей, включаючи пари G-T або G-U. При фолдингу одноланцюгової молекули в ній утворюється як мінімум одна петля.

Треба відмітити, що під час біосенсорного детектування специфічних послідовностей нуклеїнових кислот відбуваються процеси і в гомогенному, і в гетерогенному (на сенсорній поверхні) станах. Тому питання, в якій мірі розраховані показники можуть відповідати експериментально отриманим сенсорним відгукам, завжди лишається відкритим.

Для даної роботи були обрані наступні послідовності довгих олігонуклеотидів *80-bcr-abl*, *80-bcr* та *80-abl*. Перший з них представляє собою комплементарну послідовність до мРНК гібридного гена *bcr-abl* при перебудові e13a2 (b2a2), що містить фрагмент ділянки стикування екзонів двох вихідних генів (по 12 нуклеотидів від кожного) AGCAGAGTTCAA AAGCCCTTCAGC. Цей 24-основний фрагмент є повністю комплементарним до іммобілізованого на сенсорній поверхні олігонуклеотиду-зонду *mod-Ph*. Два інші довгі олігонуклеотиди – це послідовності відповідних вихідних генів, які мають в своєму складі 12-основні фрагменти частково комплементарні до *mod-Ph*. Як відомо, ефективність процесу гібридизації нуклеїнових кислот дуже залежить від іонної сили середовища. Тому завдання даної роботи полягали в отриманні за допомогою веб-сервера DINAMelt термодинамічних параметрів процесів фолдингу та селф-гібридизації обраних 80-основних олігонуклеотидів-таргетів, а також їх гібридизації з олігонуклеотидом-зондом *mod-Ph* в залежності від іонної сили середовища, в проведенні за допомогою біосенсора ППР експериментального дослідження гібридизації обраних 80-основних олігонуклеотидів-таргетів з іммобілізованим на сенсорній поверхні олігонуклеотидом-зондом *mod-Ph* та в співставленні розрахункових та експериментально отриманих результатів.

1. Nowell P.C., Hungerford D.A. Chromosome studies on normal and leukemic human leukocytes // J. Nat. Cancer Inst. – 1960. – Vol. 25, № 1. – P. 85–109.
2. Rowley J. D. A New Consistent Chromosomal Abnormality in Chronic Myelogenous Leukaemia identified by Quinacrine Fluorescence and Giemsa Staining // Nature. – 1973. – Vol. 243, № 5405. – P. 290–293.
3. Homola J. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species // Chemical reviews. – 2008. – Vol. 108, № 2. – P. 462–493.
4. Рачков О.Е., Холодова Ю.В., Дибков М.В., Телегеев Г.Д., Солдаткін О.П. Формування та дослідження біоселективного елементу сенсора поверхневого плазмонного резонансу для розпізнавання специфічних олігонуклеотидних послідовностей // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2009. – №4. – с.63–72.
5. Markham N.R., Zuker M. DINAMelt web server for nucleic acid melting prediction // Nucleic Acids Research. – 2005. – Vol. 33, Issue suppl. 2, – P. W577–W581.

Властивості гібридних композитів природний мінерал/поліанілін

Сидорко М.С., Захарчук І.Б., Яцишин М.М.

*Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: sydorkomaria98@gmail.com*

Поєднанням властивостей поліаніліну (ПАН) та природних мінералів (ПМ), створюють гібридні композити (ГК), які набувають дуже важливі фізико-хімічні властивості [1]. Ці композити можуть бути як мікро-, так і наноструктурованими. Найбільш поширеними серед використовуваних ПМ є філосілікати три- та двошарової структури, як от (Т–О–Т) монтморилоніт та (Т–О) каолініт, відповідно, а також каркасні мінерали, як от галоїзит, пемза та цеоліт [1]. Не дивлячись на багаті мінералами надра України, ПМ українського походження не досліджують вітчизняні науковці-хіміки для створення ГК з ПАН. Серед великої кількості мінералів українських родовищ – глауконіт (Гл), каолініт (каолін) (Кт) та цеоліт (Цт).

Мета нашої роботи полягала в синтезі композитних матеріалів на основі глауконіту та поліаніліну (Гл/ПАН), каолініту та поліаніліну (Кт/ПАН), цеоліту та поліаніліну (Цт/ПАН) та дослідженні їхніх фізико-хімічних властивостей. Всі три мінерали українського походження. Синтез проводили окисненням аніліну амоній пероксодисульфатом *in situ* у водних 0,5 М розчинах H_2SO_4 за наявності дисперсій ПМ. Співвідношення анілін : ПМ становило 1 : 1 (мас). Практично таким же залишалось співвідношення ПМ : ПАН в синтезованих зразках. Перед дослідженням ПМ витримували за 300 °С впродовж 3 год. Для вивчення властивостей композитів використовували сучасні фізичні методи досліджень, а саме рентгенівський (Дрон–5-04), інфрачервоний з Фуре (ІЧ–ФП) перетворенням (Nicolet IS 10 ATR), термічний (Derivatograph Q–1500 D) аналізи. Для підтвердження форми-стану ПАН визначали питому електропровідність зразків за 20 °С [2]. Адсорбційну здатність зразків досліджували за допомогою фотоколориметра КФК-3 за довжини хвилі 400 нм.

Встановлено, що отримані композити ПМ/ПАН володіють кристалічно-аморфною структурою. Поліанілін в композитах є переважно аморфним, що є визначальним для використання цих композитів як адсорбентів. Між макромолекулами ПАН та поверхнею ПМ наявна міжфазова взаємодія, в основному, завдяки утворенню водневого зв'язку. За результатами дослідження ІЧ–ФП-спектрів та визначення питомої електропровідності зразків ПАН та композитів ПМ/ПАН показано, що зразки мають відносно високу електропровідність, зумовлену утворенням емеральдинової солі сульфатної кислоти, а ПАН у композитах перебуває в напівокисненому стані. Дослідження адсорбційної здатності зразків ПМ/ПАН стосовно $Cr(VI)$ із водних розчинів показало високу їхню ефективність.

1. Яцишин М., Макогон В., Ціко У., Решетняк О. Композитні матеріали на основі поліаніліну та природних мінералів: короткий огляд. 1. Особливості синтезу, властивості та застосування // Праці НТШ. Хім. науки. – 2018. – Т. 53. – С. 92–131.
2. Сухара А., Верещагін О., Яцишин М. Синтез та властивості композитів целюлоза/поліанілін, допований цитратною кислотою // Вісник Львів. ун-ту. Серія хімічна. – 2018. – Вип. 59. Ч. 2. – С. 414–424.

Diagnostics of the technical state of the exploited oil pipelines

Shtoyko I.

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, Ukraine, Lviv, 5 Naukova St,
e-mail: ivan.shtoyko@gmail.com*

The calculations of the residual lifetime of long-term exploited pipes of oil pipelines for X60 and X70 steels are presented taking into account their hydrogenation at variable oil flow. It is shown that steel degradation decreases essentially pipe residual lifetime.

Keywords – pipelines diagnostics; hydrogen embrittlement; residual lifetime; corrosion; material degradation; energy approach.

In many cases, oil pipeline fracture begins with pipe internal surface where surface cracks are initiated as a result of steel degradation. It is well known that under turbulent oil flow pipe is subjected to dual-frequency loading. In this case, the high frequency $\omega_1 = 0,6 \text{ second}^{-1}$ (period of the cycle $T_1 \approx 1,7$ second) is caused by turbulent oil flow, and low frequency $\omega_2 = 2,1 \cdot 10^{-6}$ (period of the cycle $T_2 \approx 476190$ the second) – as a result of pumping oil stops, by shutting off the pumps, closing the latches, etc. That is in one cycle of low frequency N_1 fluctuation of high frequency is passed. Such a dual-frequency type of loading is taking into account in the residual life-time of the oil pipeline calculation. The main aim of the residual life-time of oil pipeline calculation in this case is as follows.

Considering oil pipe, radius $r_3 = 710 \text{ mm}$ and wall thickness $h_1 = 18,7 \text{ mm}$ made of steel X70 with internal surface semi-elliptical crack, in which turbulent oil flow is moving under pressure $p \approx 4 \text{ MPa}$ and turbulence emission $\Delta p \approx 0,25 \text{ MPa}$. The change of pressure in a pipe changes at the same time, according to dual-frequency law. The task consists in the determination of the oil pipeline residual life-time namely the number of loading cycles of low-frequency $N = N_*$ after which the crack contour passed through the pipe wall and its decompression starts.

Based on the energy approach such a problem solution reduces to the nonlinear partial differential equation. To approximately determine pipe residual lifetime with sufficient accuracy for engineering purposes well known equivalent areas method is used. In this case, the task solution reduces to the following mathematical model:

$$\frac{d\rho}{dN} = \frac{\alpha(1-R)^4 [K_{I\max}^4 (1+N_1(1-R_1)^4) - K_{th}^4]}{(K_{fc}^2 - K_{I\max}^2)}$$

$$N = 0, \rho(0) = \rho_0 = \sqrt{a_0 b_0}; \quad N = N_*, \rho(N_*) = h_1 \quad (6)$$

ρ – is a radius of semi-elliptical crack the area of which is equal to the area of real crack; α, K_{th}, K_{fc} – is a characteristics of the fatigue crack grow diagram; R, R_1 – coefficients of cycle asymmetry under low- and high-frequency loading correspondently ($R = 0,1$; $R_1 = 0,94$); $K_{I\max}$ – SIF maximum value in one cycle and on a semi-elliptical crack contour.

However, during operation, the pipe material is degraded i.e. parameters α , K_{th} , K_{fC} will be depended on operation time t and changed in the direction of reducing its fatigue fracture resistance. The characteristics dependency α , K_{th} , K_{fC} on time we consider as linear and on this base, the correlation could be written as:

$$\begin{aligned}\alpha(N) &= 10^{-8}[1,6 - 2 \cdot 10^{-4}(N + N_0)] (MPa)^{-2} (\text{cycle})^{-1}; \\ K_{th}(N) &= 9,1 - 1,3 \cdot 10^{-3}(N + N_0) MPa\sqrt{m}; \\ K_{fC}(N) &= 98 - 1,3 \cdot 10^{-2}(N + N_0) MPa\sqrt{m}. \quad (7)\end{aligned}$$

N_0 – initial operating time (loading cycles number) of pipe time before gas pipeline residual lifetime estimation. When known value $K_{I_{max}}$ put in equation (6) and correlation (7) with numerical values of pipe geometry parameters and loading, we will get a new differential equation with vary coefficients and its integration is only possible when the numerical method is applied. It is established, that the increase of the initial defect size and initial operation time essentially decreases oil pipeline residual lifetime.

In the next case, the pipe made of the X60 pipeline steel with the external surface semi-elliptical crack, subjected to soil corrosion and hydrogenated, was considered. The pipe thickness $h = 18$ mm and pressure $p = 8$ MPa were used for calculations. The task consists in the determination of the pipe residual lifetime $N = N_*$ taking into account loading, corrosion medium action, hydrogenation and steel operation. The task was solved in the same way as the previous one. To determine the pipe residual lifetime, taking into account the before mentioned operational parameters and material degradation, the following equations were obtained:

$$\begin{aligned}N_* &= \sqrt{(10 + N_0)^2 + 14,3 \cdot 10^7 (0,0187 - b_0)} - 10 - N_0, \text{ cycle}; \\ t_* &= 0,015[\sqrt{(10 + N_0)^2 + 14,3 \cdot 10^7 (0,0187 - b_0)} - 10 - N_0], \text{ year.} \quad (9)\end{aligned}$$

It was revealed, that the pipe residual lifetime essentially decreases with an increase in both initial defect size and initial operation time.

Дослідження процесу нанесення піровуглецевих покриттів у електротермічному псевдозрідженому шарі

Сімейко К.В., Івачкін Я.О.

Інститут газу НАН України, вул. Дегтярівська, 39, 03113, Київ, Україна

Піровуглецеві та пірографітові матеріали завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям мають перспективу застосування у атомній енергетиці, електротранспорті, спецметалургії, машинобудуванні, ракетобудуванні, теплообмінній апаратурі та медицині. Розширення сфери промислового застосування піровуглецевих та пірографітових матеріалів обмежується їх високою вартістю. Зниження енерговитрат, підвищення виходу придатної продукції, скорочення технологічного циклу виробництва даних матеріалів знімає обмеження по їх застосуванню. Тому дослідження направлені на створення найменш енергозатратних технологій одержання цих матеріалів є актуальними.

Протягом останніх років, в Інституті газу НАН України проводились дослідження з нанесення піровуглецевих покриттів на кварцовий пісок в реакторах з електротермічним псевдозрідженим шаром. Для проведення досліджень створено ряд лабораторних [1-2] і пілотна установка, [3]. Визначено залежність вмісту піровуглецю від температури та способу нагрівання псевдозрідженого шару. Одержано капсульований матеріал з широким спектром вмісту піровуглецю (від 2 до 97% мас.) [4-7]. Експериментально вдалося підтвердити принципову можливість отримання карбіду кремнію та чистого кремнію з кварцового піску покритого піровуглецем. Частинки кварцового піску також розглядалися як модель мікротвелу ядерного реактору.

Ще одним напрямом досліджень є іммобілізація радіоактивної золи яка утворилася у результаті функціонування об'єктів енергетики шляхом газофазного ущільнення її піровуглецем. В якості моделі радіоактивної золи автори використовували зольні залишки вугільної теплоенергетики, які потенційно можуть представляти джерела іонізуючого випромінювання [8-9]. У результаті серії дослідів у спеціально створеній лабораторній установці з електротермічним псевдозрідженим шаром вдалося нанести піровуглецеве покриття на даний тип золи. Проведена оцінка радіаційно-захисних властивостей покриттів, показано, що після покриття частинок золи піровуглецем іонізуюче β - випромінювання знизилося приблизно на 30-35 %, α -активність зменшилася на 28 %.

1. Пат. 117157 Україна, МПК В01J 8/18(2006.01), В01J 8/42(2006.01), В01J 19/14(2006.01), С01В 33/021(2006.01), С01В 33/021(2006.01), С30В 25/10(2006.01), С30В 28/14(2006.01), С30В 31/12(2006.01). Реактор для високотемпературних процесів у псевдозрідженому шарі / К.В. Сімейко, Б.І. Бондаренко, О.П. Кожан, В.М. Дмитрієв; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № а201506499; заявл. 01.07.2015; опубл. 26.06.2017, Бюл. № 12. – 8 с.

2. Пат. 83147 Україна, МПК C10G 9/32 (2006.01). Реактор для піролізу газоподібних вуглеводнів / В.О. Богомолов, Б.І. Бондаренко, О.П. Кожан, К.В. Сімейко; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № u201303318; заявл. 18.03.2013. опубл. 27.08.2013, Бюл.№16. – 7 с.
3. Пат. 86131 Україна, МПК (2013.01) B01J 8/18(2006.01), B01J 12/00. Реактор для високотемпературних процесів / В.О. Богомолов, Б.І. Бондаренко, О.П. Кожан, К.В. Сімейко; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № u201309320; заявл. 25.07.2013; опубл. 10.12.2013, Бюл. №23. – 7 с.
4. Богомолов В.А. Кожан А.П., Бондаренко Б.И., Ховавко А.И., Семейко К.В. Капсулирование кварцевого песка пироуглеродом в электротермическом псевдоожиге слое. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2013. № 5. С. 36 – 40.
5. К.В. Сімейко. Дослідження теплофізичних характеристик процесу піролізу метану в електротермічному псевдозрідженому шарі. Промислова теплотехніка. 2018. т.40, № 4. С. 83 – 90.
6. К.В. Семейко. Исследование характеристик и свойств пироуглеродных покрытий. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2018. № 1. С. 37 – 43.
7. К.В. Семейко, В.К. Безуглый, А.П. Кожан, Б.И. Бондаренко. Исследование процесса осаждения твердого углерода при пиролизе углеводородных газов. Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2015. № 2. С. 18 – 24.
8. Даваасурэн Д. Воздействие на окружающую среду зольного хранилища тепловой электростанции на примере Монголии / Д. Даваасурэн, С. Чонохуу, О. Бямба, Б. Доржсурэн, Б. Ганхурэл, Х. Ганхуяг, Т. Гэрэлмаа // Молодой ученый. 2015. №22. – С. 63-70.
9. Мауричева Т.С. Количественная оценка поступления радионуклидов в окружающую среду при работе угольных ТЭЦ (на примере ТЭЦ-1 г. Северодвинска) // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Москва. 2007. – 20 с.

Поздовжні електромагнітні хвилі у плазмі, лазерних пучках та наносистемах

Сорокопуд А.М.¹, Мішак А.А.¹, Заяць Т.М.¹, Симулик В.М.²

¹Ужгородський Національний Університет, Інженерно-технічний факультет, кафедра електронних систем, вул. Капітульна 13, 88000, м. Ужгород

e-mail: sorokopudat@gmail.com

²Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська 21, 88017, м. Ужгород

e-mail: vsimulik@gmail.com

Наукові дослідження проблематики поздовжніх електромагнітних хвиль започаткував Нікола Тесла. Щоб хоча б частково відокремити легенди про Н. Теслу від його фактичних досліджень, цікаво переглянути, наприклад, [1]. Перша відома теоретична робота про поздовжні електромагнітні хвилі [2] з'явилася у далекому 1941 р. Твердження наших днів про поздовжні електромагнітні хвилі у плазмі наведені, наприклад, у [3, 4], у плазмонах – у [5], в наносистемах у металах і на поверхні металів – у [6], а у сучасних експериментах з лазерними імпульсними пучками спостерігається поздовжня електрична звілья [7], і т.д.

Сучасне теоретичне обґрунтування існування таких хвиль [8] основане на зв'язку рівнянь Максвелла з безмасовим рівнянням Дірака, для якого існування поздовжніх компонент розв'язку є очевидним. Старт у [8] певною мірою завдячує результатам [9], де визначено відповідності між розв'язками, симетріями, лагранжіанами та законами збереження безмасового спінорного поля та електромагнітного поля у термінах напруженостей електричного \vec{E} і магнітного \vec{H} полів. Безпосередньо проблемі існування поздовжніх електромагнітних хвиль були присвячені роботи [10, 11]. Одна з ідей полягала у використанні для цієї мети певним чином узагальнених рівнянь Максвелла введених у розгляд на основі принципу максимально можливої симетрії, див., наприклад, [12]. Але найперспективнішим вважаємо вивчення таких хвиль у рамках стандартів класичної електродинаміки Максвелла.

Розглянемо стандартну систему рівнянь Максвелла (система одиниць $\hbar = c = 1$)

$$\begin{aligned} \partial_0 \vec{E} - \text{curl} \vec{H} &= -\text{grad} E^0, \quad \partial_0 \vec{H} + \text{curl} \vec{E} = 0, \\ \text{div} \vec{E} &= -\partial_0 E^0, \quad \text{div} \vec{H} = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

у якій густини струму і заряду мають вигляд

$$\vec{j}(x) = -\text{grad} E^0(x), \quad \rho(x) = -\partial_0 E^0(x). \quad (2)$$

Тут використано наступні позначення координат простору-часу Мінковського: $M(1,3) = \{x \equiv (x^\mu) = (x^0 = t, \vec{x} \equiv (x^j))\}; \mu=0,3, j=1,2,3.$

Розв'язок системи рівнянь Максвелла (1) шукаємо методом Фур'є, тобто у вигляді інтегралу Фур'є. Кінцево цей розв'язок має вигляд:

$$\begin{aligned}\vec{E}(x) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \sqrt{\frac{\omega}{2}} \left[(c_k^1 \vec{e}_1 + c_k^2 \vec{e}_2 + \alpha_k \vec{e}_3) e^{-ikx} + (c_k^{*1} \vec{e}_1^* + c_k^{*2} \vec{e}_2^* + \alpha_k^* \vec{e}_3^*) e^{ikx} \right], \\ \vec{H}(x) &= \frac{i}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \sqrt{\frac{\omega}{2}} \left[(c_k^1 \vec{e}_1 - c_k^2 \vec{e}_2) e^{-ikx} - (c_k^{*1} \vec{e}_1^* - c_k^{*2} \vec{e}_2^*) e^{ikx} \right], \\ E^0(x) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \sqrt{\frac{\omega}{2}} (\alpha_k e^{-ikx} + \alpha_k^* e^{ikx}).\end{aligned}\quad (3)$$

У (3) використано наступні позначення:

$$kx = \omega t - \vec{k}\vec{x}, \quad \omega = \sqrt{\vec{k}^2}, \quad (4)$$

$$\vec{e}_1 = \frac{1}{\omega \sqrt{2(k^1 k^1 + k^2 k^2)}} \begin{pmatrix} \omega k^2 - ik^1 k^3 \\ -\omega k^1 - ik^2 k^3 \\ i(k^1 k^1 + k^2 k^2) \end{pmatrix}, \quad \vec{e}_2 = \vec{e}_1^*, \quad \vec{e}_3 = \frac{\vec{k}}{\omega}. \quad (5)$$

Довільний коефіцієнт методу Фур'є у (3) вибрано з умови нормування енергії електромагнітного поля:

$$P^0 = \frac{1}{2} \int d^3x (\vec{E}^2 + \vec{H}^2) = \int d^3k \omega \left(|c_k^1|^2 + |c_k^2|^2 \right). \quad (6)$$

Очевидно, що вектор напруженості електричного поля $\vec{E}(x)$ у (3) містить поздовжню компоненту, амплітуда якої α_k . Скалярна функція $E^0(x)$ у (3) має ту саму амплітуду α_k і також визначає поздовжню хвилю, напрямком розповсюдження якої задає хвильовий вектор $\vec{e}_3 = \vec{k} / \omega$.

Оскільки густини струму і заряду у (2) задаються тією самою амплітудою α_k , що і поздовжні електрична та скалярна хвилі у (3), то робимо висновок, що електрична компонента $\vec{E}(x)$ та скалярна хвиля $E^0(x)$ існують у околі струмів і зарядів (2), які їх породжують. Таким чином, якісну гіпотезу багатьох авторів, див., наприклад, [3–7], що поздовжня електрична хвиля існує у околі зарядів і струмів, які її породжують, тут доведено строго математично.

Представлений результат має безпосереднє відношення до фізичної інтерпретації експериментів [3–7] і використаних там фізичних моделей. Станом на сьогодні з рівняннями (1) можемо зв'язати лише поздовжню електричну хвилю, але саме про таку хвилю свідчить експеримент [7].

1. S. Nedic, Infotex-Jahorina 16, 221 (2017).
2. V.C.A Ferraro, H.T. Flint, Proc. Phys. Soc. 53, 170 (1941).
3. L.M. Kovrizhnykh, V.N. Tsytoich, Sov. Phys. JETP 19, 1494 (1964).
4. L.S. Bogdankevich, A.A. Rukhadze, Sov. Phys. JETP 35, 126 (1972).
5. E.Yu. Petrov, A.V. Kudrin, Phys. Rev. A 94, 032107 (2016).
6. V.V. Datsyuk, O.R. Pavlyniuk, Nano. Res. Lett. 12, 473 (2017).
7. G. Miyaji et al, Appl. Phys. Lett. 84, 3855 (2004).
8. N.P. Khvorostenko, Rus. Phys. J. 35, 223 (1992).
9. V.M. Simulik, Theor. Math. Phys. 87, 386 (1991).
10. I.Yu. Krivsky, V.M. Simulik, Uzhg. Univ. Sci. Herald: Ser. Phys. 2, 121 (1998).
11. V.M. Simulik, arXiv: 1606.01738v1 [physics.class-ph] (2016).
12. V.M. Simulik, I.Yu. Krivsky, Rep. Math. Phys. 50, 315 (2002).

Sb-doped $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ photorefractive crystals in dynamic interferometry

Tsyhyka M., Grabar A.

*Institute of Solid State Physics and Chemistry, Uzhgorod National University,
 Pidhirna 46, 88000 Uzhgorod, Ukraine*

One of the most prospective applications of the photorefractive crystals is dynamic interferometry based on a two-wave mixing of laser beams that can be used for remote detection of small dynamic phase variations produced by vibrations of various objects [1]. Using a photorefractive crystal with fast response and high two-wave mixing gain at the used laser wavelength as a basic element of such interferometer provides adaptation to slow variation of phase, i.e. occurring in time longer than the response time of the photorefractive grating. These interferometers find numerous applications in optical schemes of laser diagnostics, measurements of small displacements, dynamic novelty filters etc.

We present the results of studies of the several schemes of dynamic interferometers based on doped $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (SPS) crystals known as efficient photorefractive materials for red spectral range. The high photorefractive parameters of SPS:Sb allow to construct a holographic scheme applicable for optical detection of microvibrations in wide frequency range by using a heterodyne principle, and frequency, amplitude and relative phase of the testing point can be measured.

The SPS:Sb crystal allows to construct a lensless scheme applicable for optical detection of microvibrations, and partially to observe 2D-patterns of vibrating rough surfaces, basing on the image formation in a space-limited dynamic hologram acting similarly to an optical pinhole. We demonstrate that such scheme can be used for the visualization of the dynamical wavefront distortion of the coherent light scattered by a vibrating rough surface.

Using the strong and fast beam fanning in SPS:Sb one can construct also a simple one-beam interferometer in which phase modulation of the input beam can be detected by modulation of the scattering intensity. By introducing the reference phase modulation (piezomirror) into this scheme, one can realize the advantages of the heterodyne principle and to measure frequency, amplitude and phase of the vibrating object by compensation of the phase modulation.

The main advantages of the dynamic interferometers on the basis of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$:Sb are an applicability of this material in red (600-700 nm) spectral region, partially possibility to use the irradiation of the low power CW diode lasers, without applying electric field to the sample. The cut-off frequency of the interferometer can be varied by change of the beam intensity, as well as the angle between interacting beams. The frequency region of the dynamical interferometer can be substantially enlarged by introducing the phase modulation into the reference beam. In this case one can register the frequency shift between the phase-modulated signal and pump beams. Besides, the phase-modulation technique can be used for measurements the material parameters, partially to study the peculiarities of the two-wave mixing gain dispersion in various doped compounds of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals.

1. Grabar A., Mathey P., Tsyhyka M., Gadrét G., Stoika I. Dynamic Holographic Interferometry with Doped $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Photorefractive Crystals. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. Vol. 867. 012027.

Структурні фазові переходи в органічних кристалах

Гроцький Є.М.¹, Ликах В.О.², Сиркін Є.С.³

¹Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

² Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

³ ФТИНТ імені Б. І. Веркіна НАН України, м. Харків

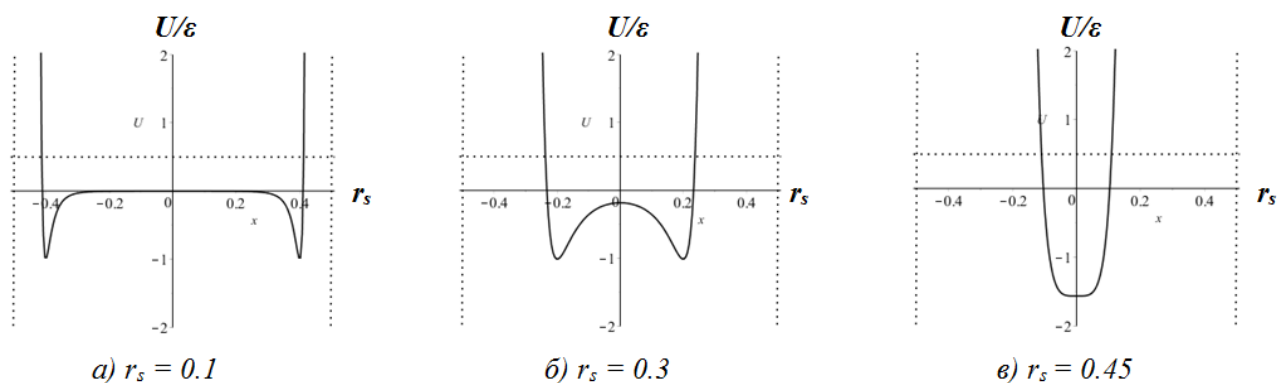
У складних органічних кристалах різні фізичні властивості включаючи структурні та електронні, можуть проявлятися при низьких температурах [1]. У цій доповіді ми досліджуємо просту модель, яка може описувати фазовий перехід від впорядкованих до невпорядкованих фаз у розглянутій системі.

Дослідимо одновимірну модель кристала, в якій плоскі великі органічні молекули контактують між собою широкими площинами. Взаємодія між площинами великих молекул має складну форму, але ми припускаємо, що вона визначається потенціалом Ленард-Джонса у формі:

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

де r_0 - рівноважна відстань між великими молекулами, а ε - глибина потенціальної ями. Припустимо, що дві маленькі молекули займають певне положення між великими. Для взаємодії малих молекул одна з одною і з великою молекулою використовуємо формулу (1) з заміною r_0 на r_s .

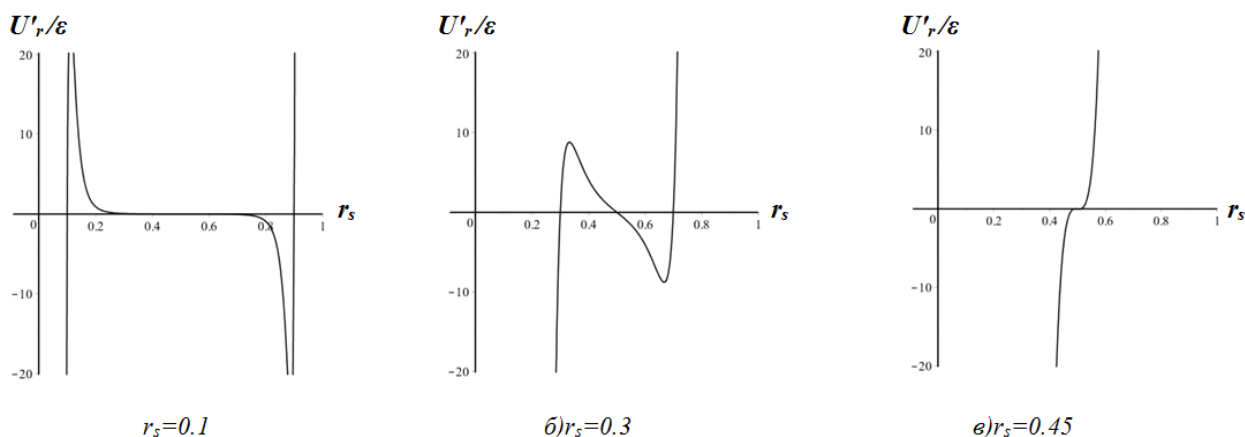
На мал. 1 показано, що при варіації параметра $s = r_s / r_0$ мала молекула має спочатку двоямний потенціал, який зменшується зі збільшенням s від 0 до 0,44, а при перевищенні останнього значення бар'єр між ямами зникає.



Мал. 1. Графіки залежності форми потенціалу малих молекул від відстані між великими.

Для більш точного аналізу ми використовуємо першу похідну по r , яка точніше відображає злиття потенціальних екстремумів. Нулі похідної відповідають екстремуму функції. Середній екстремум відповідає максимуму, а два бічних - мінімумам, і які далеко від точки злиття екстремумів описуються наближенням $r = r_s$ і $r = r_0 - r_s$. Як видно з рис. 2, саме поблизу злиття це наближення не годиться. Ми знаходимо точку злиття, висоту бар'єру потрібно при

цьому уточнювати. Графік для похідної дозволяє краще побачити момент злиття коренів, тобто біфуркацію (екстремуми на рис. 2).



Мал. 2. Графіки, що ілюструють точне значення потенціалу малих молекул.

Малі молекули зміщують положення рівноваги між великими і змінюють відстань між ними. Так, нове положення однієї великої молекули відносно іншої знайдемо, розклавши вираз взаємодії поблизу точки r_0 :

$$U = \varepsilon [s^{12} - 2s^6 + 12\delta(s^6 - s^{12}) + 36\delta^2 - 1]; \quad (2)$$

$$r = r_0(1 + \delta)$$

Умова мінімуму $\partial U / \partial \delta = 0$ призводить до положення рівноваги: $\delta_e = -(s^6 - s^{12}) / 6 < 0$. Тобто, при введенні малої молекули притягання великих молекул між собою збільшується, при цьому період молекулярного ланцюжка зменшується. Показано, що для електронейтральних молекул при низьких температурах відбувається структурний фазовий перехід. При швидкому охолодженні виникає неупорядкований розподіл малих молекул у двоямному потенціалі.

1. Kagawa F., Oike H. Quenching of charge and spin degrees of freedom in condensed matter //Advanced Materials. – 2017. – Vol. 29. – №. 25. – С. 1601979

Одержання композиту залізо-вуглецеві нанотрубки

Ушакова Л.М., Семенов Ю.І., Картель М.Т., Махно С.М.

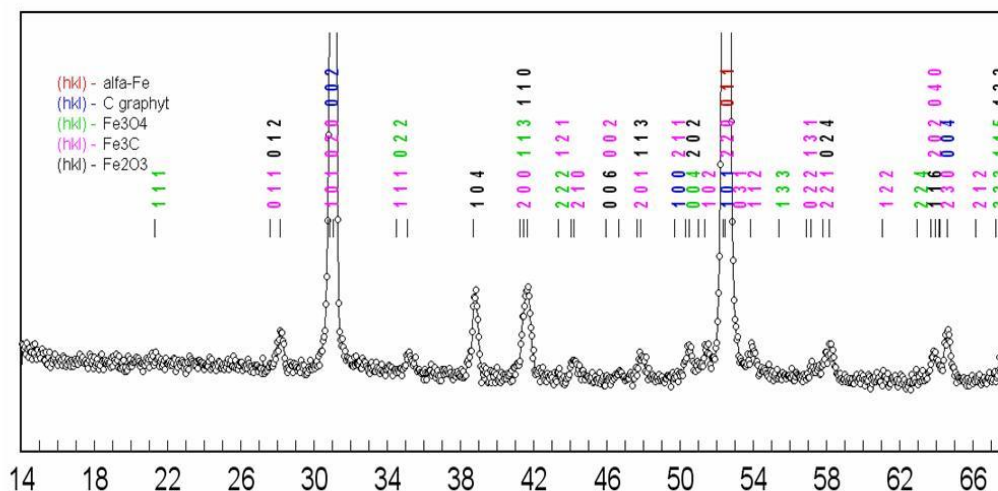
*Інститут хімії поверхні імені О.О.Чуйка НАН України, Київ, вул. Наумова, 17
milushakova@gmail.com*

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) ще з часу свого відкриття [1] є ідеальними для армування багатьох матеріалів. Зокрема, хороші результати показали дослідження із полімерами, графітом тощо [2], [3]. Такі матеріали дають змогу використовувати їх там, де потрібно збільшити витривалість, зменшити масу, де важливу роль відіграє міцність. Основні їх властивості це малий діаметр, висока міцність, хімічна стабільність. Проте, отримати однорідну дисперсію ВНТ в матриці очікуваного матеріалу є однією із проблемних задач.

Основною метою даної роботи є одержання металево-матричних композитів, де металевою матрицею виступає залізо.

Голодбергом [4] за допомогою електронної мікроскопії було проаналізовано зразки Fe-ВНТ та показано присутність цементиту. Шпак [5] та ін. за допомогою рентгенівської дифракції виявили, що в таких композитах залізо фіксується в трьох фазах: аустеніт γ -Fe, ферит α -Fe та цементит θ -Fe₃C.

В результаті рентенографічних досліджень отримали наступну картину: з концентрацією 1 % вуглецевих нанотрубок при короткотривалому нагріванні зразку спостерігаються сліди карбїду заліза. При надлишку вуглецевих нанотрубок в результаті реакції карбїдизації заліза утворилось 1 % карбїду заліза, 40 % графіту, 4 % Fe₃O₄ та 3 % Fe₂O₃.



Отже, дослідження показують, що вивчення можливості отримання нанокompозиту із залізною матрицею з вуглецевими нанотрубками є доволі перспективним напрямком.

1. Iijima S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, 354, 56-58.

2. Ю.І. Семенцов, С.М. Махно, С.В. Журавський, М.Т. Картель. Властивості композитів поліетилен-вуглецеві нано трубки. Хімія, фізика та технологія поверхні. 2017. Т. 8. № 2. С. 107-119.
3. Ян Дж., Фан З., Жи Л., 2012. Функционализированные углеродные нанотрубки и их улучшенные полимеры (глава 8.17), Наука о полимерах: всеобъемлющий справочник, Кшиштоф Матияшевский и Мартин Меллер (ред.), Elsevier, Амстердам, 2012, 439 -478.
4. Golberg D., Mitome M., Müller Ch., Tang C., Leonhardt A., Bando Y., 2006, Atomic structures of iron-based single-crystalline nanowires crystallized inside multi-walled carbon nanotubes as revealed by analytical electron microscopy, *Acta Materialia*, 54(9), 2567-2576.
5. Shpak A.P., Kolesnik S.P., Mogilny G.S., Petrov Yu.N., Sokhatsky V.P., Trophimova L.N., Shanina B.D., Gavriljuk V.G., 2007, Structure and magnetic properties of iron nanowires encased in multiwalled carbon nanotubes, *Acta Materialia*, 55(5), 1769-1778.

Корозійна тривкість стрічкових аморфних сплавів на основі Fe

Хрущик Х.І., Даниляк М.-О.М., Лопачак М.М., Івашко С.П., Бойчишин Л.М.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: hrystynahrushchychkemist@ukr.net

Аморфні металеві сплави (АМС) характеризуються міцністю і твердістю, що зумовлює їх високу зносостійкість, яка суттєво перевищує ці ж властивості їх кристалічних аналогів [1]. В багатьох агресивних середовищах (морська вода, основні та кислотні розчини) вони, практично, не кородують за відсутності дефектів кристалічної границі та міжзеренних меж [2]. Властивості цих матеріалів зумовлюються природою основного металу, а також композицією легуючих додатків, їхньою здатністю до окиснення. Висока корозійна стійкість з одного боку, та хімічна активність в окисно-відновних процесах з іншого, дає можливість використовувати аморфні металеві сплави як каталізatori у гетерогенному каталізі [3]. Тому АМС є об'єктами як фундаментальних досліджень, так і прикладних розробок для застосування у різних промислових галузях. *Метою даної роботи* — дослідити вплив легування RE аморфного сплаву на корозійну тривкість у 1М розчині КОН. *Об'єктом дослідження* — АМС складу Fe-Nb-B-RE вигляді стрічки товщиною 30 і шириною 20 мм отримали в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ.

Корозійну тривкість аморфних металевих сплавів (АМС) Fe-Nb-B-RE досліджено методом потенціометрії в 1 М водному розчині КОН, фіксуючи вільний потенціал поверхні (E), рис. 1, табл. 1. Стабільне значення E поверхні встановлюється з часом, тому вимірювання проводили протягом 20 хв. Поведінку АМС–електордів у розчині КОН оцінено за параметрами наведеними в таблиці 1: початкове (E_0) та кінцеве ($E_{кін}$) значення вільного потенціалу, їх різниця (ΔE) та швидкість зміни E за 60 с (v_{60}).

Таблиця 1. Результати хронопотенціометричного дослідження АМС-електродів у 1 М розчині КОН за температури 298 К

Склад АМС	E_0 , В	$E_{кін}$, В	$ \Delta E $, В	$v_{60} \cdot 10^4$, В/с
Fe ₈₄ Nb ₂ B ₁₄	-0.31	-0.62	0.31	6.67
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Y ₂	-0.28	-0.51	0.23	1.67
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Gd ₂	-0.28	-0.36	0.08	1.67
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Tb ₂	-0.24	-0.34	0.10	1.67
Fe ₈₂ Nb ₂ B ₁₄ Dy ₂	0.29	-0.44	0.15	1.67

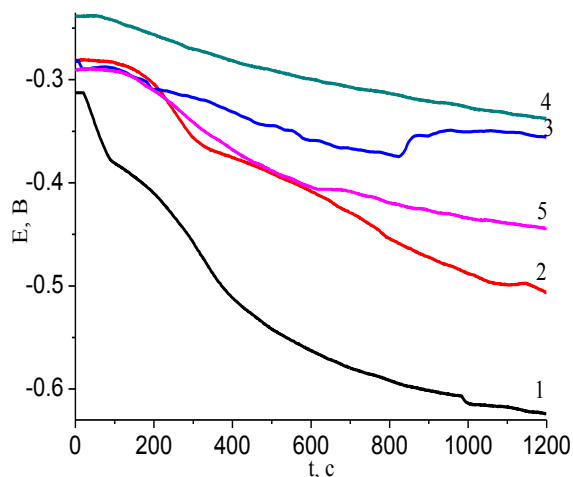


Рисунок 1. Встановлення вільного потенціалу АМС-електродів: 1 – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, 2 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, 3 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Gd}_2$, 4 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, 5 – $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_2$ з часом у 1 М розчині КОН за температури 298 К

Із отриманих результатів видно, що легування RE сплаву $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$ збільшує значення вільного потенціалу, тобто покращує корозійну тривкість у даному середовищі. Аморфний сплав легований 2 ат. % Tb проявляє найвищу корозійну тривкість 1 М розчину КОН при 298 К.

1. Беднарська Л.М. Вплив елементного складу аморфних металевих сплавів Fe–Me–Si–B на каталітичну активність у окисно-відновлювальних реакціях / Л.М. Беднарська, О.М. Герцик, М.О. Ковбуз // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 53–57.
2. Green T. Kinetics of the deuterium and hydrogen evolution reactions at palladium in alkaline solution / T. Green, D. Britz // Electroanalyt. Chem. – 1996. – Vol. 412. – P. 59–66.
3. Герцик О. М. Аморфізація та елементний склад металевих сплавів як антикорозійні чинники / О.М. Герцик, М.О. Ковбуз, Л. М. Беднарська // Фіз.–хім. мех. матер. – 2001. – № 2. – С. 172–174.

Діаграми стану систем на основі оксидів рідкісноземельних елементів як основа створення нових матеріалів

Чудінович О. В.

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського 3, м. Київ, 03142, Україна,
e-mail: chudinovich_olia@ukr.net*

Діаграми стану на основі рідкісноземельних оксидів представляють як науковий, так і практичний інтерес для отримання перспективних керамічних матеріалів функціонального призначення. Легування оксиду лантану різними оксидами рідкісноземельних елементів (РЗЕ) дозволяє отримати матеріали з особливими оптичними, люмінесцентними, діелектричними властивостями, що робить його привабливим в якості матеріалу для фотоперетворювачів. Отримання прозорої анізотропної кераміки можливе на основі складних оксидних фаз $\text{LnLn}'\text{O}_3$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{РЗЕ}$) із структурою типу перовскиту, легованого люмінесцентними добавками ($\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) [1, 2].

Для вивчення взаємодії фаз у досліджуваних системах як вихідні речовини використовували La_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 та Er_2O_3 з вмістом основного компоненту 99,99 % та азотну кислоту марки “ЧДА”. Зразки готували з концентраційним кроком 1–5 мол. % із розчинів нітратів з наступним випарюванням та розкладом нітратів на оксиди шляхом прожарювання при 800 °С протягом 2 годин. Порошки пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10–30 МПа. Термообробку зразків проводили у печі з нагрівачами H23U5T (фехраль) при 1100 °С і у печі з нагрівачами з дисиліциду молібдену (MoSi_2) при 1500 °С на повітрі. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури із швидкістю 3 град/хв. Випал зразків був неперервним. Фазовий склад зразків досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА).

Рентгенофазовий аналіз зразків виконано за методом порошку на установці ДРОН-3 при кімнатній температурі ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання). Крок сканування складав 0,05–0,1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 15 до 90°. Періоди кристалічних ґраток розраховано по методу найменших квадратів, використовуючи програму LATTEC з похибкою не нижче 0.0001 нм для кубічної фази. Для визначення фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS Міжнародний центр дифракційних даних 1999).

У потрібних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3(\text{Er}_2\text{O}_3)$ нові фази не виявлено. Характер фазових рівноваг визначає будова обмежувачих подвійних систем. Встановлено, що в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1100 °С утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (С) модифікації Y_2O_3 і Yb_2O_3 , гексагональної (А) та моноклінної (В) модифікації La_2O_3 та впорядковані фази типу перовскиту LaYO_3 і LaYbO_3 (R), а в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ при 1500 °С утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (С) модифікації Y_2O_3 і Er_2O_3 , гексагональної (А) та моноклінної (В) модифікації La_2O_3 та впорядкованих фаз типу перовскиту

LaYO₃ і LaErO₃ (R). У досліджених системах утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі упорядкованих фаз типу перовскиту. Додавання іонів ітербію Yb³⁺ та Ер³⁺ приводить до заміщення ними іона ітрію Y³⁺ у вузлі В та підвищення стабільності R – фази (збільшення температури перетворення).

1. Wang S. F. Transparent ceramics: Processing, materials and applications / S. F. Wang, J. Zhang, D. W. Luo [et al.] // Progress in Solid State Chem. – 2013. – Vol. 41. – P. 20–54.
2. Liu Zehua. Composite ceramic with high saturation input powder in solid-state laser lighting: Microstructure, properties, and luminous emittances / Zehua Liu, Shuxing Li, Yihua Huang [et al.] // Ceramics International.- 2018.- Vol. 44, Iss. 16 - P. 20232 - 20238.

Закономірності впливу холодного ізостатичного пресування на властивості твердого сплаву ВК8

Шеремет В.І.¹, Акімов Г.Я.², Андрєєв І.В.³, Романенко Ю.М.¹, Соловйова Т.О.¹

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ, Україна

²Донецький фізико-технічний інститут імені О.О. Галкіна НАН України, м. Київ, Україна

³Науково-дослідний інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ, Україна

scheremet.vitaliy@yandex.ua

Тверді сплави, зокрема вольфрамокобальтові, отримують методом порошкової металургії. Недоліками, стандартного для твердосплавної промисловості, одновісного пресування є нерівномірний розподіл щільності по об'єму та унеможливлення формування виробів при відносно високих тисках (>90МПа). Рішенням цих проблем є застосування холодного ізостатичного пресування (ХІП) на заздалегідь сформованих заготовках.

В фундаментальних працях [1, 2] описується поведінка порошків при ізостатичному пресуванні і тенденція зміни властивостей в залежності від режимів ХІП. Порівняння властивостей матеріалів отриманих одновісним пресуванням з властивостями тих самих матеріалів отриманих ХІП висвітлено в роботах [3, 4].

Мета роботи: дослідження та порівняння властивостей отриманих зразків ВК8 при ХІП 0.2, 0.3 та 0.4 ГПа. Опис процесів, що відбуваються в матеріалі на кожній стадії виготовлення заготовок та відслідковування закономірностей їх взаємозв'язку з отриманими властивостями, як рушій задання параметрів матеріалу.

Методика проведення досліджень. Суміш 8%_{мас.} порошку Со і 92%_{мас.} порошку WC пресували під тиском 70 МПа. Отримані одновісним пресуванням сформовані штабики піддавали ХІП в 0.2, 0.3 та 0,4 ГПа, після, спікали в вакуумі при температурі 1440 °С.

Твердість вимірювалась методом індентування за Віккерсом. Методом гідростатичного зважування, на вагах «ВЛР-200м», вимірювалась щільність зразків. Коерцитивну силу Н_{см} (кА/м) вимірювали на приладі «Кобальт-1». Морфологія та структура відполірованих зразків досліджувалась на оптичному мікроскопі.

Результати та обговорення. Про збільшення дисперсності кобальту якісно судилось з підвищення коерцитивної сили (рис. 1 б), оскільки її ріст свідчить про збільшення питомої площини поверхні зерен [5].

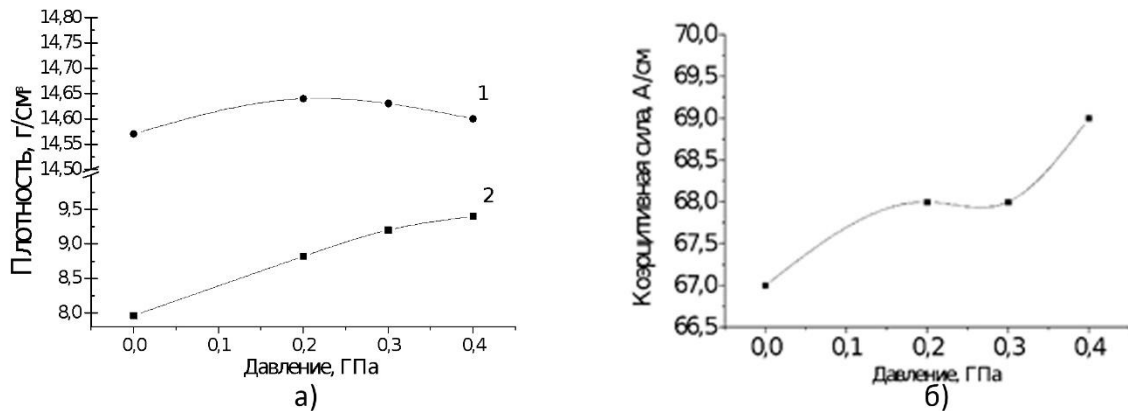


Рис. 1 – Залежність щільності до (а-2) та після спікання (а-1) та коерцитивної сили (б) від тиску пресування

Зміна тенденції росту після 0,2 ГПа є показником вичерпання ресурсу пластичності Со. Стрімко уповільнюється дислокаційний механізм ущільнення.

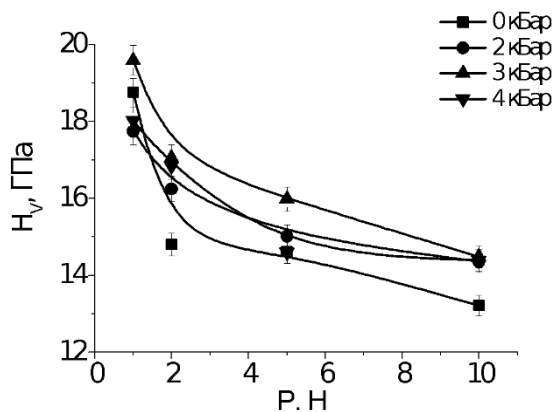


Рис. 2 – Залежність мікротвердості від тиску ХІІІ

Твердість (Рис. 2) добре узгоджується з розподілом розмірів товщини прошарку кобальту (рис. 3 б), адже максимальний пік об'ємного вмісту та максимальна твердість припадають на зразки отримані при 3 кБар. Це свідчить про вирішальний вклад саме кобальту на показники твердості. Це пов'язано з напруженим станом в пересиченому дислокаціями кобальті.

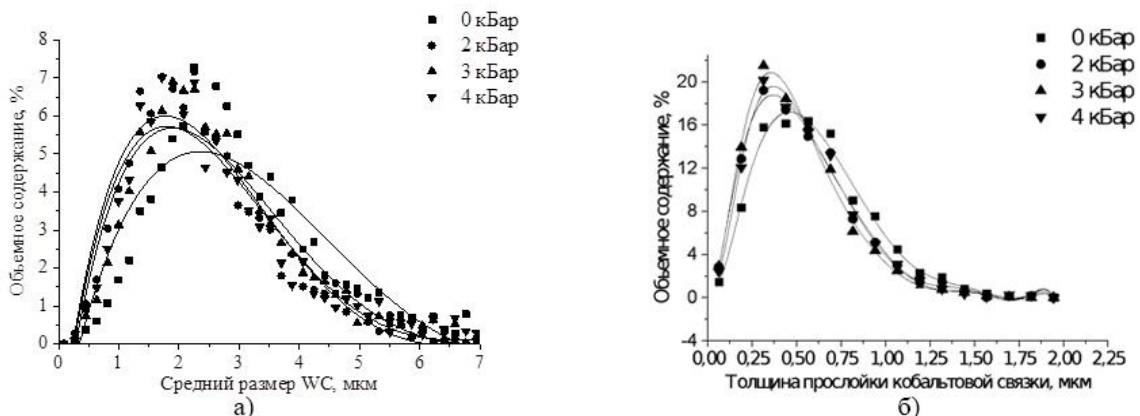


Рис. 3 – Розмір зерен WC (а) і товщина прошарку Со (б) при різних тисках ХІІІ

Висновки. Застосування ХІП на сформованих зразках позитивно позначилося на властивостях твердого сплаву ВК8. Зокрема, спостерігається ріст вирішального, для більшості твердосплавних виробів, показника – твердості. Визначено, що вирішальним в становленні твердості є кобальт. Ці фактори зумовлюють наукову зацікавленість та перспективність ХІП в якості технології з можливістю прямого впливу на властивості матеріалу.

1. Акимов Г. Я. Явление самодеформирования при гидростатическом сжатии порошков, состоящих из ионно-ковалентных монокристаллов субмикронного размера. Физика Твердого Тела. – 1996. - т. 38. - №2. - с.654-658.
2. Акимов Г.Я. Холодное изостатическое прессование как способ получения керамических изделий с высоким уровнем физико-механических свойств. Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. - №8. - с.21-26.
3. Influence of cold isostatic pressing on compaction and properties of Mg-PSZ ceramics / Dušan Galusek, P. Znášik, Jan Majling // Journal of Materials Science Letters (August 1999). – P. 1346-1351.
4. Influence of cold isostatic pressing on the magnetic properties of Ni-Zn-Cu ferrite / Trong Trung Le, Zarel Valdez-Nava, Thierry Lebey [et al.] // AIP Advances 8, 047806 (2018). – Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.4994210>
5. Преображенский А.А. Теория магнетизма, магнитные материалы и элементы. – М.: Высш.шк., 1982. – 288 с.

Температурні і частотні залежності діелектричних властивостей стекол в системах Ag-As-S(Se)

Шпак О.І.

Ужгородський національний університет, Україна,
88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

Результати дослідження дисперсії діелектричної проникності ϵ деяких складів стекол систем Ag–As–Se представлені на рис.1. Вимірювання показали, що частотна залежність діелектричної проникності в широкому інтервалі частот практично відсутня, а тангенс діелектричних втрат $tg\delta$ зменшується зі збільшенням частоти. Збільшення вмісту як $Ag_2S(Se)$ призводить до збільшення ϵ вихідних $As_2Se_3(Se_5)$. Така поведінка параметрів ϵ і $tg\delta$ характерна і для сплавів системи Ag–As–S.

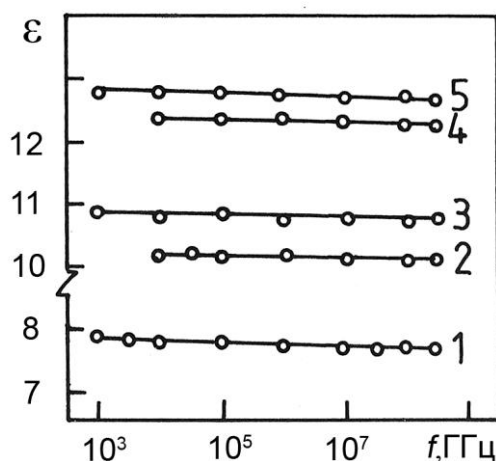


Рис.1. Частотна залежність діелектричної проникності при $T=295$ K для стекол систем Ag–As–Se: 1 – As_2Se_5 ; 2 – $(Ag_2Se_5)_{10}(As_2Se_5)_{90}$; 3 – As_2Se_3 ; 4 – $(Ag_2Se)_7(As_2Se_3)_{93}$; 5 – $(Ag_2Se)_{10}(As_2Se)_{90}$.

Відсутність дисперсії діелектричної проникності та її незначна залежність від температури для області температур $T < T_g$ свідчить про те, що величина ϵ сплавів цих систем визначається в основному пружними видами поляризації: електронної і атомної. Після вимкнення електричного поля зміщена полем система зарядів за час $10^{-16} \div 10^{-17}$ с (електронна поляризація R) і $10^{-13} - 10^{-14}$ с (атомна поляризація $P_{ат}$) повертається у вихідне положення, що призводить до зникнення дипольного моменту. Внаслідок малої інерційності електронної і атомної поляризацій, діелектрична проникливість обумовлена цими механізмами, практично не залежить від частоти і слабо залежить від зміни температури. В матеріалах, діелектричні втрати яких визначаються R і $P_{ат}$, дисперсія ϵ відсутня до частот порядку 10^{12} Гц, а запізнення (тобто дисперсія) електронної і атомної поляризацій повинно проходити в оптичному і інфрачервоному діапазоні частот. Слаба температурна залежність $\epsilon(T)$ при $T < T_g$

пов'язана з жорсткістю структурних одиниць (СО), що беруть участь в пружній електронній і атомній поляризаціях.

В області $T > T_g$ спостерігається значне збільшення $\varepsilon(T)$, причому для більшості халькогенідних матеріалів це збільшення має експоненціальний характер і описується виразом $\frac{\varepsilon(T)}{\varepsilon(T_k)} \sim \exp\left(\frac{-\Delta E_\varepsilon}{kT}\right)$, де $\varepsilon(T_k)$ – діелектрична проникність при кімнатній температурі, а ΔE_ε – енергія активації. Область температур розм'якшення характеризується більш лабільною структурою, в результаті чого полегшується часткова орієнтація СО або дипольних угруповань в електричному полі, що призводить до помітного росту діелектричної проникливості. Така поведінка $\varepsilon(T)$ може бути пов'язана також з поляризацією, обумовленою взаємодією поля з носіями струму.

Результати дослідження дисперсії діелектричної проникності в довгохвильовому діапазоні показують, що збільшення частоти призводить до незначного зменшення ε і $\text{tg}\delta$. Зменшення ε пов'язано, мабуть, з віддаленням вимірювальної частоти від частот максвелівської релаксації. При цьому не можна виключати і роль дипольних релаксаційних втрат, викликаних наявністю в сплавах систем Ag–As–Se слабозв'язаних іонів срібла, а також наявністю дипольних структурних угруповань типу $\text{Ag}^+\text{Se}^-\text{AsSe}_{2/2}$. Збільшення вмісту Ag_2Se в сплавах призводить до зростання ε . Так, для стекол розрізів $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_5(\text{As}_2\text{Se}_3)$ при $T=300$ К на частоті 15 ГГц величина діелектричної проникності знаходиться в межах 6.0 – 8.5 одиниць. Температурна залежність ε в цьому частотному діапазоні незначна, при цьому збільшення частоти призводить до більш слабкої зміни діелектричної проникності.

Результати експериментальних досліджень провідності халькогенідних стекол вказують на наступні закономірності $\sigma_n(\omega, T)$. При низьких температурах $\sigma(\omega)$ не залежить від температури. При температурах $T \geq 100-150$ К показник степені S у виразі $\sigma(\omega) \sim \omega^S T^m$ зменшується з ростом T . Значення цього показника знаходяться в межах 0.7 – 0.9. Нарешті, при високих T спостерігається пік в залежності $\sigma(\omega)$ від температури, причому температура піку $T \sim |\ln(\omega\tau_0)|^{-1}$, де τ_0 – характерний час релаксації, що знаходиться в межах $10^{-13} \div 10^{-12}$ с.

Термооптические свойства стеклообразных сплавов системы As-S

Шпак И.И.

Ужгородский национальный университет, Украина,
88000, Ужгород, ул. Пидгирна, 46

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) находят широкое прикладное использование в оптоэлектронике и лазерной техники ИК-диапазона, оптической записи информации, волоконной оптике и оптической пирометрии, где существенны их рефрактометрические параметры, в том числе и температурный коэффициент показателя преломления dn/dT . В данной работе приводятся результаты исследования температурной зависимости показателя преломления n стекол системы As_xS_{1-x} ($10 \leq x \leq 40$).

Для анализа зависимости $n(T)$, в основном используются или эмпирические дисперсионные выражения, аналогичные выражениям Зельмейера или Лоренц-Лорентца, где коэффициент dn/dT находится из температурных зависимостей собственных частот и дисперсионных параметров эквивалентных осцилляторов, или же для этой цели применяются соотношения, связывающие показатель преломления и ширину запрещенной зоны (в частности, известное правило Мосса, соотношения Уэмпла-Ди Доменико, оптико-рефрактометрическое соотношение и т.д). Такой подход [1] позволил дать в целом удовлетворительное качественное описание температурных зависимостей $n(T)$ как в кристаллических, так и в аморфных полупроводниках, в том числе определить знак dn/dT и оценить его величину с точностью в пределах порядка.

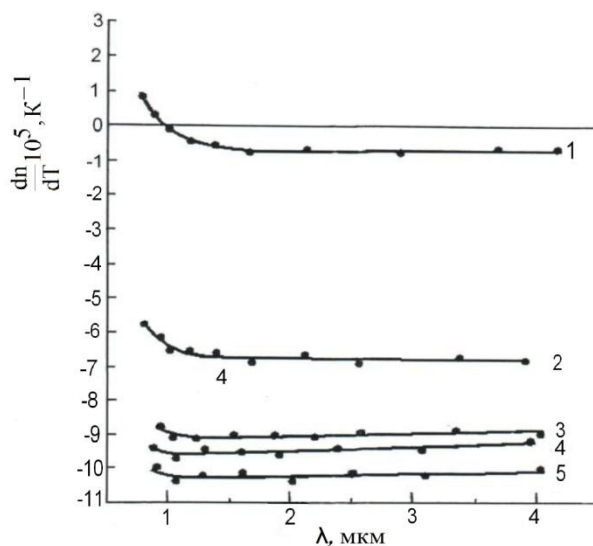


Рис.1.Спектральная зависимость коэффициента dn/dT стеклообразных сплавов разреза As_xS_{100-x} : 1 – $As_{40}S_{60}$; 2 – $As_{30}S_{70}$; 3 – $As_{28}S_{72}$; 4 – $As_{25}S_{75}$; 5 – $As_{20}S_{80}$.

На рис.1 представлены результаты исследования зависимости коэффициента dn/dT стеклообразных сплавов системы As_xS_{100-x} от длины волны. Из него следует, что dn/dT зависит от длины волны λ и в исследуемой

спектральной области эта зависимость наиболее сильно выражена в области $\lambda < 1.5$ мкм. Для стекла состава As_2S_3 параметр dn/dT при изменении длины волны в области $\lambda \sim 1$ мкм меняет знак, а для остальных составов характерно его отрицательное значение. Кроме этого, для всех исследованных составов наблюдается значительная зависимость температурной производной показателя преломления от температуры: dn/dT растет с повышением T . Согласно [2], используя одноосцилляторную модель, коэффициент dn/dT для халькогенидных стекол в области, отдаленной от полос фоновонного поглощения можно представить в виде суммы двух составляющих:

$$\frac{dn}{dT} = -\frac{6\pi\chi_e}{n} \alpha - \frac{4\pi\chi_e}{n} \frac{1}{\omega_g} \frac{d\omega_g}{dT} \frac{1}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_g}\right)^2},$$

где α_L – коэффициент линейного расширения, χ_e – электронная поляризуемость, ω_g – частота осциллятора. Первая составляющая возникает за счет изменения с температурой плотности стекла, другая – за счет изменения с температурой энергетической структуры стекла, т.е. величины ω_g . Учитывая, что параметр $d\omega_g/dT$ принимает отрицательное значение, составляющие (2) имеют противоположные знаки. В видимой области спектра для стекол $As-S$ преобладает первая составляющая. По мере приближения к полосам собственного поглощения ($\omega \rightarrow \omega_g$) вторая составляющая возрастает, и при определенной длине волны указанные составляющие приводят к их равенству, т.е. dn/dT принимает нулевое значение. Для длин волн, меньше некоторой предельной λ_0 , вторая составляющая будет определять знак температурной производной n . Кроме этого, полученные результаты показывают, что значение λ_0 зависят от величины запрещенной зоны исследуемых стекол, иными словами, чем меньше ω_g , тем больше λ_0 . Среди исследуемых стекол только As_2S_3 принимает значение $dn/dT=0$ и определенное нами значение λ_0 равно ~ 0.96 мкм. Для остальных составов точки находятся вне исследуемой области спектра. Отрицательное значение коэффициента dn/dT свидетельствует о том, что в исследуемой области спектра доминирующую роль играет температурное изменение плотности стекол.

Таким образом, температурно–спектральную зависимость показателя преломления стеклообразных сплавов системы $As-S$ можно удовлетворительно объяснить в рамках одноосцилляторной модели. Величина и знак температурной производной показателя преломления определяется двумя вкладками: за счет изменения с температурой плотности стекол и температурным изменением энергетической структуры стекла. Установлено, что указанная модель неприемлема для количественных оценок в спектральной области, близкой к полосам собственного поглощения.

1. А.В.Мезенов, Л.Н.Сомс, А.И.Степанов. Термооптика твердотельных лазеров. – Ленинград.: Машиностроение, 1986. – 183 с.
2. Y.Tsay, B.Bendov, S.S. Mitra. Phys.Rev.B. –1973.–V.8, N11.– P. 2688–2694.

Розрахунок профілів розподілу електронних станів в області краю власного поглинання стекол Ag–As–Se

Шпак О.І.

Ужгородський національний університет, Україна,
88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

Для реальної картини розподілу густини станів (ГС) в околі критичних енергій E_c і E_v необхідно враховувати як результати теоретичних розрахунків електронних станів в області хвостів при різних типах розупорядкування, так і експериментальні дані по оптичному поглинанню в області краю.

Будемо виходити із загальних виразів для густини стану в області країв V– і C–зон [1]:

$$g(E) \sim (E_v - E)^{\gamma_v - 1} \text{ при } E < E_v \quad (1a)$$

$$g(E) \sim (E - E_c)^{\gamma_c - 1} \text{ при } E > E_c \quad (1б)$$

де γ_v і γ_c визначені топологічними інваріантами центрів смуг в C– і V– зонах. В області краю для аналізу розподілу ГС для стекол в літературі розглядаються наступні вирази:

$$\begin{aligned} \rho(E) &\sim e^{\beta E} \\ \rho(E) &\sim e^{\beta E^2}, \text{ при } E_v \leq E \leq E_c \end{aligned} \quad (2)$$

Ці вихідні вирази для розподілу ГС характерні практично для всіх теоретичних робіт, присвячених розрахункам густини станів в області краю і дослідження впливу різних типів безладу на енергетичний спектр неупорядкованих матеріалів [1,2].

Для розрахунку коефіцієнта поглинання в області краю $\alpha(h\nu)$ виберемо наступні моделі густини станів [1]:

$$\rho_i(E) = \theta(E_c - E) \bar{\rho}_c e^{\beta_c(E - E_c)} + \theta[E - E_c] \bar{a}_c \sqrt{E - E_c + \left(\frac{\bar{\rho}_c}{\bar{a}_c}\right)^2}, \quad (3a)$$

$$\rho_j(E - h\nu) = \theta(E - h\nu - E_v) \bar{\rho}_v e^{\beta_v(E_v - E + h\nu)} + \theta[E_v - E + h\nu] \bar{a}_v \sqrt{E_v - E + h\nu + \left(\frac{\bar{\rho}_v}{\bar{a}_v}\right)^2}, \quad (3б)$$

де $\theta(\epsilon \leq 0) = 0$, $\theta(\epsilon > 0) = 1$ т $\theta[\epsilon < 0] = 0$, $\theta[\epsilon \geq 0] = 1$ – функція Хевісайда.

Будемо виходити із загального виразу для $\alpha(h\nu)$:

$$h\nu \cdot \alpha(h\nu) = \sum_{i,j} A_{ij} \int \rho_i(E) \rho_j(E - h\nu) dE \quad (4)$$

де $i, j = N_v, N_c, L_v, L_c$. Повний аналітичний розрахунок всіх складових $\alpha(h\nu) = \alpha_{LL} + \alpha_{LN} + \alpha_{NL} + \alpha_{NN}$ приведено в наближенні $\beta_c = \beta_v$ та $\frac{\bar{\rho}_c}{\bar{a}_c} = \frac{\bar{\rho}_v}{\bar{a}_v}$ для

моделей ГС (3a) і (3б). Розв'язання відповідного інтегрального виразу визначалось на класі параметрично заданих функцій (3, а–б). Параметри моделі знаходились із умови мінімуму функціоналу

$$\overline{f}(A, \overline{\rho}_c, \overline{\rho}_v, \overline{a}_c, \overline{a}_v, \dots) = \int d\varepsilon P(\varepsilon) \left[\varepsilon \alpha(\varepsilon) - \overline{A} \int dE g_i(E) g_j(E - \varepsilon) \right]^2 \quad (5)$$

по шуканим параметрам, де $P(\varepsilon)$ – вагова функція. Шляхом варіювання двох параметрів β_c і β_v добивалися узгодження форми і спектральної поведінки $\alpha(h\nu)$ для певного складу з експериментальною кривою поглинання. Отримані в результаті розв'язку інтегрального рівняння (5) параметри використовувались для розрахунку інтегральної N_s густини стану в хвості валентної зони і зони провідності (рис.1.)

$$N_s^{c:v} = \int \rho(E) dE \quad (6)$$

Із розрахунків і моделювання краю поглинання сплавів $(Ag_2Se)_x(As_2Se_5)_{100-x}$ впливають два важливі висновки: а) для всіх складів $x \geq 0 \div 10$ хвіст зони провідності спадає різкіше хвоста валентної зони, тобто $\beta_c \geq \beta_v$; б) збільшення вмісту Ag_2Se приводить до уширення, як хвоста валентної зони, так і зони провідності, але починаючи із складу $x \geq 5 \rightarrow \beta_c \gg \beta_v$. Це значить, що оптичний хвіст, зареєстрований на експерименті, являє собою хвіст розподілу густини станів валентної зони. Специфічна поведінка N_c для складів $x=5, 10$ (згини), показує, що поява «плеча» оптичного хвоста при цих складах не є власним, а пов'язана з дефектами структурної сітки стекло.

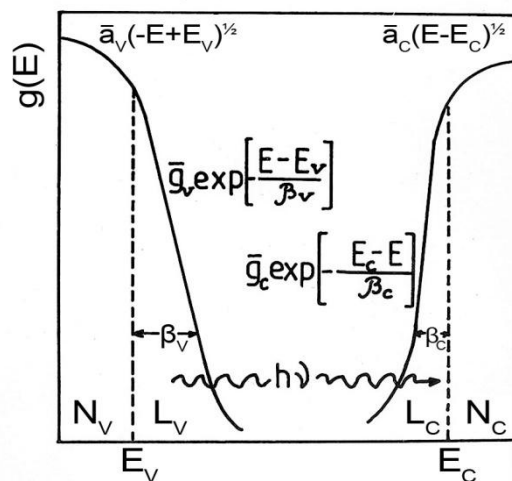


Рис.1. Схематичний розподіл станів з експоненціальними хвостами ГС_v і ГС_c. До розрахунку $\alpha(h\nu)$ по формулі (4).

Проведені розрахунки, сучасні експериментальні результати по оптичному поглинанню показують, що розглянута модель якісно пояснює зміни форми краю при варіації складу сплавів системи Ag–As–Se. Хоча форма краю і ускладнена електрон–фононою взаємодією, зміна нахилу, ймовірно, відображає зміни розподілу станів в хвості.

1. Бонч–Бруевич В.Л. Вопросы электронной теории неупорядоченных полупроводников / В.Л. Бонч–Бруевич // –УФН. –1983. –Т.140, в.4. –С.583– 636.
2. Студеняк І.П., Краньчеч М., Курик М.В. Оптика розупорядкованих середовищ. – Ужгород: Говерла, 2008. – 224 с.

Швидкісний метод формування масивів наночастинок металів

Ясінко Т.І.¹, Чиж Р.В.¹, Поп М.М.^{1,2}, Пісак Р.П.¹, Онопко В.В.¹, Кириленко В.К.¹

¹Ужгородська лабораторія матеріалів оптоелектроніки та фотоніки Інституту проблем реєстрації інформації НАН України,

вул. Замкові сходи, 4, 88000, Ужгород, Україна, email:center.uzh@gmail.com

²Ужгородський національний університет, пл. Народна, 3, 88000 Ужгород, Україна

В [1-4], було показано, що неупорядковані масиви наночастинок (НЧ) благородних металів можна одержувати шляхом термічного відпалу на повітрі тонких нанорозмірних плівок золота і срібла, причому середній розмір наночастинок залежить від номінальної товщини плівок Au і Ag, температури їх відпалу та швидкості нагрівання. Такі морфологічні зміни призводять і до суттєвих змін в спектрах поглинання. Із збільшенням розмірів НЧ Au і Ag положення максимуму смуги поверхневого плазмонного резонансу (ППР) λ_m зсувається в ділянку більших довжин хвиль. Для масивів наночастинок Au значення λ_m знаходиться в межах 520-580 нм [1, 2], а для НЧ Ag – 480-510 нм [3, 4]. В цьому плані менш вивченими є плазмонні структури на основі плівок міді. В [5] досліджувалися оптичні характеристики тонких плівок Cu (20-120 нм), нанесених як на непідігрівані, так і на підігріті до 573 К скляні підкладки. В спектрах поглинання плівок Cu виявлені смуги поглинання (мінімальне значення при $\lambda=560$ нм), інтенсивність яких зменшується при зменшенні товщини плівок. Смуга поглинання при 700 нм, на думку авторів роботи [5], пов'язана з ефектом плазмонного поглинання.

В даній роботі наведені результати експериментів по формуванню неупорядкованих масивів НЧ Ag, Au, Cu методом швидкого радіаційного нагрівання.

Тонкі плівки срібла (4-20), золота (2-25) і міді (10-40 нм) були одержані на серійній вакуумній установці ВУП-4, дооснащеній рядом вузлів, які забезпечують задання, стабілізацію і контроль основних технологічних параметрів процесу напилення: температур випаровування та конденсації, товщини конденсату та швидкість його росту. Формування масивів НЧ Ag, Au, Cu проводилось за допомогою розробленого пристрою [3], який забезпечує радіаційне нагрівання підкладок з металевою плівкою до 700 К зі швидкістю 20-25 К/с на повітрі та стабілізацію їх температури в інтервалі 400-700 К. Дослідження морфології наночастинок міді проводили за допомогою атомно-силового мікроскопу Nanoscope III a Dimension 3100. Спектри пропускання масивів наночастинок досліджували за допомогою спектрофотометра Ocean Optics.

На рис.1 наведені АСМ-зображення масивів НЧ Ag (а, б) та спектр пропускання одного з масивів (в), одержаних шляхом швидкого (30-60 с) радіаційного нагрівання плівок срібла різної товщини на повітрі. Аналіз результатів АСМ досліджень та спектрів пропускання одержаних масивів показав, що розміри НЧ Ag в них ~20-80 нм, а значення λ_n знаходяться в ділянці спектру 490-510 нм. АСМ-зображення НЧ Ag та їх спектри пропускання

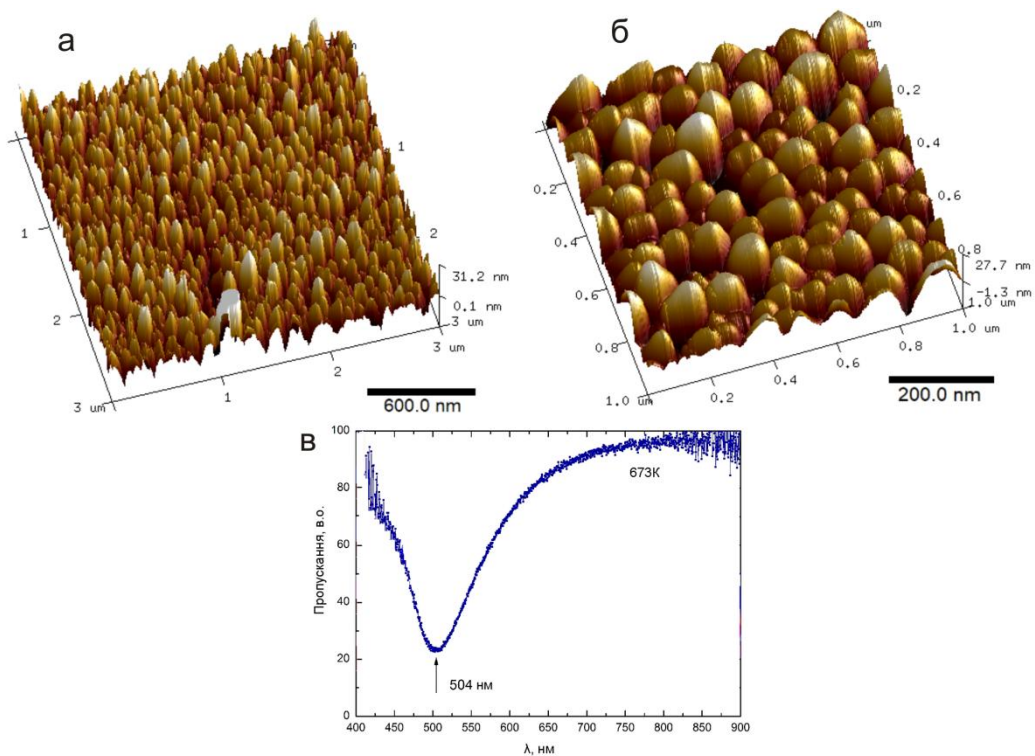


Рис.1. АСМ-зображення масивів НЧ срібла, сформованих шляхом швидкого радіаційного нагрівання плівок різної товщини (а, б) до $T=673$ К, та спектр пропускання одного з масивів (в)

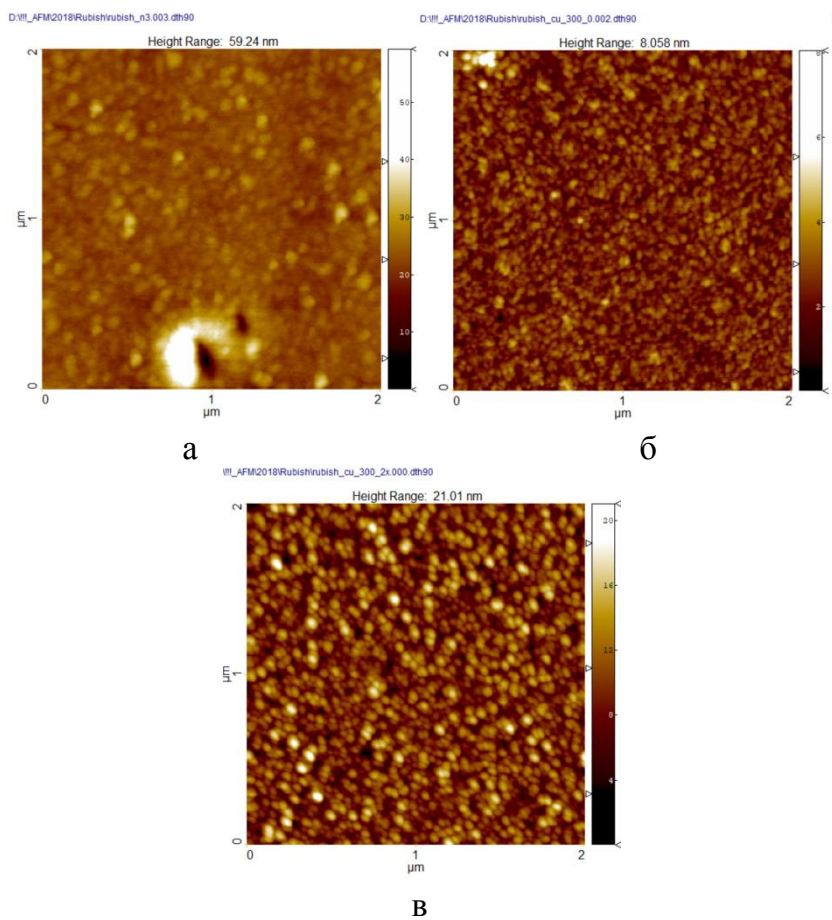


Рис. 2. АСМ-зображення поверхонь свіжо приготованої (а) та відпаленої при 573 К (б) і 623 К (б) плівок міді

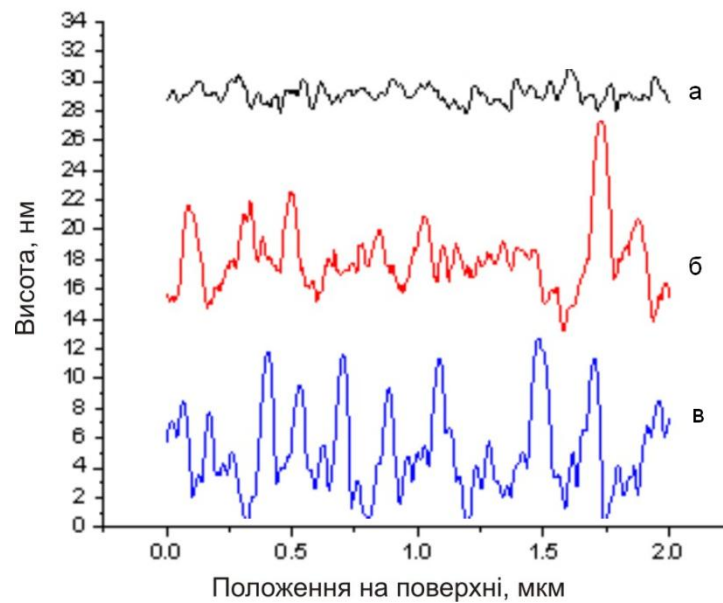


Рис. 3. Перерізи АСМ-зображень поверхневих рельєфів, наведених на рис. 2

подібні наведеним в [1, 2]. Встановлено, що розміри НЧ Ag і Au та значення λ_n залежать від товщини вихідних плівок та температури відпалу.

На рис. 2 наведені АСМ-зображення, а на рис. 3 відповідні перерізи вибраних рельєфів поверхні свіжоприготованої (а) та відпаленої при температурах 573 К (б) і 623 К (в) плівки міді товщиною 30-35 нм. Видно, що швидке радіаційне нагрівання плівок міді на повітрі призводить до формування неупорядкованих масивів НЧ Cu з розміром наночастинок $\sim 15-30$ нм (рис. 2 б) та $\sim 30-50$ нм (рис. 2 в), відповідно. Дослідження спектрів пропускання масивів НЧ Cu за допомогою волоконного спектрофотометра Ocean Optics показали, що положення смуги поверхневого плазмонного резонансу знаходиться у видимій області спектру. Встановлено, що середній розмір наночастинок і положення максимуму смуги ППР залежить від температури відпалу.

1. Trunov M.L. Light-induced mass transport in amorphous chalcogenides/gold nanoparticles composites [Text] / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, P.M. Nagy [et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2013. – V. 16. – N. 4. – P. 354-361.
2. Trunov M.L. Light-induced mass transport in amorphous chalcogenides: Toward surface plasmon-assisted nanolithography and near-field nanoimaging [Text] / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, P.M. Nagy [et al.] // Phys. Status Solidi B. – 2014. – V. 251. – N. 7. – P. 1354-1362.
3. Дуркот М.О. Формування масивів наночастинок срібла різної морфології та їх оптичні характеристики [Текст] / М.О. Дуркот, В.К. Кириленко, П.М. Литвин та ін. // Тези VIII Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-8). – Ужгород, Україна. – 2018. – Т.1. – С. 194-195.
4. Durkot M.O. Formation of Ag nanoparticles arrays and their optical transmittance spectra [Text] / M.O. Durkot, V.K. Kyrylenko, P.M. Lytvyn [et al.] // Mat. Intern. Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-5)”. – Uzhgorod, Ukraine. – 2018. – P. 163-164.
5. Барабаш М.Ю. Идентификация плазмонно-резонансных характеристик тонких металлических пленок // Журнал нано- та електронної фізики, 2018. – Т.10, №1. – 01025 (5cc).

Кінетика фазових перетворень в аморфних плівках системи As_2S_3-SbSI

Ясінко Т.І.¹, Чичура І.І.², Тарнай А.А.¹, Онопко В.В.², Мотрунич В.В.², Козусенок О.В.²

¹ Ужгородська лабораторія матеріалів оптоелектроніки та фотоніки Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, вул. Замкові сходи, 4, 88000, Ужгород, Україна, email:center.uzh@gmail.com

² Ужгородський національний університет, пл. Народна, 3, 88000 Ужгород, Україна

Одним із методів ХСН, який дозволяє вивчати процеси фазових перетворень в аморфних плівках ХСН та визначати їх кінетичні параметри, а, відповідно, і механізми кристалізації, є оптичний метод [1, 2], заснований на реєстрації зміни оптичного пропускання при дії зовнішніх чинників, зокрема, температури. Вивчення кінетики і механізмів фазових перетворень, складу фаз, які виділяються при кристалізації плівок, дає можливість виробити конкретні рекомендації по підвищенню їх температурно-часової стабільності, керованій зміні властивостей при варіаціях складу, умов одержання, термічної обробки та їх можливому використанню в якості елементів опто- і наноелектроніки, фотоніки, сенсорики. В цьому плані значний інтерес представляють аморфні плівки на основі сульфойодиду сурми (SbSI), кристалічний аналог якого є яскраво вираженим одновимірним сегнетоелектриком.

Дана робота присвячена дослідженню температурно-часових змін оптичного пропускання аморфних плівок системи As-Sb-S-I (вивчався розріз As_2S_3-SbSI) та визначенню кінетичних параметрів і механізму їх кристалізації.

Тонкі плівки $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ з $x=55, 60, 70, 80$ і 90 мол. % товщиною ~ 1 мкм одержувались шляхом вакуумного випаровування стекел відповідних складів із квазізамкнених ефузійних комірок на непідігрівані скляні підкладки. Дослідження температурно-часових змін оптичного пропускання $\theta(T, t)$ проводились на $\lambda=850$ нм в інтервалі температур від кімнатної ($T_K=293$ К) до 450 К по методиці, приведеній в [1].

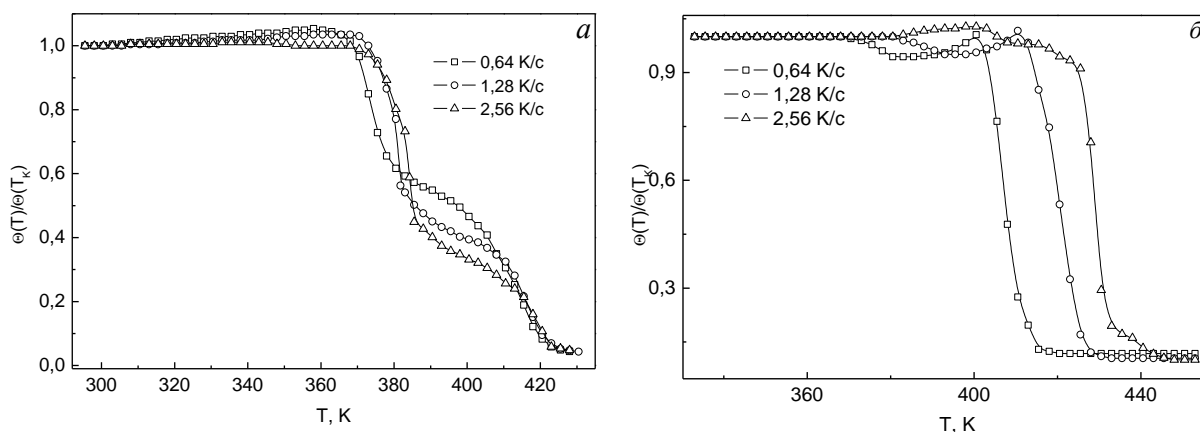


Рис. 1. Залежності $\theta(T)/\theta(T_K)$ від температури плівок $(As_2S_3)_{10}(SbSI)_{90}$ (а) і $(As_2S_3)_{20}(SbSI)_{80}$ (б) при різних швидкостях нагрівання

Дослідження неізотермічної кристалізації плівок показали, що залежність $\theta(T)$ має східчастий характер, а температура переходу T_ϕ та інтервал переходу з аморфного стану в кристалічний ΔT_ϕ залежать від складу плівок та швидкості нагрівання q . Залежності швидкості зміни оптичного пропускання $d\theta(T)/dT$ плівок $(As_2S_3)_{10}(SbSI)_{90}$ і $(As_2S_3)_{20}(SbSI)_{80}$, а, значить, і швидкості зміни частки кристалічної фази $N(t)$ від T , при різних q , одержані чисельним диференціюванням залежностей $\theta(T)/\theta(293) \sim f(T)$ (рис. 1 а і 1 б), наведені на рис. 2 а і 2 б. Складний характер залежностей $\theta(T)/\theta(293)$ і $d\theta(T)/dT$ обумовлений змінами механізмів кристалізації та мірності кристалічної фази [2, 3]. Результати дослідження кінетики ізоетермічної кристалізації плівок підтверджують даний висновок.

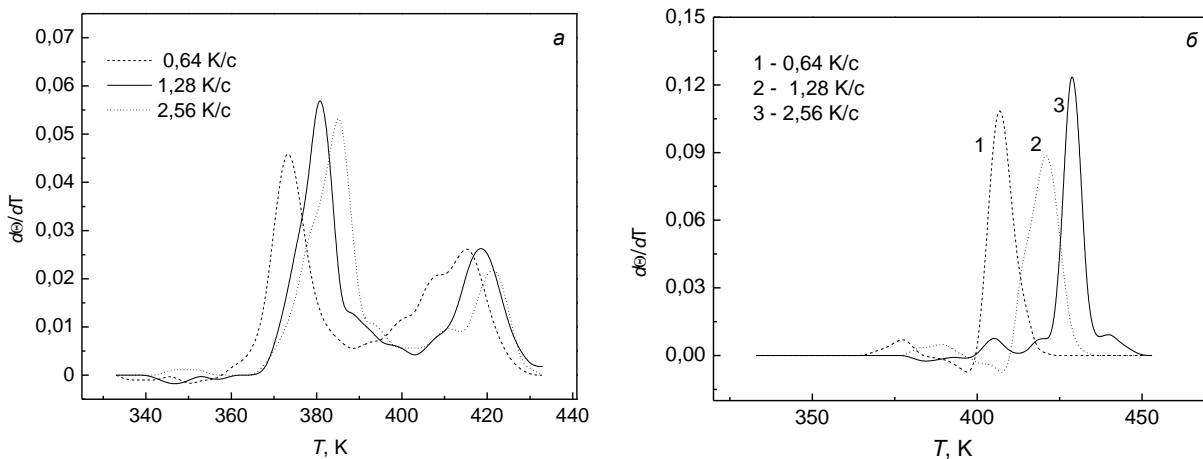


Рис. 2. Залежності $d\theta(T)/dT$ від температури плівок $(As_2S_3)_{10}(SbSI)_{90}$ (а) і $(As_2S_3)_{20}(SbSI)_{80}$ (б) при різних швидкостях нагрівання

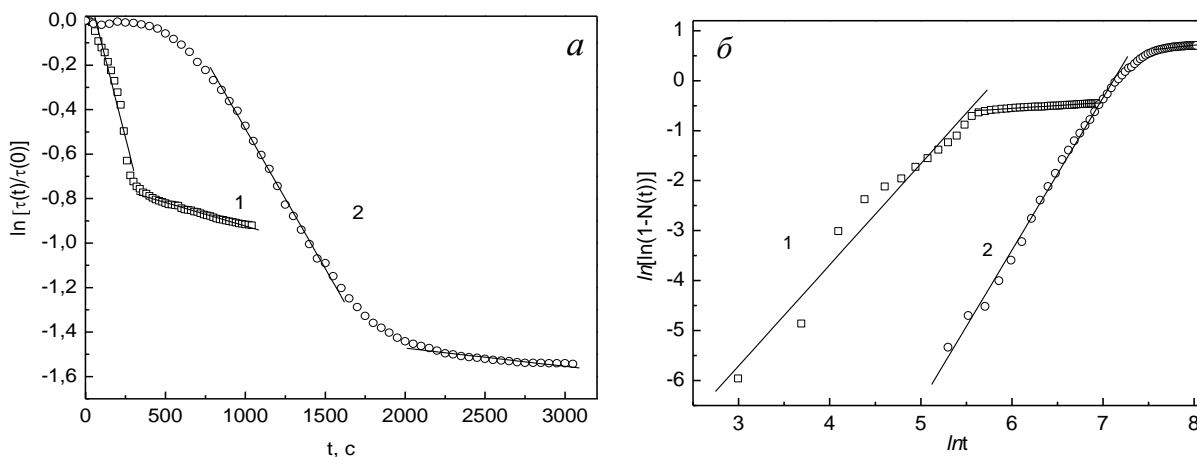


Рис. 3. Розраховані залежності $\ln[\tau(t)/\tau(0)] \sim f(t)$ (а) і $\ln[\ln(1-N(t))] \sim f(\ln \tau)$ (б) для визначення сталих часу релаксації та показника степеня реакції ізоетермічної кристалізації плівок $(As_2S_3)_{10}(SbSI)_{90}$ (1) і $(As_2S_3)_{20}(SbSI)_{80}$ (2) ($T_{eидн.}$, К: 1-388, 2-396). (точки – експеримент; лінії – апроксимація)

Дослідження показали, що залежності зміни $\theta(T)$ від часу відпалу t при різних $T_{eидн.}$ мають релаксаційний характер. Кінетика процесу кристалізації

описується емпіричною залежністю Колмогорова-Аврамі [3], яка встановлює зміну частки кристалічної фази N від часу:

$$N(t)=1-\exp(-Kt^n) \quad (1)$$

Тут K – постійна швидкості процесу, n – показник Аврамі (показник степеня реакції кристалізації, який визначає механізм процесу). Зменшення $\theta(T)$ відбувається не миттєво, а характеризується певним часом затримки τ_0 . Очевидно, на цій стадії проходить процес утворення і ріст центрів кристалізації до досягнення ними критичного розміру. Величина τ_0 залежить від складу плівки та $T_{відп}$. Із збільшенням $T_{відп}$, величина τ_0 зменшується. Кінетичні параметри реакції кристалізації визначались із виразу (1) методом фазових траєкторій [2, 4] з використанням розрахованих проміжних залежностей, наведених на рис. 3 а, б.

Встановлено, що при $t < \tau_0$ показник $n < 1$. Це означає, що в плівці проходить зародкоутворення і ріст нанорозмірних кристалічних включень. На наступній стадії ($t > \tau_0$) величина n складає 1.6-1.8. Практично, показник Аврамі n визначає число степенів вільності росту кристалів і у класичному випадку для одно-, дво- і тривимірного росту величина n складає 1, 2 і 3, відповідно. Це означає, що в аморфній матриці плівок системи As_2S_3-SbSI при певних умовах термічної обробки формуються і ростуть одновимірні ланцюжкові кристалічні включення $SbSI$. Одержані нами нецілочисельні значення n свідчать про те, що процес кристалізації супроводжується нестационарними дифузійними процесами.

1. Rubish V.M., Kozusenok O.V., Shtets P.P. et al. Crystallization study of $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ amorphous films by the optical method // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronic., 2012. – V.6. No.3. – P. 294-297.
2. Козусенко О.В., Горіна О.Г., Мар'ян В.М., Горват Ю.А., Туряниця І.І., Рубіш В.М. Механізм кристалізації аморфних плівок Sb_2Se_3 // Науковий Вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика, 2013. – № 34. – С.64-67.
3. Avrami M. Kinetics of phase change I. General theory // J. Chem. Phys., 1939. – V.7. – P. 1103-1112.
4. Туряниця І.І., Козусенко О.В. Кінетичні параметри кристалізації тонких плівок на основі стекол системи Ge-As-Te та їх термооптичні зміни // Науковий Вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика, 2006. – В. 19. –С.50-56.

ЗМІСТ

ПРОГРАМА	13
ЗАПРОШЕНІ ЛЕКЦІЇ	
Прямий лазерний запис мікрорельєфних структур на халькогенідному склі на станції лазерного запису дисків-оригіналів Крючин А.А., Беляк Є. В., Манько Д.Ю.	28
Нанорозмірні системи: дослідження і розробки в Національній академії наук України Уваров В.М.	31
Дослідження коливного спектру складних кристалів в концепції надпросторової симетрії Небола І.І.	32
Mechanism of interaction of adenine molecules with TiO₂ surface V. Matolin, A. Barta, G. Kukucska, J. Koltai, N. Popovych, S. Bercha, N. Tsud, T. Duchon, K. Veltruska, V. Rizak.	34
Formation of the space charge region in chalcogenide films under electron irradiation Feher A., Shylenko O., Komanicky V., Bilanych B.V., Rizak V.M., Bilanych V.S.	36
Amorphous chalcogenide films in nanophotonics and nanoplasmonics Rubish V.M.	37
Сучасні перспективні технології синтезу матеріалів комбінованими процесами Жигуц Ю Ю.	39
Nature of ferroelectricity and pressure induced semiconductor to metal transition in Sn₂P₂S₆ type crystals Haborets V., Rushchanskii K., Medulych M., Glazyrin K., Vysochanskii Yu.	50
УСНІ ДОПОВІДІ	
Влияние спекающей добавки MgO на структурные и оптические свойства прозрачной керамики иттрий-алюминиевого граната (Y₃A₅O₁₂) Балабанов А.Е., Ворона И.О., Добротворская М.В., Кравченко Л.Ю., Матейченко П.В., Пархоменко С.В., Явецкий Р.П., Matolinová I.	56
Особливості електричних, термоелектричних і магнітних властивостей ФМНК Co/Al₂O₃ та Co/SiO₂, отриманих під дією зовнішнього магнітного поля Байбара О.Є., Радченко М.В., Бугайова М.Е., Петросян Л.І., Стельмах Я.А., Крушинська Л.А.	58

Бінарні суміші іонна рідина – диметилсульфоксид як перспективні системи для розчинення целюлози Батрак А.С., Калугін О.М.....	60
Залежності макрофізичних характеристик етанольних розчинів від концентрації сферичних карбонових нанокластерів Березницький Я.О., Полункін Є.В., Пилявський В.С., Негреско І.І.	62
Вплив середовища, швидкості розгортання потенціалу на морфологію наноагрегатів поліаніліну на Al-електроді Влад Х.І., Яцишин М.М., Решетняк О.В.	65
Джерело безкрапельних високоіонізованих потоків плазми парів твердофазних матеріалів Гладковський В. В., Борисенко А. Г.....	66
Utilizing high-quality trapped modes in all-dielectric metamaterials to enhancement of quantum dots luminescence Domina K., Khardikov V.....	68
Структура та антимікробні властивості срібловмісних нанокompatитів на основі біорозкладного полімеру полілактиду Демченко В.Л., Юрженко М.В., Кобилінський С.М.....	70
Автоколювання у наносистемах Долгополова Д.А., Ликах В.О., Сиркін Є.С.....	71
Застосування методів ретикулярної хімії для розробки високоенергетичних матеріалів з низьким вмістом азоту Кавєрін С.В.	73
Квантово-хімічне моделювання квазікристалів системи Al-Cu-Fe Кавєрін С.В.	75
Полімерні композиційні матеріали для зварювання закладним нагрівальним елементом конструкцій з пластмас Колісник Р.В., Юрженко М.В., Кораб М.Г., Масючок О.П., Буйнова Є.О.	77
Оцінювання періоду зародження втомної тріщини на поверхні осі колісної пари залізничного вагона Канюк Ю.І., Рудавський Д.В., Шефер М.С.	78
Комбінована технологія: лазерне поверхневе зміцнення і СВС Жигуц Ю.Ю., Колесниченко А.С.....	80
Структура поверхневих шарів лопаток авіаційного двигуна після лазерної обробки Куц О.В., Гіржон В.В.	82
Numeric modeling of the dynamic and thermodynamic properties of palladium and nickel clusters and nanoparticles Laptev D.V., Terentyev D., Dubinko V.I., Irwin K.....	84

Non-stoichiometric defects, dielectric and magnetic properties of $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ multiferroics	
Liedienov N.A., Yuan Mengyun, Ziyu Wei, Tatarchuk D.D., Didenko Y.V., Makoed I.I., Gudimenko A.I., Pashchenko A.V.	86
Підвищення зносо- та корозійної тривкості титану Grade 2 газовим азотуванням	
Лавриць С.М., Шляхетка Х.С.	88
Широкозонний напівпровідниковий кристал Tl_4CdI_6 – перспективний матеріал для детекторів жорсткого випромінювання: Зонна структура і щільності електронних станів	
Лужний І.В., Хижун О.Ю., Бекенцов В.Л., Парасюк О.В.	90
Дослідження впливу параметрів режиму 3D друку на структуру та механічні властивості 3D моделей із полілактиду	
Масючок О.П., Юрженко М.В.	93
Effect of high energy electron irradiation on structure and optical properties of TiO_2 films	
Myroniuk D.V., Ievtushenko A.I., Maslyuk V.T., Strelchuk V.V., Kolomys O.F., Timofeeva I.I., Brus V. V.	94
Визначення коефіцієнту температуропровідності матеріалів за допомогою метода модуляційної поляриметрії	
Мінайлова І.А., Матяш І.Є.	95
Аналіз фононної компоненти в спектрах дихроїзму одновісно деформованого кремнію	
Матяш І.Є., Мінайлова І.А.	97
Адсорбція Cr(VI) із водних розчинів композитами глауконіт/поліанілін Нестерівська С.П., Макогон В.М., Яцишин М.М.	99
Композиційний матеріал на основі стабілізованого діоксида цирконію і манганіта неодима з надлишковим марганцем	
Новохацька А.О., Акимов Г.Я., Коваленко Л.Л.	101
Composite materials with immobilized bioactive compounds on inorganic matrixes (clays, nanosilica)	
Paientko V.V.	103
Структура та властивості термітних латуней	
Жигуц Ю.Ю., Пасемко В.В.	104
Армування матеріалу на основі кубічного нітриду бору мікрОВОлокнами тугоплавких сполук	
Румянцева Ю.Ю., Бушля В.М., Туркевич В.З.	106
Obtaining the nanosized ZnMoO_4 by non-traditional methods	
Sachuk O.V., Zazhigalov V.A., Diyuk O.A.	108
Властивості Ti-вмісних фотокаталізаторів на основі нержавіючої сталі	
Санжак О.В., Бражник Д.В., Гончаров В.В., Зажигалов В.О., Азімов Ф.А.	110

Role of alkyl side chain length on molecular alignment during wet-coating of phenylene vinylene dyes Stankevich A.	112
Природа магнітоелектричної взаємодії у кристалах $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ Семак С., Капустяник В., Еліяшевський Ю.	114
Ероху-composites, capable of thermo-hardening and thermo-plasticization after hard heating (200-300 °C) Starokadomsky D.	116
Структура і властивості термітних бронз Жигуц Ю.Ю., Талабірчук В.Ю., Поп В.В.	118
Вплив розмірних ефектів на термохромні властивості мікро- і нанокомпозитів на основі кристалів $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CuCl}_4$ (DEACC) Чорній Ю., Капустяник В., Семак С.	120

СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ

Электродинамика металлдиэлектрических поверхностных слоев Влайков Г.Г., Барабаш М.Ю., Колесниченко А.А., Сезоненко А.Ю., Литвин Р.В., Рябов Л.В., Мартыничук В.Е.	124
Вплив β-циклодекстрину та його похідних на фотокаталітичну деградацію метилоранжу в присутності діоксиду титану Бардадим Ю. В., Кобилінський С. М., Кобріна Л. В., Рябов С. В.	126
Influence of the constant magnetic field on the structure and properties of epoxy composites Bardadym Yu., Sporyagin E., Naumenko O.	128
Modeling of the refractive properties in Tl_3NbSe_4: an approach based on the generalized single-oscillator model Bokotey O.V., Slivka A.G.	130
Optoelectronic properties of Tl_3VY_4 (Y= S, Se) chalcogenide crystals Bokotey O.V., Slivka A.G.	131
Structure, characterization, and theoretical analysis of corderoite-type nanomaterials Bokotey O.V., Slivka A.G.	132
Longitudinal magnetization dynamics in antiferromagnets: Spin Green functions approach Boliashova O.O., Krivoruchko V.N.	133
Structural components and strength of ceramics based on zirconium dioxide Brychevskiy M.M.	135

Застосування модельних ліпідних мембран для дослідження дії компонентів фармпрепаратів	
Будянська Л.В., Ващенко О.В., Касян Н.О., Лисецький Л.М.	136
Розрахунки зонної структури та оптичних властивостей кристала Cu₇Si₅I	
Вакульчак В.В., Блецкан Д.І., Студеняк І.П.	138
Електричні властивості керамічних варисторів на основі оксиду олова	
Гапонов О.В.	140
Електричні властивості керамічних варисторів на основі оксиду титану	
Гапонов О.В.	142
High-temperature structural examination of EuCo_{0.5}Ga_{0.5}O₃ material by using X-ray synchrotron powder diffraction	
Hreb V., Vasylychko L.	143
Phase (<i>x</i>, <i>T</i>) and (<i>p</i>, <i>T</i>) diagrams of TlIn(S_{1-x}Se_x)₂ polycrystal in the compositional range 0 ≤ <i>x</i> ≤ 0.15	
Huranych P., Guranich P.P., Rosul R. R., Gomonnai O. O., Rubish V. M., Gomonnai A. V., Slivka A.G.	145
Evolution of laser-induced damage in doped (Ge₄₀Se₆₀)_{100-x}Bi_x film	
Horvat H., Rigo I., Rizak V.M.	148
Аномальне зростання теплопровідності в молекулярних кристалах зі складною структурою	
Горбатенко Ю.В., Романцова О.О., Кривчиков О. І., Королюк О. О.	149
Електрохімічні параметри аморфних сплавів на основі заліза у водних розчинах сульфатної кислоти	
Герцик О.М., Гула Т.Г., Заверюха О., Пандяк Н.Л.	150
Структура та антимікробні властивості срібловмісних нанокompозитів пектин–Ag–хітозан	
Демченко В.Л., Рябов С.В., Крук А.С., Москаленко О.В., Кобилінський С.М.	152
Синтез і властивості поліакрилат-кремнеземних протонопровідних мембран для паливних елементів	
Жигайло М.	154
Розробка металевих наносферуватих фольг та їх використання для твердофазного з'єднання жароміцних нікелевих сплавів	
Зяхор І.В., Завертанний М.С., Антіпін Є.В.	155
The properties of Ni-rich NiO films deposited by layer-by-layer growth method at magnetron sputtering	
Ievtushenko A., Khyzhun O., Karpyna V., Olifan O., Tkach V., Lytvyn P., Kolomys O., Strelchuk V., Baturin V., Karpenko O.	157

Упорядочение нанообъектов темплатным синтезом Влайков Г.Г., Барабаш М.Ю., Ивачкин Я.А., Колесниченко А.А., Сезоненко А.Ю., Литвин Р.В., Рябов Л.В., Мартынчук В.Е.	159
Computer integreted technologies in nanosystem modelling Ivanytska G.M., Kovtunenکو V.S., Meshko P.O., Ryaboschuk M.M.	160
Одержання нанорозмірних плівок металів з контрольованою товщиною Горват Ю.А., Дуркот М.О., Кіш Е.І., Кириленко В.К., Онопко В.В., Пісак Р.П., Тарнай А.А.	161
Розробка та дослідження полімерних покриттів з прогнозованими лікувальними властивостями Кирилко А.Г., Гудзенко Н.В., Коновалова О.Ю., Гудзенко О.І.	165
Structure and properties of vacuum arc VN/MoN multilayer coatings Klimenko I.O., Belous V.A., Bortnitskaya M.A., Kolodiy I.V., Vasilenko R.L., Kuprin A.S., Ovcharenko V.D., Gilewicz A., Warcholinski B.	167
Structural hierarchy and luminescence of ceramics based on magnesium aluminate Klymkovych N., Hadzaman I., Popovych V.	169
Магнітні наноккомпозити на основі активованого вугілля, імпрегнованого зшитим поліетиленіміном та йонами металів: антибактеріальні та адсорбційні властивості Кобилінський С.М., Бардадим Ю.В., Кобріна Л.В., Рябов С.В.	171
Вплив розмірних ефектів на поляризованість металевої нанооболонки Коваль А.О., Смирнова Н.А., Коротун А.В.	173
З'єднання полімерних матеріалів з легкоплавкими металами Ковальчук М.О., Юрженко М.В., Демченко В.Л.	175
The third sound as a generator of non-stationary thermal emf Konstantinov A.M., Shevchenko S. I.	176
Вплив наночастинок срібла на спектри електрон-фотонної емісії поверхонь лужно-галоїдних кристалів Королевич Н.О., Конопльов О.М., Кузьма В.В.	178
Електронні та адсорбційні властивості кластерів ZnO легованих атомами благородних металів Коваленко М., Бовгира О., Дзіковський В., Бовгира Р.	180
Нові склокерамічні оксидні матеріали для функціональних покриттів плівкових нагрівних елементів Ковбасюк Т.М., Лемішка І.А., Гридова Г.А., Климків О.І.	182
Магнітні властивості феромагнітних кластерів розташованих в тонкому циліндрі Кривчіков О.	184

Дослідження впливу умов іммобілізації олігонуклеотидів на сенсорній поверхні спектрометра поверхневого плазмонного резонансу на формування відгуку ДНК-сенсора Кучеров А.І., Рачков О.Е.	185
Визначення пружних і пружньооптичних констант та коефіцієнтів екстинкції стекол систем As-Sb-S(Se) методом мандельштам-бріллюєнівського розсіювання світла Кунак С.	187
Thermal diffusivity and phase transitions in $(Pb_xSn_{1-x})_2P_2(Se_yS_{1-y})_6$ crystals Liubachko V., A Oleaga., Salazar A., Vysochanskii Yu.	189
Dielectric and electric properties of 6CB liquid crystal with Me_7GeS_5I (Me=Ag, Cu) nanoparticles Luchynets M.M., Poberezhets S.I., Pogodin A.I., Studenyak I.P., Kovalchuk O.V.	191
Вплив концентрації водню на електричні властивості керамічних паливних комірок Лисуненко Н.О., Мокійчук В.М.	193
Матеріали системи $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$, стійкі до низькотемпературної деградації властивостей Марек І. О.	194
Relaxation of mechanical stress and strain in chalcogenide glasses Minkovitch V.V., Horvat A.A.	196
Нанотехнології недалекого майбутнього – від лазерів до гамма-лазерів Мошкала І.Ю., Заяць Т.М., Симулик В.М.	198
Inelastic properties of multiwalled carbon nanotubes, colouring agents and polyethylene, polyvinyl chloride, porous polystyrene Onanko Y.A., Charny D.V., Onanko A.P., Kulish M.P., Dmitrenko O.P., Pinchuk-Rugal T.M., Aleksandrov M.A.	200
Синтез магнітних рідин на основі магнетиту, гемцитабіну і антитіла CD340 та дослідження їх властивостей Петрановська А.Л., Абрамов М.В., Опанашук Н.М., Павловська О.Ф., Кусяк Н.В., Горбик П.П., Лук'янова Н.Ю., Чехун В.Ф.	201
Синтез матеріалів з визначеною структурою в результаті взаємодії лазерних факелів Жигуц Ю.Ю., Опачко І.І., Опачко І.І. (мол.)	204
Concentrated suspensions formed from clay minerals/nanosilica as the base of children's toothpaste Paientko V.V., Krasevec-Lyubchenko I.P., Skliarova I.A., E Skwarek.	206
Електричні властивості монокристалів Cu_7SiS_5I, Ag_7SiS_5I та твердих розчинів на їх основі $(Cu_{1-x}Ag_x)_7SiS_5I$ Погодін А.І., Лучинець М.М., Студеняк В.І., Кохан О.П.	207

Синтез, вирощування та вивчення структурних параметрів кристалів твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{GeSe}_5\text{I}$	
Погодін А.І., Ямковий О.О., Кохан О.П., Студеняк І.П.....	208
Мікрораманівські дослідження стекол і аморфних плівок в системі As-Sb-S	
Савчин Є.З., Поп М.М., Онопко В.В., Макар Л.І., Голомб Р.М., Горват Ю.А., Дуркот М.О.	209
Особливості оптичного пропускання рідкокристалічних дисперсій CeO_2	
Самойлов О.М.....	213
Механічні властивості кристалів $(\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I})_{100-x}(\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I})_x$	
Скубенич К.В., Погодін А.І., Біланич В.С., Студеняк І.П.....	214
Quantum dots in biomedical applications: theoretical viewpoint	
Bokotey O.V., Slyvka V.A., Bokotey O.O., Slivka A.G.	215
Мікроструктурне проектування композитів системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$	
Смирнова-Замкова М.Ю., Рубан О.К., Биков О.І, Марценюк І.С., Мосіна Т.В., Мелах Л.М., Дуднік О.В.	217
Розраховані величини зміни вільної енергії гібридизації 80-основних олігонуклеотидів та експериментальні результати спектрометрії поверхневого плазмонного резонансу	
Соболевский М.С., Кучеров А.І., Рачков О.Е.	219
Властивості гібридних композитів природний мінерал/поліанілін	
Сидорко М.С., Захарчук І.Б., Яцишин М.М.	221
Diagnostics of the technical state of the exploited oil pipelines	
Shtoyko I.....	222
Дослідження процесу нанесення піровуглецевих покриттів у електротермічному псевдозрідженому шарі	
Сімейко К.В., Івачкін Я.О.....	224
Поздовжні електромагнітні хвилі у плазмі, лазерних пучках та наносистемах	
Сорокопуд А.М., Мішак А.А., Заяць Т.М, Симулик В.М.	226
Sb-doped $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ photorefractive crystals in dynamic interferometry	
Tsyhuka M., Grabar A.....	228
Структурні фазові переходи в органічних кристалах	
Троцький Є.М., Ликах В.О., Сиркін Є.С.	229
Одержання композиту залізо-вуглецеві нанотрубки	
Ушакова Л.М., Семенцов Ю.І., Картель М.Т., Махно С.М.....	231
Корозійна тривкість стрічкових аморфних сплавів на основі Fe	
Хрущик Х.І., Даниляк М.-О.М., Лопачак М.М., Івашко С.П., Бойчишин Л.М.	233

Діаграми стану систем на основі оксидів рідкісноземельних елементів як основа створення нових матеріалів Чудінович О. В.	235
Закономірності впливу холодного ізостатичного пресування на властивості твердого сплаву ВК8 Шеремет В.І., Акімов Г.Я., Андрєєв І.В., Романенко Ю.М., Соловйова Т.О.	237
Температурні і частотні залежності діелектричних властивостей стекол в системах Ag-As-S(Se) Шпак О.І.	240
Термооптические свойства стеклообразных сплавов системы As-S Шпак И.И.	242
Розрахунок профілів розподілу електронних станів в області краю власного поглинання стекол Ag–As–Se Шпак О.І.	244
Швидкісний метод формування масивів наночастинок металів Ясінко Т.І., Чиж Р.В., Поп М.М., Пісак Р.П., Онопко В.В., Кириленко В.К.	246
Кінетика фазових перетворень в аморфних плівках системи As₂S₃-SbSI Ясінко Т.І., Чичура І.І., Тарнай А.А., Онопко В.В., Мотрунич В.В., Козусенок О.В.	249

Для нотаток

Для нотаток

Для нотаток

Для нотаток

Для нотаток

Для нотаток

Для нотаток

Наукове видання
Матеріали Школи-конференції молодих вчених
«Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ – 2019)»
(м. Ужгород, 27 - 31 травня 2019 року)

Редакційна колегія:

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