

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

Школа-конференція молодих вчених

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

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

**ПРОГРАМА ТА
МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ**

**Ужгород
2021**

ЗМІСТ

ПРОГРАМА	9
ЗАПРОШЕНІ ЛЕКЦІЇ	22
Нанорозмірні системи: дослідження і розробки в національній академії наук України	23
Наумовець А.Г., Уваров В.М., Мальчевський І.А., Беспалов С.А.	
Мультифероїки фосфорвмісних халькогенідів металів для надшвидких та надшвидких систем обробки інформації	32
Ю. Височанський, К. Глухов, В. Гриць, А. Когутич, М. Кундря, В. Любачко, М. Медулич, Ю. Шипош, Р. Євич	
Наноструктура в ієрархії неоднорідностей аморфних речовин	34
Іваницький В.П.	
Features of thin film materials for thermoelectricity on the case of PbCdTe ternary system	41
Nykyruy L., Naydych B., Chernikova O., Yavorsky R., Tsymbalyuk T., Yavorsky Y.	
Colloids of noble metals: synthesis, characterization, application	50
Mukha I., Vityuk N., Eremenko A., Khodko A., Kachalova N., Lyberopoulou A., Katifelis H., Gazouli M., Ohulchanskyi T., Chepurina O., Chmyrov A., Ntziachristos V., Ludmyla S., Yanish Y., Zaletok S., Malysheva M., Pivovarenko V., Rusinchuk N., Lozovski V.	
Methods for creating nanoscale elements by optical radiation	59
Kryuchyn A.A., Petrov V.V., Rubish V.M., Melnik O.G., Kostyukevych S.O.	
Модельні розрахунки дисперсії фононів в концепції над просторової симетрії	69
Небола І.І., Катаниця А.Ф., Шкирта І.М., Пал Ю.О., Очкай І.І.	
Модифікування та потенційні застосування нелінійно-оптичних кристалів типу $Sn_2P_2S_6$	80
Грабар О., Цигика М., Когутич А., Глухов К., Гасинець С.	
Частоти невидимості для шаруватих 0D- і 1D-структур	86
Коротун А.В.	
The latest technology of synthesis of materials with special properties	96
Zhiguts Yu.Yu.	
Формування функціональних наноматеріалів із застосуванням темплатів	109
Барабаш М.Ю., Ховавко О.І., Башинський Я.В., Колесніченко А.А., Сезоненко А.Ю., Литвин Р.В., Биба С.Г.	
Дослідження факторів, які впливають на спектральні характеристики багатошарових оптичних покриттів при виготовленні	120
Мица О. В., Пецко В. І., Варга С. Ф., Колча-Горячкіна Г. Е., Куруца О. С., Сичов М. В., Сорока Д. С.	

Наноструктура в ієрархії неоднорідностей аморфних речовин.

Іваницький В.П.

*Ужгородський національний університет, інженерно-технічний факультет
ivanvcp7@gmail.com*

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

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

Нанонеоднорідність контрасту на електронномікроскопічних зображеннях визначається переважно такими основними факторами:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

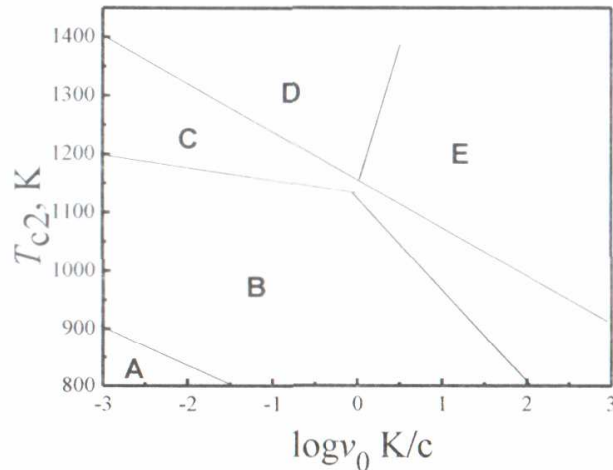


Рисунок 1 - Температурно-швидкісна діаграма впливу умов синтезу скла $As_{40}S_{60}$ на його наноструктуру

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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