Міністерство освіти і науки України
Ужгородський національний університет
Закарпатське фізичне товариство

# НАУКОВИЙ ВІСНИК Ужгородського університету

Uzhhorod University SCIENTIFIC HERALD

***Серія***
## Фізика
***Series***
## Physics

**Випуск** **Issue** **39**

**2016**

Журнал засновано у 1997 році та видається за рішенням
Редакційно-видавничої ради Ужгородського національного університету

Ужгород – 2016

***Засновником журналу "Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика" є Ужгородський національний університет, фізичний факультет та Закарпатське фізичне товариство***

Журнал має передплатний індекс 89038 і щорічно включений до
**„Каталогу періодичних видань Закарпатської області"**

Журнал включено до нового Переліку наукових фахових видань з фізики, затвердженого Президією ВАК України (постанова президії ВАК України від 13.07.2015 р. № 747).

*Редакційна колегія*

*Професор, д.ф.-м.н. В.Різак (головний редактор),*
*професор, д.ф.-м.н. М.Мар'ян (заступник головного редактора),*
*доцент, к.ф.-м.н. Н.Попович (відповідальний секретар)*
*професори, д.ф.-м.н. Ю.Височанський, В.Лазур, І.Небола, О.Сливка, І.Студеняк, І.Шафраньош,*
*доценти, к.ф.-м.н. П.Гуранич, М.Карбованець (Ужгородський національний університет),*
*академік НАН України О.Шпеник (ІЕФ НАН України, м. Ужгород),*
*професори, д.ф.-м.н. Ю.Баніс (Вільнюський університет), М.Зубек (Політехнічний університет, Гданськ, Польща), П.Копчанський (Інститут експериментальної фізики Словацької АН, м. Кошіце), О.Фегер (Інститут фізики, Кошіцький університет ім. Шафарика, Словаччина), В.Матолін (Карлів університет у Празі, Чехія), М.Краньчен (Університет Норд, Вараджін, Хорватія), А.Олеага (Університет країни Басків, м.Більбао, Іспанія), к.ф.-м.н. М.Вереш (Інститут фізики твердого тіла і оптики Вігнеровського фізичного дослідного центру Угорської академії наук, м. Будапешт)*

*Відповідальний за випуск к.ф.-м.н. доц. Гуранич П.П.*

*Редакція*
*Кедюлич В.М.*

*Тематика журналу **„Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика"***
*охоплює:*
*фізику конденсованих систем,*
*ядерну фізику,*
*атомну та молекулярну фізику,*
*теорію поля та фізику елементарних частинок,*
*астрофізику,*
*фізичну електроніку,*
*прикладну фізику,*
*фізико-технологічні проблеми забезпечення інформаційної безпеки,*
*міждисциплінарну фізику*
*та суміжні галузі науки, техніки, історії фізики,*
*хроніку, персоналії та бібліографію*

***Рекомендовано до друку Вченою Радою Ужгородського національного університету, протокол№14 від 13 грудня 2016 р.***

***Адреса редакції:***
*Фізичний факультет УжНУ*
*вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000*
*Тел. (факс): (03122) 3-20-24*
*e-mail: visnykuzhnufizyka@gmail.com*

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації
Серія КВ № 7972, видане Державним комітетом телебачення і радіомовлення
від 09.10.2003 року

ISSN: 2415-8038

*Ужгородський національний університет, 2016*

Ministry of Education and Science of Ukraine

Uzhhorod National University

Transcarpathian Physical Society

НАУКОВИЙ ВІСНИК Ужгородського університету

Uzhhorod University SCIENTIFIC HERALD

*Серія*

# Фізика

*Series*

# Physics

**Випуск** **39**
**Issue**

**2016**

The journal was founded in 1997 and is published by
the Publishing Council of Uzhhorod National University

Uzhhorod – 2016

***The journal "Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics" is founded by Faculty of Physics, Uzhhorod National University and Transcarpathian Physical Society***
The journal has the subscription index 89038 and annually included to
**„Catalogue of journals of Transcarpathian region"**

**The journal is included in the list of scientific editions on Physics, approved by the Ministry of education and science of Ukraine (order of the MES of Ukraine from 13.07.2015 №747).**

*Editorial board:*
*Professor V.Rizak (Editor-in-Chief),*
*Professor M.Maryan (Deputy Editor-in-Chief),*
*Associate Professor N.Popovich (Executive Secretary)*
*Professors Yu.Vysochanskyi, V.Lazur, I.Nebola, O.Slyvka, I.Studeniak, I. Shafranyosh,*
*Associate Professor P.Guranich, M. Karbovanec (Uzhhorod National University),*
*Academician of Ukrainian National Academy of Science, Professor O. Shpenyk, (Institute of Electron Physics of Ukrainian National Academy of Science, Uzhhorod),*
*Professors J.Banys (Vilnius University), M.Zubek (Gdańsk University of Technology, Poland), P.Kopchans'kyi (Institute of Experimental Physics of Slovak Academy of Science, Košice), V.Matolin (Charles University, Prague, Czech Republic), A.Feher (Pavol Jozef Šafárik in Košice, Slovak Republic),*
*A.Oleaga (University of the Basque Country (UPV/EHU), Bilbao, Spain),*
*M.Kranjčec (University North, Varaždin, Croatia),*
*Associate Professor M.Veres (Institute for Solid State Physics and Optics, Wigner Research Centre for Physics of the H.A.S., Budapest, Hungary)*

*Editor of the issue:*
*Guranich P.P*

*Editorial notes by*
*Kedyulych V.M*

*The journal* ***"Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics"***
*covers the topics:*
*condenced matter physics,*
*nuclear physics,*
*atomic and molecular physics,*
*field theory and elementary-particle physics,*
*astrophysics,*
*physical electronics,*
*applied physics,*
*interdisciplinary physics*
*and adjacent fields of physics, engineering, history of physics, chronicles, famous personalities and bibliography*

**Recommended to publication by the Scientific Council of Uzhhorod National University, record №*14* from December 13, 2016**

***The address of editorial board:***
*Faculty of Physics,*
*Uzhhorod National University,*
*Voloshyn Str. 54, Uzhhorod, 88000, Ukraine*
*Phone (fax): (380-3122) 32024*
*e-mail: visnykuzhnufizyka@gmail.com*

Certificate of State Registration of Printed Mass Media,
Series KV № 7972, issued by the State Committee of Radio and TV,
November 9th, 2003

ISSN: 2415-8038

© *Uzhhorod National University*, 2016

## ЗМІСТ

**А.Я. Штейфан, В.І. Сідей, І.І. Небола, І.П. Студеняк** 7
Кристалохімічний аналіз кристалічної структури $PbGa_2S_4$: модель зв'язкової валентності

**Д.И. Блецкан, В.В. Вакульчак, А.В. Лукач, И.П. Студеняк** 12
Электронная структура $Ag_2SiS_3$

**О.В. Шуста, О.Г. Сливка, В.М. Кедюлич, В.С. Шуста** 23
Вплив зовнішнього електричного поля на аномалію діелектричних властивостей кристалів $CuInP_2S_6$ та $Ag_{0,05}Cu_{0,95}P_2S_6$ в околі температури фазового переходу

**І.М. Шкирта, І.І. Небола** 28
Трансформація фононних спектрів кристалів типу $ABC_3$ з катіонними вакансіями

**А. Барта, Н. Попович, А. Попович, Н. Цуд, Т. Духон, К. Велтруска, С. Берча, І. Халахан, З. Гажова, В. Матолін, В. Різак** 36
Рентгенофотоелектронні спектроскопічні дослідження тонких плівок аденіну на поверхні окису титану

**В.М. Рубіш, В.К. Кириленко, М.О. Дуркот, В.М. Мар'ян, А.А. Тарнай, О.В. Горіна** 44
Фазові перетворення в аморфних плівках $Sb_xTe_{100-x}$

**I.P. Studenyak, A.V. Bendak, V.Yu. Izai, A.M. Solomon, P. Kúš, M. Mikula** 51
Optical parameters of X-ray irradiated $Cu_7GeS_5I$ thin films

**А.М. Халус, І.Й. Росола, В.М. Різак** 57
Ширина забороненої зони та дисперсія показника заломлення шарів $As_xSe_{1-x}$

**В. Міца, О. Фегер, С. Петрецький, Р. Голомб, В. Ткач** 66
Низькотемпературна теплопровідність і бозонний пік в склоподібному с-$As_2S_3$

**Д.А. Степанчиков, А.В. Савчук, О.Я. Корчемська** 73
Анізотропна фотоселекція молекул бактеріородопсину в пурпурній мембрані з гексагональною кристалічною решіткою тримерів

**В.І. Жаба** 82
Нові аналітичні форми хвильової функції дейтрона для потенціалу Reid93

**І.І. Шафраньош, Ю.Ю. Свида, М.І. Суховія, В.Ю. Шкиндя, М.І. Шафраньош** 88
Спектр свічення електричного розряду в парах цитозину

**О.Й. Миня, О.К. Шуаібов, З.Т. Гомокі, В.В. Данило, М.М. Чаварга, Л.Е. Кукрі** 93
Оптичні характеристики наносекундного розряду на суміші повітря з парами цинку

**В.В. Данило, І.В. Шевера, О.Й. Миня, З.Т. Гомокі, Д.А. Калімулліна, О.К. Шуаібов, М.М. Чаварга** 100
Дослідження характеристик імпульсного розряду над поверхнею водного розчину хлористого цинку

**Ю.Ю. Свида, М.І. Шафраньош, Е. Шамудовський, І.І. Перчак, М.О. Маргітич, М.І. Суховія, М.М. Чаварга, І.І. Шафраньош** 106
Люмінесценція молекул гуаніну в газовій фазі під дією пучка електронів

**А.О. Малініна, О.М. Малінін** 113
Параметри газорозрядної плазми бар'єрного розряду на сумішах парів дийодіду ртуті, азоту та гелію

**Л.О. Бандурина, С.В. Гедеон, А.-К.В. Долинай, Є.А. Нодь** 120
Одночастинковий підхід до проблеми $C_2$-фрагментації Іонів фулерену $C_{60}^{q+}$ ($q$ = 1, 2, 3) електронним ударом

**О. Папп** 128
Модернізація системи автоматизації магнітного мас- спектрометра МИ-1201

**А. А. Горват, В. В. Мінькович, Є. І. Самусь** 134
Вимірювання механічних властивостей твердих тіл на інфранизьких частотах

УДК 548.3
PACS 61.66.Fn
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.7-11
А.Я. Штейфан, В.І. Сідей, І.І. Небола, І.П. Студеняк
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: lilia743@gmail.com

# КРИСТАЛОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ $PbGa_2S_4$: МОДЕЛЬ ЗВ'ЯЗКОВОЇ ВАЛЕНТНОСТІ

За допомогою моделі зв’язкової валентності проведено кристалохімічний аналіз і здійснено верифікацію структурної моделі, одержаної для тернарного сульфіду $PbGa_2S_4$ з використанням порошкового методу рентгеноструктурного аналізу.
**Ключові слова:** кристалічна структура, неорганічні сполуки, халькогеніди, складні сульфіди, модель зв’язкової валентності.

## Вступ

Під час дослідження оптичних властивостей кристалів тіоґалату свинцю $PbGa_2S_4$ [1], що є перспективним матеріалом для оптоелектроніки [2], було здійснено спробу визначити кристалічну структуру цього тернарного сульфіду з використанням порошкового методу рентгеноструктурного аналізу (РСА). За результатами аналізу порошкограми $PbGa_2S_4$ було підтверджено очікувану ізоструктурність тернарних сульфідів-аналогів $PbGa_2S_4$ і $CaGa_2S_4$ [3] (орторомбічна сингонія, просторова група *Fddd*) і розраховано параметри ґратки $PbGa_2S_4$. Однак, надійно уточнити координати атомів у структурі тіоґалату свинцю методом найменших квадратів не вдалось – через недостатню кількість незалежних спостережуваних рефлексів порошкограми; і тому для побудови структурної моделі $PbGa_2S_4$ було взято координатні параметри відповідних атомів кристалічної структури $CaGa_2S_4$ [3]. Для одержаної таким способом структурної моделі тіоґалату свинцю (Таблиця 1), кристалографічний індекс розбіжності, що базується на величині інтегральної інтенсивності кожного з рефлексів теоретично розрахованої і спостережуваної порошкограм (так званий "Бреґґівський *R*-фактор"), складав ~9%; що свідчило про загалом прийнятну надійність одержаних результатів.

Однак, достовірні результати РСА повинні не тільки характеризуватись прийнятними статистичними показниками (зокрема, *R*-факторами), але й відповідати вимогам, які накладає на досліджувану структуру природа хімічного зв’язку. З огляду на вищесказане, головною метою цього дослідження була кристалохімічна верифікація одержаної структурної моделі $PbGa_2S_4$ [1] (Таблиця 1) за допомогою *моделі зв’язкової валентності* [4-6].

## Методика розрахунків

Започаткована Полінгом і розвинута Брауном *модель зв’язкової валентності* (МЗВ; в англомовній літературі – "*the bond valence model*") [4-6] протягом останніх років набула загального визнання у фізиці твердого тіла, структурній неорганічній хімії та неорганічному матеріалознавстві. Найбільш широко МЗВ застосовується для перевірки коректності (верифікації) кристалічних структур, для передбачення міжатомних відстаней у структурах з відомим хімічним складом та заданою кристалохімічною топологією, а також для

оцінки стійкості кристалічних структур [5, 6]. Зв'язкова валентність (ЗВ) визначається як частина "класичної" валентності (у сучасному трактуванні: кількість чи фракція електронної пари Льюїса), що припадає на кожен конкретний зв'язок між центральним атомом (іоном) $A$ координаційної сфери $[AX_n]$ та протилежно зарядженим ліґандом $X$. Числове значення ЗВ ($s_{AX}$), виражене у валентних одиницях (в.о.), для розглядуваного зв'язку $A — X$ зазвичай розраховується за емпіричною формулою $s_{AX} = \exp[(r_0 - r_{AX})/b]$, де $r_{AX}$ – міжатомна відстань, $r_0$ та $b$ – емпірично встановлені константи або параметри ЗВ, величини яких залежать від природи атомів (іонів) $A$ і $X$ ($r_0$ відповідає міжатомній відстані з формально одинарним зв'язком; $b$ часто розглядається як "універсальна константа" 0.37 Å). Для конкретної пари атомів (іонів) $A/X$, параметри ЗВ ($r_0$ і $b$) підбираються таким чином, щоб суми ЗВ, розраховані з міжатомних відстаней $A — X$ координаційних сфер $[AX_n]$, були максимально близькими до очікуваних числових значень ступенів окиснення атомів $A$. У роботах [7, 8] параметри $r_0$ та $b = 0.37$ Å були визначені для близько тисячі пар $A/X$ різних сортів атомів (іонів). При цьому, незважаючи на фіксовану величину $b$, для переважної більшості типів зв'язку опубліковані параметри ($r_0$; $b = 0.37$ Å) демонструють високу надійність. У якісно розшифрованих стійких впорядкованих структурах, сума ЗВ навколо кожного із симетрично незалежних атомів є близькою до формального числового значення його ступеня окиснення – середнє відхилення

Таблиця 1.

**Структурна модель тернарного сульфіду $PbGa_2S_4$ [1]**

| Атом | Іон | Позиція | Координати | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | ***x*** | ***y*** | ***z*** |
| Pb1 | $Pb^{+2}$ | 8a | 1/8 | 1/8 | 1/8 |
| Pb2 | $Pb^{+2}$ | 8b | 1/8 | 1/8 | 5/8 |
| Pb3 | $Pb^{+2}$ | 16e | 0.8724 | 1/8 | 1/8 |
| Ga1 | $Ga^{+3}$ | 32h | 0.0003 | 0.8042 | 0.1638 |
| Ga2 | $Ga^{+3}$ | 32h | 0.0009 | 0.2383 | 0.3743 |
| S1 | $S^{-2}$ | 32h | 0.1649 | 0.2474 | 0.0052 |
| S2 | $S^{-2}$ | 32h | 0.1643 | 0.5023 | 0.2474 |
| S3 | $S^{-2}$ | 32h | 0.9975 | 0.3438 | 0.0008 |
| S4 | $S^{-2}$ | 32h | 0.0008 | 0.4184 | 0.2663 |
| Просторова група: *Fddd* (No.70); параметри ґратки: $a = 20.72(1)$ Å, $b = 20.30(1)$ Å, $c = 12.12(1)$ Å; число формульних одиниць в елементарній комірці: $Z = 32$; спільний ізотропний фактор теплового коливання атомів: $B_{iso} = 0.9$ Å$^2$. | | | | | |

зазвичай не перевищує 10%. Кристалічні структури зі значно більшими розходженнями величин сум ЗВ і ступенів окиснення розглядаються як ненадійні і/або нестійкі.

## Результати та їх обговорення

Для аналізу структурної моделі $PbGa_2S_4$ [1] використовувались такі набори параметрів ЗВ: ($r_0 = 2.163$ Å; $b = 0.37$ Å) для пари іонів $Ga^{+3}/S^{-2}$ і ($r_0 = 2.541$ Å; $b = 0.37$ Å) для пари іонів $Pb^{+2}/S^{-2}$ [7].

Слід відмітити, що в літературі неодноразово вказувалось на серйозні методологічні проблеми й недоліки використання константи $b = 0.37$ Å [9, 10] при моделюванні кореляційних кривих $s_{AX}$ — $r_{AX}$, що існують в широких межах $s_{AX}$ і $r_{AX}$. Для таких кривих фіксація одного з двох уточнюваних параметрів ($r_0$ або $b$) зазвичай призводить до погіршення якості апроксимації. Однак кореляційні криві

$s_{AX} — r_{AX}$ для пар іонів $Ga^{+3}/S^{-2}$ і $Pb^{+2}/S^{-2}$ існують у досить вузьких межах [11], і тому використання константи $b = 0.37$ Å у цьому випадку є виправданим.

Міжатомні відстані і геометричні межі координаційних сфер у структурній моделі $PbGa_2S_4$ [1] розраховувались за допомогою програми *PLATON* [12]; суми ЗВ розраховувались програмою *VALENCE* [13]. Результати кристалохімічного аналізу структурної моделі $PbGa_2S_4$ [1] наведені в Таблиці 2.

Як свідчать величини сум ЗВ з Таблиці 2, надійність структурної моделі $PbGa_2S_4$, одержаної в роботі [1], є задовільною. Зокрема, середнє відхилення сум ЗВ від числового значення ступеня окиснення іонів для вищезгаданої структурної моделі $PbGa_2S_4$ складає прийнятну величину – 9%.

## Висновки

Надійність кристалічної структури, одержаної раніше для тіоґалату свинцю $PbGa_2S_4$ [1] з використанням порошкового методу рентгеноструктурного аналізу, підтверджено за допомогою моделі зв'язкової валентності. Суми зв'язкових валентностей, розраховані для кожного із дев'яти симетрично незалежних атомів структури $PbGa_2S_4$, є близькими до формальних числових значень їх ступенів окиснення і свідчать про надійність вищезгаданої структурної моделі.

Таблиця 2.

**Суми ЗВ для атомів у структурній моделі $PbGa_2S_4$ [1]**

| Атом | Координаційна сфера | Сума ЗВ (в.о.) |
|---|---|---|
| Pb1 | $[PbS_8]$ | 2.18 (+9%) |
| Pb2 | $[PbS_8]$ | 2.20 (+10%) |
| Pb3 | $[PbS_8]$ | 1.77 (–12%) |
| Ga1 | $[GaS_4]$ | 2.70 (–10%) |
| Ga2 | $[GaS_4]$ | 2.72 (–9%) |
| S1 | $[SPb_2Ga_2]$ | 1.75 (–13%) |
| S2 | $[SPb_2Ga_2]$ | 1.75 (–13%) |
| S3 | $[SPb_2Ga_2]$ | 1.96 (–2%) |
| S4 | $[SPb_2Ga_2]$ | 1.95 (–3%) |

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ


1. Kamenshchikov V.N., Stefanovich V.A., Gad'mashi Z.P., Sideĭ V.I., Suslikov L.M. Optical phonons in $PbGa_2S_4$ crystals // Physics of the Solid State. – 2007. – V.49. – No.2. – P.351-355.
2. Bletskan D.I., Voroshilov Yu.V., Durdinets L.M., Kabacij V.M., Holovey V.M. Structure and photo-electric properties of crystals $PbGa_2S_4$ and $PbGa_2Se_4$ // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 1999. – V.4. – C.168-176.
3. Eisenmann B., Jakowski M., Klee W., Schäfer H. Die Strukturen von $CaAl_2S_4$, $CaGa_2S_4$, $SrAl_2S_4$ und $BaIn_2S_4$ // Rev. Chim. Miner. – 1983. – V.20. – P.255-262.
4. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. – Ithaca: Cornell University Press, 1960. – 644 p.
5. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. – New York: Oxford University Press, 2002. – 288 p.
6. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model // Chem. Rev. – 2009. – V.109. – No.12. – P.6858-6919.
7. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure

Database // Acta Crystallogr. – 1985. – V.B41. – No.4. – P.244-247.
8. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids // Acta Crystallogr. – 1991. – V.B47. – No.2. – P.192-197.
9. Sidey V. On the correlations between the polyhedron eccentricity parameters and the bond-valence sums for the cations with one lone electron pair // Acta Crystallogr. – 2008. – V.B64. – No.4. – P.515-518.
10. Sidey V. On the accurate bond-valence parameters for the $Sb^{3+}/O^{2-}$ ion pair // Acta Crystallogr. – 2010. – V.B66. – No.3. – P.307-314.
11. Brown I.D. What Factors Determine Cation Coordination Numbers? // Acta Crystallogr. – 1988. – V.B44. – No.6. – P.545-553.
12. Spek A.L. Single-crystal structure validation with the program *PLATON* // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – V.36. – No.1. – P.7-13.
13. Brown I.D. *VALENCE*: a program for calculating bond valences // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – V.29. – No.4. – P.479-480.

Стаття надійшла до редакції 12.05.2016 р.

А.Я. Штейфан, В.И. Сидей, И.И. Небола, И.П. Студеняк
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

# КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $PbGa_2S_4$: МОДЕЛЬ СВЯЗЕВОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

С помощью модели связевой валентности проведен кристаллохимический анализ и осуществлена верификация структурной модели, полученной для тройного сульфида $PbGa_2S_4$ с использованием порошкового метода рентгеноструктурного анализа.
**Ключевые слова:** кристаллическая структура, неорганические соединения, халькогениды, сложные сульфиды, модель связевой валентности.

PACS 61.66.Fn
A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, I.I. Nebola, I.P. Studenyak
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

# CRYSTALLOCHEMICAL ANALYSIS OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF $PbGa_2S_4$: THE BOND VALENCE MODEL

**Introduction**: The crystal structure reported in the literature for the $PbGa_2S_4$ ternary sulphide has been determined by using the X-ray powder diffraction technique. Due to a quite low number of independent reflections observed for the X-ray powder diffraction pattern of $PbGa_2S_4$ (*i.e.* because of the low observations-to-parameters ratio), the atomic coordinates of the $PbGa_2S_4$ structural model have not been properly refined in the least-squares refinement procedure but have been merely taken from the analogous structure of the $CaGa_2S_4$ ternary sulphide.

**Purpose**: In order to verify the structural model reported for the $PbGa_2S_4$ compound, this structure has been examined within the framework of the bond valence model.
**Methods**: The structure of $PbGa_2S_4$ has been analyzed by using the bond valence model. For all symmetrically independent atoms in the reported crystal structure of $PbGa_2S_4$, the coordination shells have been determined and the bond valence sums have been calculated from the cation–anion bond lengths.
**Results**: The values of the bond valence sums are found to be in fair numerical agreement with the expected oxidation states of the ions in the $PbGa_2S_4$ structure.
**Conclusion**: The results of the bond valence analysis of $PbGa_2S_4$ clearly indicate the reasonable accuracy and reliability of the aforementioned structural model reported for the $PbGa_2S_4$ compound.
**Keywords:** crystal structure, inorganic compounds, chalcogenides, complex sulphides, bond valence model.
PACS NUMBER: 61.66.Fn

## REFERENCES

1. Kamenshchikov, V.N., Stefanovich, V.A., Gad'mashi, Z.P., Sideĭ, V.I. and Suslikov, L.M. (2007), "Optical phonons in $PbGa_2S_4$ crystals", *Physics of the Solid State*, vol.49, no.2, pp.351-355.
2. Bletskan, D.I., Voroshilov, Yu.V., Durdinets, L.M., Kabacij, V.M. and Holovey, V.M. (1999), "Structure and photo-electric properties of crystals $PbGa_2S_4$ and $PbGa_2Se_4$", *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics* [*Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.*], vol.4, pp.168-176.
3. Eisenmann, B., Jakowski, M., Klee, W. und Schäfer, H. (1983), "Die Strukturen von $CaAl_2S_4$, $CaGa_2S_4$, $SrAl_2S_4$ und $BaIn_2S_4$", *Rev. Chim. Miner.*, vol.20, pp.255-262.
4. Pauling, L. (1960), *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY.
5. Brown, I.D. (2002), *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*, Oxford University Press, New York.
6. Brown, I.D. (2009), "Recent developments in the methods and applications of the bond valence model", *Chem. Rev.*, vol.109, no.12, pp.6858-6919.
7. Brown, I.D. and Altermatt, D. (1985), "Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database", *Acta Crystallogr.*, vol.B41, no.4, pp.244-247.
8. Brese, N.E. and O'Keeffe, M. (1991), "Bond-valence parameters for solids", *Acta Crystallogr.*, vol.B47, no.2, pp.192-197.
9. Sidey, V. (2008), "On the correlations between the polyhedron eccentricity parameters and the bond-valence sums for the cations with one lone electron pair", *Acta Crystallogr.*, vol.B64, no.4, pp.515-518.
10. Sidey, V. (2010), "On the accurate bond-valence parameters for the $Sb^{3+}/O^{2-}$ ion pair", *Acta Crystallogr.*, vol.B66, no.3, pp.307-314.
11. Brown, I.D. (1988), "What Factors Determine Cation Coordination Numbers?", *Acta Crystallogr.*, vol.B44, no.6, pp.545-553.
12. Spek, A.L. (2003), "Single-crystal structure validation with the program *PLATON*". *J. Appl. Crystallogr.*, vol.36, no.1, pp.7-13.
13. Brown, I.D. (1996), "*VALENCE*: a program for calculating bond valences", *J. Appl. Crystallogr.*, vol.29, no.4. pp.479-480.

© Ужгородський національний університет

УДК 544.225.22, 544.225.32
PACS 31.10.+z, 71.15.Mb, 71.20.-b, 74.20.Pq
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.12-22

Д.И. Блецкан, В.В. Вакульчак, А.В. Лукач, И.П. Студеняк
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54
e-mail: crystal_lab457@yahoo.com

# ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА $Ag_2SiS_3$

Впервые *ab initio* методом функционала плотности в LDA и LDA+U-приближениях рассчитаны энергетическая зонная структура, полная и парциальные плотности состояний кристалла $Ag_2SiS_3$. Данный кристалл является непрямозонным полупроводником с рассчитанной в LDA+U-приближении шириной запрещенной зоны $E_{gd}$ = 2.55 эВ. Валентная зона $Ag_2SiS_3$ содержит четыре энергетически обособленные связки заполненных зон. Особенностью строения электронно-энергетической структуры кристалла $Ag_2SiS_3$ является гибридизация *d*-состояний атомов Ag, с делокализованными валентными состояниями *p*-симметрии атомов серы в относительной близости к вершине валентной зоны.

**Ключевые слова:** электронная зонная структура, плотность состояний, теория функционала плотности, пространственное распределение валентного заряда, химическая связь.

## Введение

Дисульфид кремния используется в качестве базового материала при синтезе широкого класса суперионных тройных кристаллических и стеклообразных соединений, образующихся в квази-бинарных системах $A^I_2S-SiS_2$ (где $A^I$ = Li, Na, Ag). Впервые фазовая диаграмма квазибинарного разреза $Ag_2S–SiS_2$ изучена в [1] и сообщается о существовании трех соединений: $Ag_2SiS_3$, $Ag_8SiS_6$ и $Ag_6Si_2S_7$. В последующих работах [2–5] подтверждается наличие в этой системе соединений $Ag_2SiS_3$, $Ag_8SiS_6$ и соединения состава $Ag_{10}Si_3S_{11}$. При многообразии серебросодержащих соединений в системе $Ag_2S–SiS_2$ их особые свойства во многом обусловлены высокой подвижностью атомов серебра, которая, в свою очередь, определяется особенностями электронного строения валентных оболочек $4d^{10}5s^1$, имеющих близкие энергии, при различной степени пространственной локализации указанных соединений.

Кроме того, дисульфид кремния образует стекла с сульфидом серебра в интервале составов от 50 до 60 мол.% $Ag_2S$, т.е. включая и состав $Ag_2SiS_3$ [6]. При нормальных условиях электропроводность стеклообразного дисульфида кремния не превышает $10^{-15}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. При сплавлении $SiS_2$ с $Ag_2S$ и формировании стекол $(Ag_2S)_x(SiS_2)_{1-x}$ их электропроводность увеличивается более чем в $10^{10}$ раз. Так, проводимость стекла $(Ag_2S)_{0.6}(SiS_2)_{0.4}$ составляет $2.45\cdot10^{-4}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$ [7]. В отличие от стеклообразных соединений $A^I_2SiS_3$, содержащих литий и натрий, с чисто ионным механизмом проводимости, серебросодержащие стекла $(Ag_2S)_x(SiS_2)_{1-x}$, имеют смешанный ионно-электронный тип проводимости. Для стекла состава $(Ag_2S)_{0.6}(SiS_2)_{0.4}$ ионная составляющая проводимости равна $2.49\cdot10^{-4}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, а электронная – $6\cdot10^{-7}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$ [7]. Высокая ионная проводимость этих материалов делает их привлекательными как для прикладных задач, в частности, в качестве твердых электролитов для нового поколения ионных источников тока, так и интересными для фундаментальных исследований. Все это стимулирует дальнейшее изучение их физических свойств, понимание природы которых

невозможное без детального исследования электронно-энергетической структуры. Знание электронной структуры $Ag_2SiS_3$ поможет установить характер химической связи между Ag и S, что необходимо для правильного описания локальной структуры стекла и механизма ионной проводимости. Поэтому исследования электронного строения серебросодержащих соединений, в том числе и $Ag_2SiS_3$, являются достаточно актуальным.

В данной работе в рамках теории функционала плотности в приближениях LDA и LDA+U проведены расчеты энергетической зонной структуры, полной и локальных парциальных плотностей состояний и пространственного распределения электронной плотности кристалла $Ag_2SiS_3$.

## Кристаллическая структура $Ag_2SiS_3$

$Ag_2SiS_3$ кристаллизуется в моноклинной структуре, симметрия которой описывается пространственной группой $P2_1/c$ с параметрами решетки: $a$ = 6.6709 Å, $b$ = 6.6567 Å, $c$ = 13.1748 Å, $\beta$ = 118.658° [8]. Количество формульных единиц 16, а количество атомов в элементарной ячейке равно 24 (8 атомов Ag, 4 атома Si и 12 атомов S). Экспериментальные и релаксированные значения параметров решетки и координат атомов приведены в таблице. Кристаллическая структура $Ag_2SiS_3$ сформирована из изолированных сдвоенных тетраэдров $[Si_2S_6]$, состоящих из двух тетраэдров $[SiS_4]$ (Si–S 2.08–2.14 Å), соединенных между собой общими ребрами (рис. 1, *а*). Изолированные сдвоенные тетраэдры $[Si_2S_6]$ формируют блоки, параллельно плоскости XY. Посередине между блоками расположены атомы Ag1, которые также имеют тетраэдрическое окружение (Ag–S 2.52–2.79 Å), а для атомов Ag2 (вытянутых поляризацией блоков) имеет место треугольная координация (Ag–S 2.51–2.56 Å) (рис. 1, *б*). Такое пространственное расположение атомов серебра указывает на сильную анизотропию ионной составляющей электропроводности,

Таблица

Экспериментальные и оптимизированы значения параметров и координаты атомов кристаллической структуры $Ag_2SiS_3$

| **Сингония, пространственная группа, число формульных единиц** | **Параметры элементарной ячейки, Å** | **Координаты атомов** | | | | **Позиции Выкоффа** | **Литература** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **Атом** | ***x*** | ***y*** | ***z*** | | |
| Моноклинная, $C_{2h}^5$ – $P2_1/c$, Z = 16 | $a$ = 6.6709<br>$b$ = 6.6567<br>$c$ =13.1748<br>β=118.658° | Ag1 | 0.22420 | 0.47970 | 0.25150 | 4e | [8] |
| | | Ag2 | 0.51290 | 0.10590 | 0.38680 | | |
| | | Si | 0.16000 | 0.14980 | 0.00700 | | |
| | | S1 | 0.12360 | 0.20030 | 0.35640 | | |
| | | S2 | 0.14960 | 0.66890 | 0.48190 | | |
| | | S3 | 0.44300 | 0.24680 | 0.15780 | | |
| | $a$ = 6.4358<br>$b$ = 6.4871<br>$c$ = 13.0962<br>β=117.425° | Ag1 | 0.24428 | 0.46238 | 0.24651 | 4e | Теория LDA |
| | | Ag2 | 0.51245 | 0.11194 | 0.39563 | | |
| | | Si | 0.15799 | 0.15758 | 0.00088 | | |
| | | S1 | 0.45326 | 0.25194 | 0.15586 | | |
| | | S2 | 0.14906 | 0.67261 | 0.47534 | | |
| | | S3 | 0.10734 | 0.19526 | 0.34680 | | |

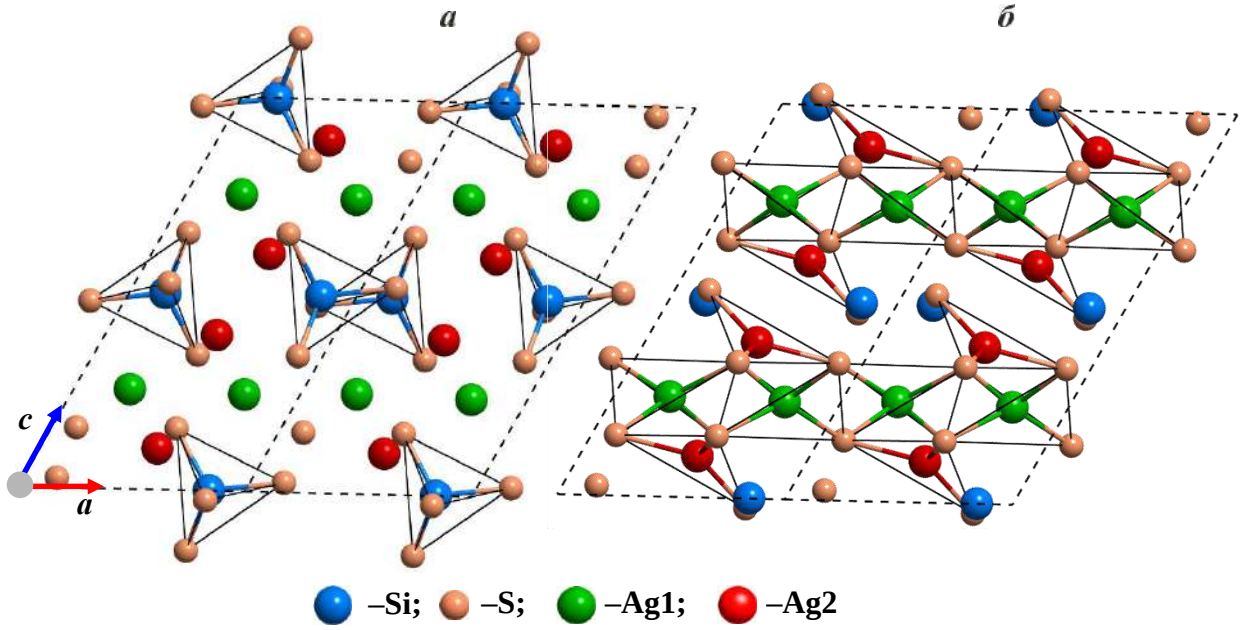



Рис. 1. Кристаллическая структура $Ag_2SiS_3$, с выделенными структурными единицами.

а именно, ионная проводимость вдоль плоскости XY должна быть большей, чем в других направлениях.

## Метод расчета

Расчеты энергетической зонной структуры выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) [9, 10] с использованием обменно-корреляционных потенциалов в приближениях локальной плотности (LDA). Как известно, расчеты в рамках приближения LDA дают заниженные значения ширины запрещенной зоны. Для более корректного описания электронного спектра необходимо учитывать кулоновское взаимодействие, что может быть достигнуто в методах, основанных на теории функционала электронной плотности, но учитывающих внутриатомные кулоновские и обменные взаимодействия в рамках так называемого LDA+U-приближения [11]. Величина кулоновского параметра U была рассчитана методом линейного отклика, описанного в работе [12]. Расчеты проводились с использованием программного пакета SIESTA [13, 14].

Полная и парциальные плотности электронных состояний определялись модифицированным методом тетраэдров, для которого спектр энергии и волновые функции рассчитывались на *k*-сетке, содержащей 45 точек [15, 16].

## Электронная структура и плотность состояний

Расчет зонной структуры кристалла $Ag_2SiS_3$ проводился в точках высокой симметрии и вдоль линий между ними в зоне Бриллюэне моноклинной решетки (рис. 2).

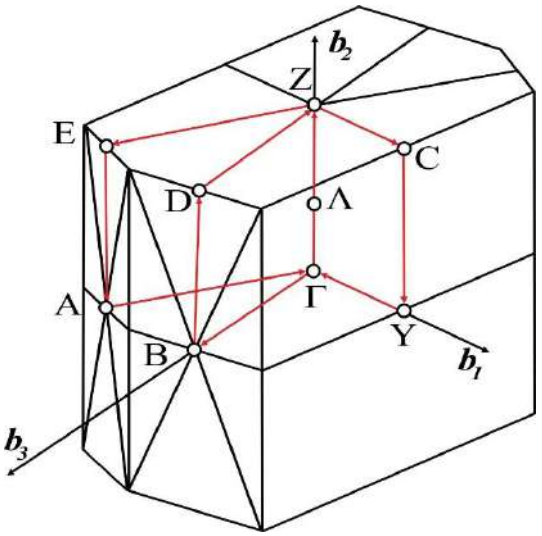



Рис. 2. Зона Бриллюэна для моноклинного $Ag_2SiS_3$.

Рассчитанная в LDA+U-приближении без учета спин-орбитального взаимодействия зонная структура $Ag_2SiS_3$ приведена на рис. 3. За начало отсчета

энергии принята вершина валентной зоны. Остановимся на важнейших особенностях зонной структуры рассматриваемого кристалла. В $Ag_2SiS_3$ полностью заполненными являются 88 энергетических зон, объединенных в четыре хорошо разделенные по энергиям полосы состояний. Уровень Ферми находится в запрещенной зоне, что свидетельствует об его принадлежности к полупроводникам.

Информацию о вкладах атомных орбиталей в кристаллические состояния в $Ag_2SiS_3$ дают расчеты полной (TDOS) и локальных парциальных плотностей состояний (pDOS), приведенные на рис. 4. Полная ширина валентной зоны в $Ag_2SiS_3$ изначально определяется относительным расположением *s*- и *p*-состояний серы, которая увеличивается за счет вкладов катионов (*d*-состояний атомов Ag и *s*- и *p*-состояний Si) и составляет 14.66 эВ в LDA-приближении и 15.51 эВ в LDA+U-приближении.

Анализ парциальных вкладов в полную электронную плотность состояний $N(E)$ позволяет идентифицировать генетическое происхождение различных подзон валентной зоны и зоны проводимости. Две квазиостовные подзоны, формирующие дно валентной зоны, в энергетических интервалах от –15.51 до –15.44 эВ и от –13.85 до –12.69 эВ, образованы преимущественно 3*s*-атомными орбиталями серы с незначительной примесью 3*s*-состояний кремния в самую нижнюю подзону и 3*s*-, 3*p*-состояний кремния в следующую подзону. Эти две квазиостовные подзоны имеют сравнительно малую дисперсию и в плотности состояний $N(E)$ им отвечают острые бесструктурные пики при –15.5, –13.83, –13.33 и –12.83 эВ. В области второй связка заполненных зон (–8.09 ÷ –7.15) происходит гибридизация Si3*s*- и S3*p*-состояний, что свидетельствует о присутствии значительных ковалентных Si–S связей в сдвоенных тетраэдрах $[Si_2S_6]$.

С точки зрения ионного транспорта, наибольший интерес представляет природа формирования верхней подзоны занятых состояний, состоящей из 80 дисперсионных ветвей, расположенной в энергетическом интервале –6.15 ÷ 0 эВ. На этом участке спектр электронной плотности состояний $N(E)$ (рис. 4) формируется S3*s*- и Ag4*d*-атомными орбиталями с незначительной примесью Si3*p*-состояний. Особенностью этой части электронного спектра является расщепление 3*p*-зоны серы на две компоненты и расталкивание последних в обе стороны от положения 4*d*-полосы серебра с ярко выраженным пиком при –2.91 эВ. Следует отметить, что полученные в данных расчетах энергии локализации 4*d*-зоны Ag близки по величине к значению, определенному для бинарного соединения $Ag_2S$ [17]. Следовательно, верхнюю валентную подзону можно условно разбить на три части. Нижнюю, в энергетическом интервале от –6.15 до –3.81 эВ, образованную гибридизованными Ag4*d*–S3*p*-состояниями с примесью 3*p*-состояний кремния. В средней части (–3.81 ÷ –2.41 эВ) этой подзоны доминирующий вклад вносят 4*d*-состояния серебра. В верхней части валентной полосы $Ag_2SiS_3$ имеет место значительное смешивание заполненных *d*-состояний Ag и делокализованных *p*-состояний серы, что, несомненно, связано с ковалентным характером химической связи атома серы и атома серебра. Поскольку атомы серебра занимают неэквивалентные кристаллографические положения в $Ag_2SiS_3$, поэтому долевое участие подрешеток серебра в формирование состояний верхней валентной подзоны для Ag2 несколько больше в нижней, а Ag1 – в верхней области спектра. Таким образом, наиболее важной особенностью электронного спектра кристалла $Ag_2SiS_3$ является наличие интенсивного пика в плотности состояний $N(E)$, образованного Ag4*d*-подобной зоной, характерного для бинарного $Ag_2S$ [17]. Ag4*d*-зоны имеют сильную дисперсию $E(\mathbf{k})$, определяя тем самым значительную скорость носителей (ионов), и являются ответственными за суперионные свойства $Ag_2SiS_3$.

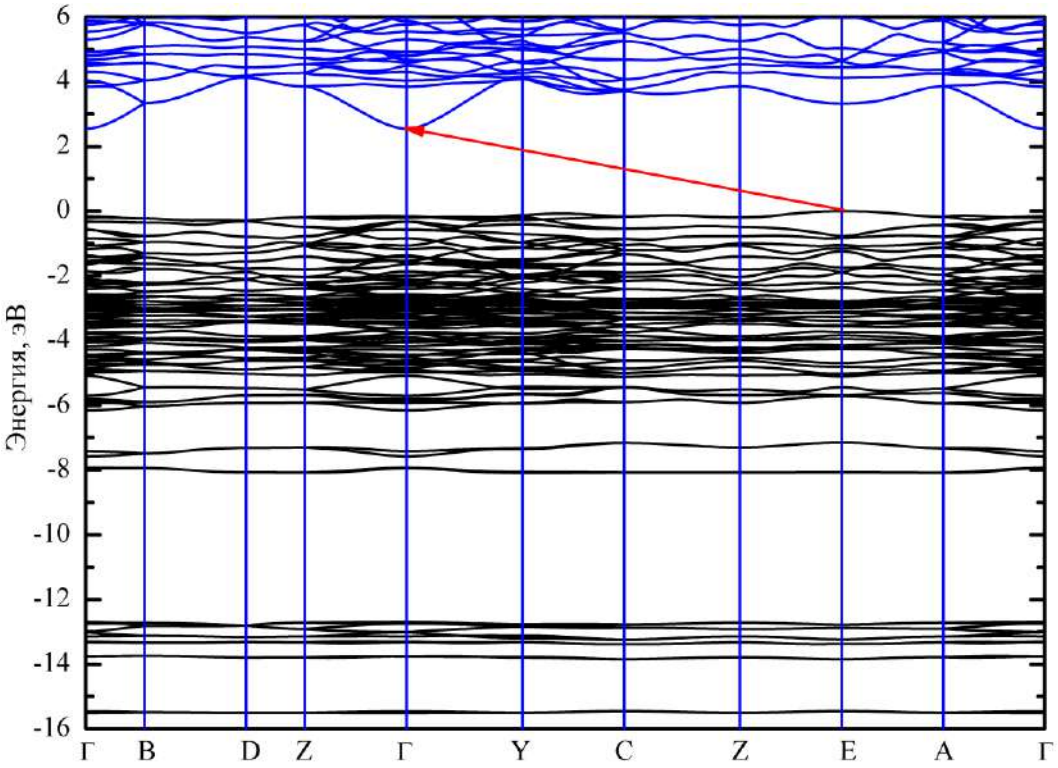



Рис. 3. Электронная структура $Ag_2SiS_3$, рассчитанная в LDA+U-приближении.

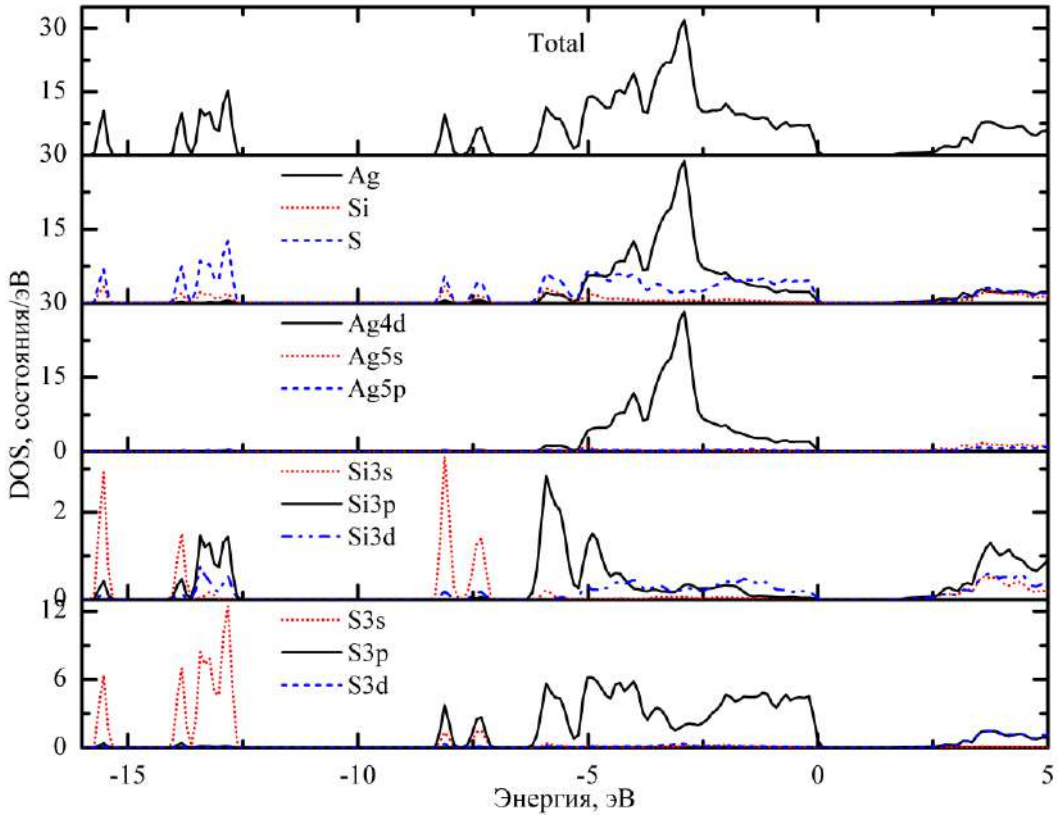



Рис. 4. Полная (Total) и локальные парциальные плотности электронных состояний $Ag_2SiS_3$, рассчитанные в LDA+U-приближении.

Самая нижняя зона проводимости имеет сильно дисперсный характер, что указывает на высокую подвижность электронов, и сформирована замешиванием свободных S *p*-, *d*-, Si *s*-, *p*- и Ag *s*-, *p*-состояний.

В $Ag_2SiS_3$ вершина валентной зоны локализована в точке Е зоны Бриллюэна, а абсолютный минимум зоны проводимости расположен в точке Г. Следовательно, данный кристалл является непрямозонным полупроводником с рассчитанной в LDA+U-приближении шириной запрещенной зоны $E_{gi}$ = 2.55 эВ.

## Распределение электронной плотности в кристалле $Ag_2SiS_3$

Для описания природы химической связи в кристаллах очень важным является изучение электронной плотности, представление о которой можно получить, строя контуры постоянной плотности. Поскольку электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ кристалла является функцией в трехмерном пространстве, то обычно контуры строят в наиболее актуальных плоскостях.

Учитывая, что в кристалле $Ag_2SiS_3$ одним из структурных элементов является сдвоенный тетраэдр $[Si_2S_6]$, поэтому целесообразно выбрать две взаимно-перпендикулярные плоскости: одну, проходящую через два атома кремния и два атома серы (рис. 5, *а*), а вторую – через два атом кремния и четыре атома серы (рис.5,*б*). На этих контурных картах видно, что максимальная электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ в сдвоенных тетраэдрах $[Si_2S_6]$ сосредоточена вблизи позиций атомов серы. В обеих плоскостях вдоль линий связей Si–S имеются локализованные максимумы (рис. 8), которые объединены между собой общими контурами. Общие контуры, охватывающие максимумы электронной плотности на катион-анионных связях, обусловлены наличием ковалентной составляющей химической связи между ними. Она имеет донорно-акцепторную природу и реализуется за счет того, что в тетраэдрах $[SiS_4]$ анионам серы энергетически выгодно разместить

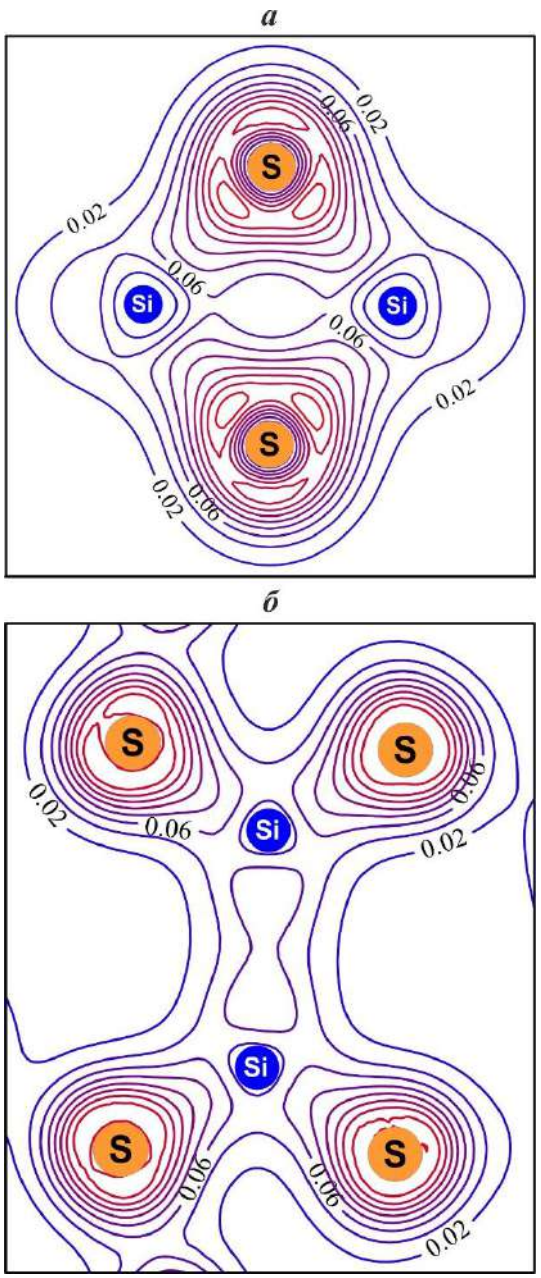



Рис. 5. Карты распределения электронной плотности в плоскостях, проходящих вдоль общего ребра (*а*) и перпендикулярно ребру (*б*) в сдвоенном тетраэдре $[Si_2S_6]$ в $Ag_2SiS_3$.

свои спаренные электроны на незанятых орбиталях кремния. Деформация контуров в направлении атомов кремния и серы указывает на предрасположительность этих направлений к образованию $sp^3$-гибридных связывающих орбиталей. Помимо ковалентной составляющей химической связи в тетраэдрах $[SiS_4]$ имеется и ионная компонента. Ионная компонента определяется частичным переносом зарядовой плотности от атомов кремния к более электроотрицательным атомам серы. На картах электронной

плотности это отражается большей плотностью валентных электронов вблизи мест локализации атомов серы.

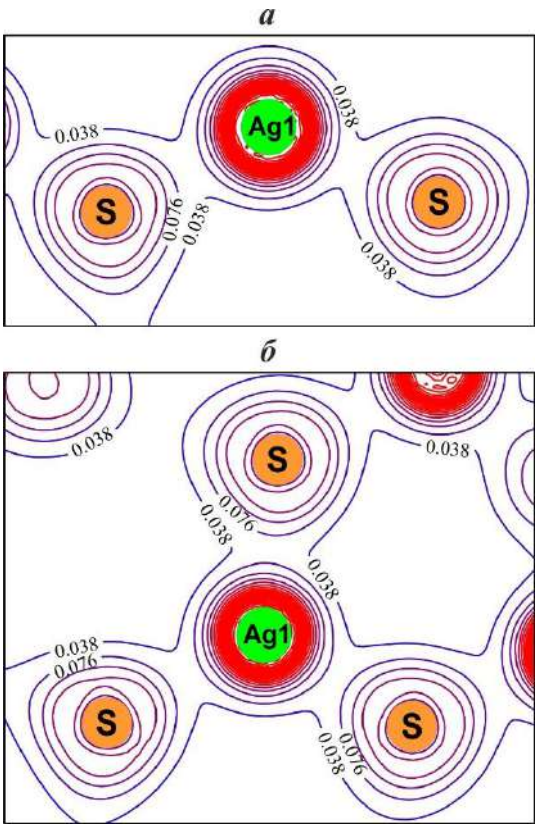



Рис. 6. Карты распределения электронной плотности в плоскостях, проходящих вдоль линий связи Ag–S в тетраэдре $[AgS_4]$ (*а*) и треугольнике $[AgS_3]$ (*б*).

В структурных единицах, образованных с участием атомов Ag, т.е. в тетраэдре $[AgS_4]$ и треугольнике $[AgS_3]$, основной заряд сосредоточен на атомах серебра и имеет форму замкнутых и практически сферических контуров с очень незначительной поляризацией (рис. 6, *а*, *б*). Перенос заряда от атомов благородного металла к атомам серы приводит к электростатическим взаимодействиям и создает ионную составляющую межатомной связи. Помимо этого, существует несколько типов связующих и атисвязующих ковалентных взаимодействий. Наиболее важными из них являются связи *d*-электронов серебра и *p*-электронов серы. Общие контуры, охватывающие атомы катиона Ag и аниона S, как раз и характеризуют ковалентную составляющую химической связи в данном соединении, которая хотя и является малой, но, тем не менее, имеет место.

Кроме того, валентная электронная плотность имеет общие контуры для различных структурных единиц, увязанных между собой через атомы серы (рис. 7). Однако характер деформации контуров на линиях связи анион–катион вокруг общих атомов серы, соединяющих соседние тетраэдры $[SiS_4]$, $[AgS_4]$ и треугольники $[AgS_3]$, существенно отличается. Так, вдоль линии связи S–Si контуры вокруг халькогена более деформированы в направлении атома кремния, чем вдоль линии связи S–Ag.

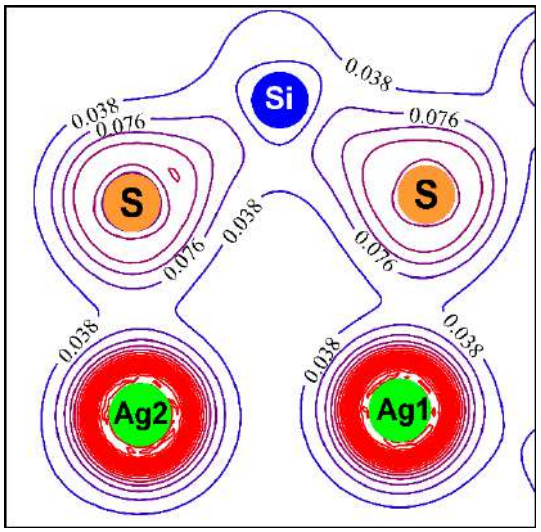



Рис. 7. Карта распределения электронной плотности в плоскости, проходящей через атомы Si, Ag, S в $Ag_2SiS_3$.

Характер формирующихся межатомных связей в структурных единицах, характерных для кристалла $Ag_2SiS_3$, может быть проиллюстрирован также с помощью пространственного распределения радиальных зарядовых плотностей $\rho(\mathbf{r})$. На рис. 8 представлены распределения зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r})$ вдоль линий связи Si–S и Ag–S в тетраэдрах $[SiS_4]$ и $[AgS_4]$. Видно, что зарядовая плотность аниона в тетраэдре $[SiS_4]$ имеет четко выраженный локальный максимум вблизи ядра, тогда как вблизи катиона (Si) она менее выражена. В тетраэдре $[AgS_4]$ наоборот, зарядовая плотность вблизи аниона минимальна, а сосредоточена в основном вблизи атома серебра.

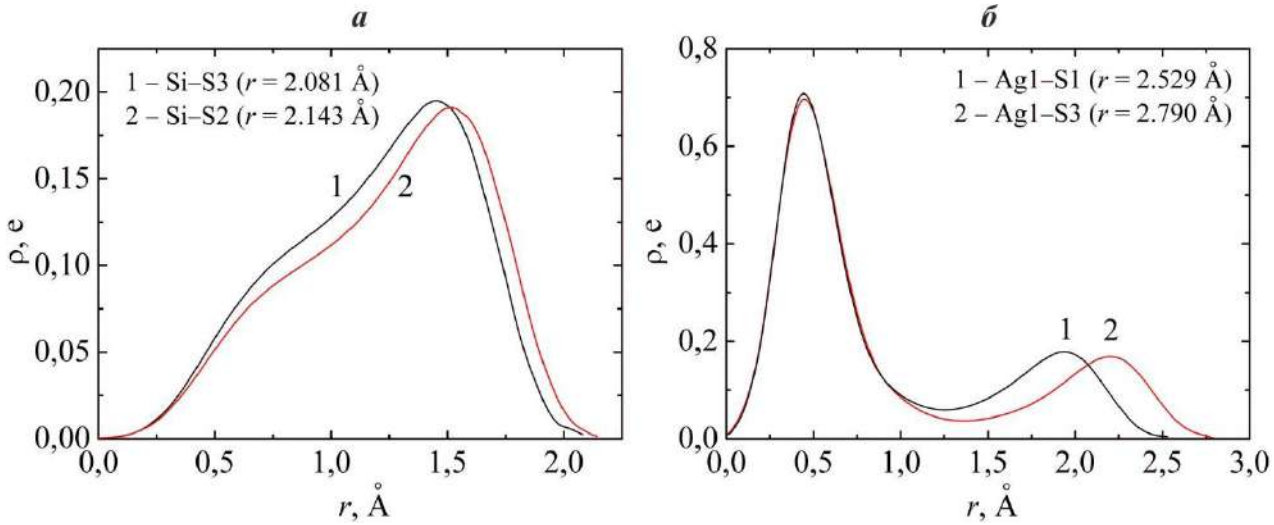



Рис. 8. Распределение зарядовой плотности вдоль линий связей Si–S в тетраэдре $[SiS_4]$ (*а*) и Ag–S в тетраэдре $[AgS_4]$ (*б*).

Таким образом, характер контуров полной электронной плотности ρ(**r**) в кристалле $Ag_2SiS_3$ показывает ионно-ковалентный тип связи. Отличие химической природы атомов Ag и Si определяет различие химических связей Ag–S и Si–S. Связь Ag–S является более ионной, чем связь Si–S, при этом связь Ag–S является более слабой, чем связь Si–S.

**Выводы**

Впервые выполнен анализ электронных свойств кристалла $Ag_2SiS_3$ на основе рассчитанной зонной структуры и плотностей распределения электронных состояний (полных и парциальных состояний). По структуре краев энергетических зон он является не прямозонным полупроводником, с рассчитанной в LDA+U-приближении шириной запрещенной зоны $E_{gd}$ = 2.55 эВ.

Вычислена электронная плотность и построены карты распределения заряда валентных электронов в кристалле $Ag_2SiS_3$, позволившие описать особенности формирования химической связи между атомами образующих кристалл.

Исходя из анализа кристаллической структуры и карт распределения валентной плотности $Ag_2SiS_3$, по проводимости это соединение можно отнести к соединениям с Ag-ионным транспортом внутри сети полиэдров с выраженными каналами транспорта вдоль плоскости XY.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boivin J.-C., Thomas D., Tridot G. Contribution a l'etude des systemes: sulfure de silicium et sulfure de cuivre ou d'argent // C. R. Acad. Sci. Ser. C. – 1967. – V. 264. – P. 1286–1289.
2. Gorochov O., Flahaut J. Les composes $Ag_8MX_6$ avec M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te // C. R. Acad. Sci. Ser. C. – 1967. – V. 264. – P. 2153–2155.
3. Mandt J., Krebs B. Darstellung, Struktur und Eigenschaften von $Ag_{10}Si_3S_{11}$ // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1976. – V. 420, № 1. – P. 31–39.
4. Venkatraman M., Blachnik R., Schlieper A. The phase diagrams of $M_2X$-$SiX_2$ (M is Cu, Ag; X is S, Se) // Thermochim. Acta. – 1995. – V. 249. – P. 13–20.
5. Кохан О.П. Взаємодія у системах $Ag_2X$–$B^{IV}X_2$ ($B^{IV}$– Si, Ge, Sn; X–S, Se) і властивості сполук : автореф. дис. … канд. хім. наук / Ужгород. держ. ун-т. – Ужгород, 1996. – С. 21.
6. Pradel A., Taillades G., Ribes M.,

Eckert H. $^{29}$Si NMR structural studies of ionically conductive silicon chalcogenide glasses and model compounds // J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – V. 188, № 1–2. – P. 75–86.
7. Peng H., Machida N., Shigematsu T. Preparation of silver ion conducting amorphous materials in the system $Ag_2S$–$SiS_2$ by mechanical milling processes // J. Mater. Chem. – 2002. – V.12. – P. 1094–1098.
8. Zhbankov O., Fedorchuk A., Kityk I., Olekseyuk I., Parasyuk O. Crystal structure of the $Ag_2SiS_3$ compound // J. Alloys Compd. – 2011. – V. 509, № 12. – P. 4372–4374.
9. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. – 1964. – V. 136, № 3. – P. B864–B871.
10. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. – 1965. – V. 140, № 4. – P. A1133–A1138.
11. Anisimov V.I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A.I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method // J. Phys.: Condens. Matter. – 1997. – V. 9, № 4. – P. 767–808.
12. Cococcioni M., de Gironcoli S. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71. – P. 035105-1–035105-16.
13. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D. García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – V. 14, № 11. – P. 2745–2779.
14. SIESTA is both a method and its computer program implementation, to perform efficient electronic structure calculations and ab initio molecular dynamics simulations of molecules and solids [Електронний ресурс] / Режим доступу : http://icmab.cat/leem/siesta.
15. Chadi D.J., Cohen M.L. Special Points in the Brillouin Zone // Phys. Rev. B. – 1973. – V. 8, № 12. – P. 5747–5753.
16. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 13, № 12. – P. 5188–5192.
17. Kashida S., Watanabe N., Hasegawa T., Iida H., Mori M., Savrasov S. Electronic structure of $Ag_2S$, band calculation and photoelectron spectroscopy // Solid State Ionics. – 2003. – V. 158, № 1-2. – P. 167–175.

Стаття надійшла до редакції 29.06.2016

Д.І. Блецкан, В.В. Вакульчак, А.В. Лукач, І.П. Студеняк
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

# ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА $Ag_2SiS_3$

Вперше *ab initio* методом функціонала густини в LDA і LDA+U-наближеннях розраховані енергетична зонна структура, повна і парціальні густини станів кристала $Ag_2SiS_3$. Даний кристал є непрямозонним напівпровідником з розрахованою в LDA+U-наближенні шириною забороненої зони $E_{gd}$ = 2.55 еВ. Валентна зона $Ag_2SiS_3$ містить чотири енергетично відокремлені групи заповнених підзон. Особливістю будови електронно-енергетичної структури кристала $Ag_2SiS_3$ є перекривання по енергії заповнених *d*-станів атомів Ag, з делокалізованими валентними станами *p*-симетрії атомів сірки у відносній близькості до вершини валентної зони.

**Ключові слова:** електронна зонна структура, густина станів, теорія функціонала густини, просторовий розподіл валентного заряду, хімічний зв'язок.

PACS 31.10.+z, 71.15.Mb, 71.20.-b, 74.20.Pq

D.I. Bletskan, V.V. Vakulchak, A.V. Lukach, I.P. Studenyak
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

# ELECTRONIC STRUCTURE OF $Ag_2SiS_3$

**Purpose:** Interest in the study of crystalline and glassy $Ag_2SiS_3$ caused by the presence of high ionic conductivity, the nature of which has been not proper explained. Very useful in this regard can be the calculation of $Ag_2SiS_3$ electronic structure, knowledge of which will help to establish the nature of the chemical bonding between Ag and S, which is necessary for a better understanding of the glass local structure and the mechanism of ion conductivity.
**Methods:** In this paper the first principle calculations of the energy band structure, density of states and the charge density distribution of the valence electrons of $Ag_2SiS_3$ monoclinic crystal were performed by the method of density functional in LDA and LDA+U-approximations.
**Results:** From calculations of the electronic structure follows that this is an indirect-gap semiconductor with calculated in LDA+U-approaching band gap $E_{gi}$ = 2.55 eV. $Ag_2SiS_3$ valence band contains four separate bundles of energy-allowed areas. Two of quasi core subzones forming the bottom of the valence band, formed mostly by 3s-states of sulfur with small amount of 3*s*-states of silicon into the lowest sub-band and 3*s*-,3*p*-states into the subsequent sub-band The second bundle of valence bands formed by hybridized Si3*s*- S3*p*-states. The most complicate is the upper valence sub-band. At this region the electronic density of states $N(E)$ is formed and S3*s*-Ag4*d*-atomic orbitals with a small admixture of Si3*p*-states.
The results of *ab initio* calculations of electron density $\rho(\boldsymbol{r})$ showed that the main charge in $[SiS_4]$ tetrahedra is located on sulfur atoms, which form preferably a covalent bond with silicon atom. Corresponding contour $\rho(\boldsymbol{r})$ deformed in the direction of S–Si, whereby this bond is of polarized ion-covalent character. The Ag–S bond can also be considered as an ion-covalent, but with predominant ionic component.
**Conclusion:** Thus, from the analysis of the crystal structures and the valence density distribution maps of $Ag_2SiS_3$, by conductivity this compound can be related to materials with Ag-ion transport
**Keywords:** electronic band structure, density of states, density functional theory, spatial distribution of the valence charge, chemical bonding.
PACS NUMBER: 31.10.+z, 71.15.Mb, 71.20.-b, 74.20.Pq

REFERENCES

1. Boivin, J.-C., Thomas, D., Tridot, G. (1967), "Contribution a l'etude des systemes: sulfure de silicium et sulfure de cuivre ou d'argent", C. R. Acad. Sci. Ser. C, Vol. 264, pp. 1286–1289.
2. Gorochov, O., Flahaut, J. (1967), "Les composes $Ag_8MX_6$ avec M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te", C. R. Acad. Sci. Ser. C, Vol. 264, pp. 2153–2155.
3. Mandt, J., Krebs, B. (1976), "Darstellung, Struktur und Eigenschaften von $Ag_{10}Si_3S_{11}$", Z. Anorg. Allg. Chem., Vol. 420, No 1, pp. 31–39.
4. Venkatraman, M., Blachnik, R., Schlieper, A. (1995), "The phase diagrams of $M_2X$-$SiX_2$ (M is Cu, Ag; X is S, Se)", Thermochim. Acta, Vol. 249, pp. 13–20.
5. Kokhan, A.P. (1996) Interaction in the systems $Ag_2X$–$B^{IV}X_2$ ($B^{IV}$– Si, Ge, Sn; X–S, Se) and properties compounds [Vzaiemodiia u systemakh $Ag_2X$–$B^{IV}X_2$ ($B^{IV}$– Si, Ge, Sn; X–S, Se) i vlastyvosti spoluk: avtoref. dis. ... Kand. khim. nauk], Uzhhorod, 21 p.
6. Pradel, A., Taillades, G., Ribes, M., Eckert, H. (1995), "$^{29}$Si NMR structural studies of ionically conductive silicon chalcogenide glasses and model

compounds", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 188, No 1–2, pp. 75–86.
7. Peng, H., Machida, N., Shigematsu, T. (2002), "Preparation of silver ion conducting amorphous materials in the system $Ag_2S$–$SiS_2$ by mechanical milling processes", J. Mater. Chem., Vol. 12, pp. 1094–1098.
8. Zhbankov, O., Fedorchuk, A., Kityk, I., Olekseyuk, I., Parasyuk, O. (2011), "Crystal structure of the $Ag_2SiS_3$ compound", J. Alloys Compd., Vol. 509, No 12, pp. 4372–4374.
9. Hohenberg, P., Kohn, W. (1964), "Inhomogeneous Electron Gas", Phys. Rev., Vol. 136, No 3, pp. B864–B871.
10. Kohn, W., Sham, L.J. (1965), "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Phys. Rev., Vol. 140, No 4, pp. A1133–A1138.
11. Anisimov, V.I., Aryasetiawan, F., Lichtenstein, A.I. (1997), "First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method", J. Phys.: Condens. Matter., Vol. 9, No 4, pp. 767–808.
12. Cococcioni, M., de Gironcoli, S. (2005), "Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method", Phys. Rev. B., V. 71, pp. 035105-1–035105-16.
13. Soler, J.M., Artacho, E., Gale, J.D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., Sánchez-Portal, D. (2002) "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation", J. Phys.: Condens. Matter., Vol. 14, No 11, pp. 2745–2779.
14. "SIESTA is both a method and its computer program implementation, to perform efficient electronic structure calculations and ab initio molecular dynamics simulations of molecules and solids", available at: http://icmab.cat/leem/siesta.
15. Chadi, D.J., Cohen, M.L. (1973), "Special Points in the Brillouin Zone", Phys. Rev. B., Vol. 8, No 12, pp. 5747–5753.
16. Monkhorst, H.J., Pack, J.D. (1976), "Special points for Brillouin-zone integrations", Phys. Rev. B., Vol. 13, No 12, pp. 5188–5192.
17. Kashida, S., Watanabe, N., Hasegawa, T., Iida, H., Mori, M., Savrasov, S. (2003), "Electronic structure of $Ag_2S$, band calculation and photoelectron spectroscopy", Solid State Ionics, Vol. 158, No 1-2, pp. 167–175.

© Ужгородський національний університет

УДК 538.958;53.097
PACS 77.80.b
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.23-27
О.В. Шуста, О.Г. Сливка, В.М. Кедюлич, В.С. Шуста
Ужгородський національний університет, вул.Волошина, 54, 88000, Ужгород
e-mail: vshusta@ukr.net

# ВПЛИВ ЗОВНІШНЬОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ НА АНОМАЛІЮ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ $CuInP_2S_6$ ТА $Ag_{0,05}Cu_{0,95}P_2S_6$ В ОКОЛІ ТЕМПЕРАТУРИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ

Наведено результати досліджень температурних залежностей діелектричної проникності шаруватих кристалів $CuInP_2S_6$ та $Ag_{0,05}Cu_{0,95}P_2S_6$ при дії зовнішнього електричного поля. Встановлено, що електричне поле приводить до зміни роду фазового переходу і реалізації критичної точки на $E,T_m$ -діаграмі досліджуваних кристалів.
**Ключові слова**: сегнетиелектрики, фазові переходи, електричне поле, діелектричні властивості, критичне поле

**Вступ**

Шаруваті кристали сімейства $CuInP_2S_6$ володіють сегнетиелектричними і п'єзоелектричними властивостями, мають змішану електронно – іонну провідність [1-2], і тому являються перспективними матеріалами для функціональної електроніки. Електричне поле, що спряжене до спонтанної поляризації, приводить до зсуву точок фазового переходу (ФП) та зміни роду ФП. Таким чином, за видом польових залежностей температури максимума діелектричної проникності $T_m(E)$ та величини цього максимума $\varepsilon_m(E)$ можна визначити характер фазового переходу, критичне поле для матеріалів з фазовим переходом 1-го роду.

Відомо [1], що при атмосферному тиску в сегнетиелектричних кристалах $CuInP_2S_6$ при $T_c$=315 К реалізується ФП першого роду типу "порядок-безпорядок" за рахунок антиколінеарного зміщення атомів міді та індію в підгратках міді $Cu^+$ та індію $In^{3+}$. Причому, в полярній фазі $CuInP_2S_6$ володіє нецентросиметричною структурою моноклінної сингонії (просторова група Cc з центрованими основами). В неполярній фазі вище температури фазового переходу має місце центросиметрична просторова група C2/c. В обох випадках кристалографічна елементарна комірка містить чотири формульні одиниці ($Z$=4).

Дослідження температурних залежностей статичної діелектричної проникності в кристалах $Ag_{0.1}Cu_{0.9}InP_2S_6$ дозволили виявити сегнетоелектричний фазовий перехід першого роду, схожий до ФП кристалів $CuInP_2S_6$, який реалізується при температурі $T_c$=288 К [3]. При цьому, часткове заміщення іонів міді на іони срібла в обмеженому ряді твердих розчинів $Ag_xCu_{1-x}InP_2S_6$ (максимальні значення $x$ обмежуються $x$=0.1) не призводять до суттєвого розмиття діелектричних аномалій. Більше того, порівняно з вихідною сполукою, максимум низькочастотної діелектричної проникності в околі ФП помітно збільшується у твердих розчинах [4]. Це дає підставу припустити, що сегнетоелектричний фазовий перехід першого роду в кристалах $CuInP_2S_6$ може наближатися до трикритичної точки при заміщенні сегнетоактивних катіонів міді на несегнетоактивні катіони срібла.

**Методика експерименту**

Досліджувані кристали $CuInP_2S_6$ були отримані методом газотранспортних реакцій, а кристали $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ -

методом Бріджмена. Електроємність $C$ і тангенс кута діелектричних втрат tg$\delta$ досліджуваних кристалів вимірювалися за допомогою LCR METER HP4262A на частоті 1 МГц. Залежності $\varepsilon(T)$ і tg$\delta(T)$ отримані в динамічному режимі охолодження та нагріву зі швидкістю зміни температури 0,5 K/min. Температура зразка контролювалась мідь-константановою термопарою з точністю 0,05 К. В якості електричних контактів використовувалась срібна паста типу "Дегуса-200". Контакти наносились перпендикулярно до шарів кристалу. Постійна напруга прикладалася вздовж напрямку спонтанної поляризації за допомогою джерела живлення постійного струму ВИП-010.

### Експериментальні результати

На рис. 1 наведено температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності ε кристалів $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ при різних величинах зовнішнього зміщуючого електричного поля.

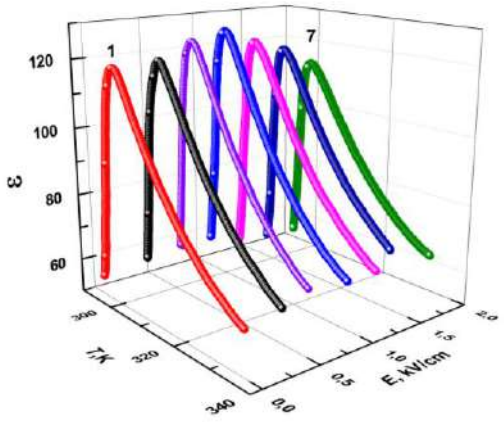



Рис.1. Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності кристалів $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ при різних напруженостях електричного поля $E$, kV/cm: 1-0; 2-0,3; 3-0,6; 4-0,9; 5-1,2; 6-1,5; 7-1,8.

Як видно, в області малих зовнішніх полів $E$<0,9 kV/cm спостерігається зростання величини максимуму діелектричної проникності $\varepsilon_m$. Подальше збільшення поля приводить до зменшення $\varepsilon_m$. Аналогічна поведінка температурних залежностей дійсної частини діелектричної проникності ε при різних величинах зовнішнього зміщуючого електричного поля спостерігається і в кристалах $CuInP_2S_6$, однак зростання величини $\varepsilon_m$ відбувається в області полів $E$<0,4 kV/cm.

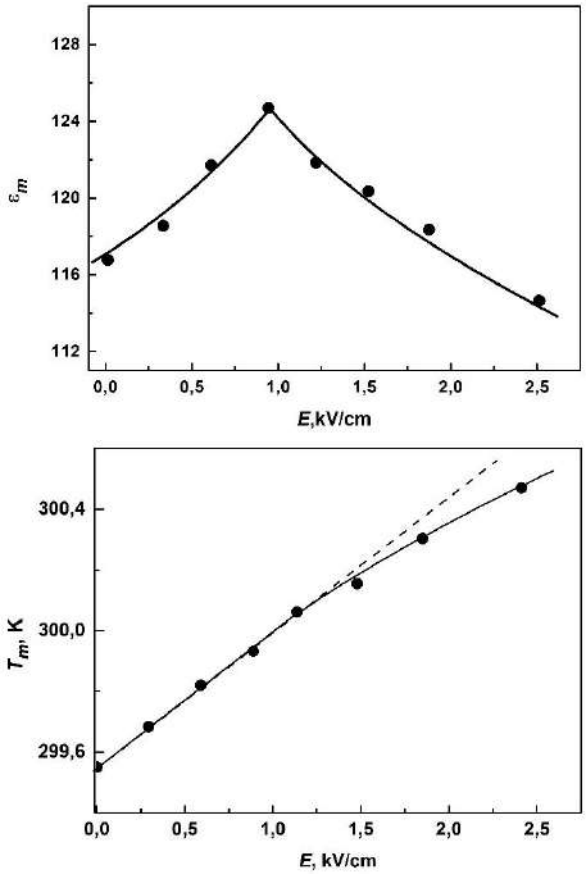



Рис.2. Польова залежність температури максимуму діелектричної проникності для кристалів $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ та $E,T_m$-діаграма кристалів $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$.

На основі отриманих температурних залежностей діелектричної проникності кристалів $CuInP_2S_6$ та $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ при різних величинах зовнішнього поля, побудовано польові залежності температури максимуму діелектричної проникності та величини цього максимуму (рис. 2 та рис. 3, відповідно). Як видно з рис. 2, залежність $T_m(E)$ в інтервалі 0<$E$<0,8 kV/cm для кристалів $CuInP_2S_6$ в межах похибки експерименту є лінійною з коефіцієнтом d$T_m$/d$E$=1,0 Kcm/kV. При більших полях вона стає нелінійною. Для кристалів $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ нелінійність залежності $T_m(E)$ починає проявлятися при більших полях $E$>1,25 kV/cm. Величина лінійного коефіцієнту зміщення температури

максимуму діелектричної проникності для кристалів $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ становить $dT_m/dE$=0,45 Kcm/kV.

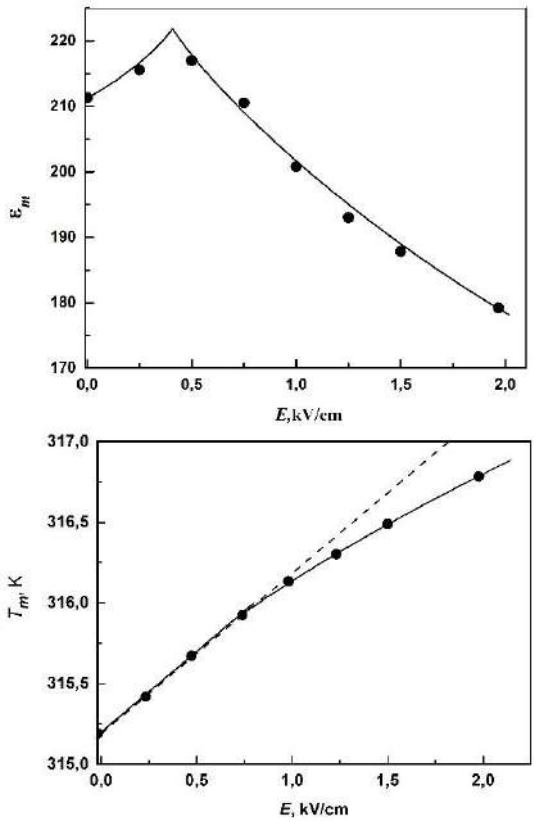



Рис.3. Польова залежність температури максимуму діелектричної проникності для кристалів $CuInP_2S_6$ та $E,T_m$-діаграма кристалів $CuInP_2S_6$.

## Обговорення результатів

Згідно термодинамічної теорії, для ФП 1-го роду при накладанні електричного поля вздовж напрямку спонтанної поляризації спостерігається зменшення величини стрибка на температурній залежності спонтанної поляризації в області ФП, зростання максимального значення величини діелектричної проникності та лінійне збільшення температури максимуму діелектричної проникності (рис. 4). При деякому критичному полі $E_{CR}$ стрибок спонтанної поляризації зникає і в полях $E>E_{CR}$ температурна залежність спонтанної поляризації неперервна. При цьому, польова залежність температури максимуму діелектричної проникності стає нелінійною, що характерно для кристалів з фазовим переходом другого роду. Таким чином, при критичному полі відбувається зміна роду ФП.

Експериментально отримана залежність максимуму діелектричної проникності $\varepsilon_m(E)$ та вид $E,T_m$-діаграми для кристалів $CuInP_2S_6$ та $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ підтверджують першорідність фазових переходів в даних об'єктах.

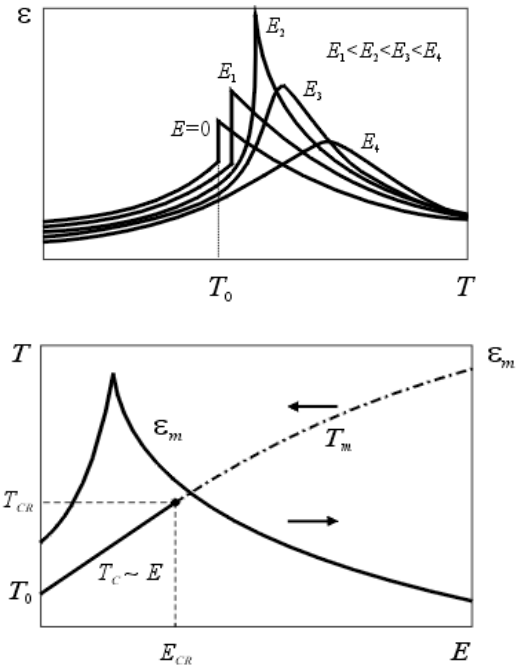



Рис.4. Температурні залежності діелектричної проникності сегнето-електриків з фазовим переходом 1-го роду при різних величинах зміщуючого електричного поля та польові залежності $T_m$ та $\varepsilon_m$.

Значення електричного поля, при якому реалізується критична точка, для кристалів $CuInP_2S_6$ та $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ лежить в околі $E_{CR}$=0,8 kV/cm та $E$=1,25 kV/cm, відповідно. Тобто, критична точка в кристалах $CuInP_2S_6$ реалізується при менших значеннях електричного поля. Даний експериментальний факт свідчить про підсилення другорідності ФП в кристалах $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$, у порівнянні з $CuInP_2S_6$, тобто про віддалення від можливої трикритичної точки на концентраційній фазовій $x,T$-діаграмі твердих розчинів $Ag_xCu_{1-x}InP_2S_6$.

## Висновок

Проведені експериментальні дослідження впливу зовнішнього

електричного поля на температурну поведінку дійсної частини діелектричної проникності підтверджують першорідність ФП в кристалах $CuInP_2S_6$ та $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$.

Ізоморфна заміна іонів міді на іони срібла в твердих розчинах $Ag_xCu_{1-x}InP_2S_6$ приводить до підсилення другорідності фазового переходу та віддалення від віртуальної трикритичної точки на концентраційній фазовій *x,T*-діаграмі твердих розчинів $Ag_xCu_{1-x}InP_2S_6$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Maisonneuve V., Cajipe V.B., Simon A., VonderMuhl R. and Ravez J. Ferrielectric ordering in lamellar $CuInP_2S_6$ // Phys.Rev.-1997.- vol. 56.-P. 10860-10867.

2. Maisonneuve V., Evain M., Payen C., Cajipe V.B. and Molinie P. Room temperature crystal structure of the layered phase $CuInP_2S_6$ // J. Alloys and Compounds.-1995.-vol.218.-P. 1574-1580.

3. Dziaugys A., Banys J., Macutkevic J., Sobiestianskas R., and Vysochanskii Y. Dipolar glass phase in ferrielectrics: $CuInP_2S_6$ and $Ag_{0.1}Cu_{0.9}InP_2S_6$ crystals // Phys. Status Solidi.-2010.- V.207.-N. 8.-P.1960–1967

4. Особливості діелектричної поведінки при фазовому переході в шаруватих сегнетоелектриках $CuInP_2S(Se)_6$ / М.М. Медулич, М.М. Майор, А.А. Когутич, С.Ф. Мотря // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика.-2014.- № 36. – С.62-68.

Стаття поступила до редакції 20.05.2016

А.В. Шуста, А.Г. Сливка, В.М. Кедюлич, В.С. Шуста
Ужгородский национальный университет, ул.Волошина, 54, 88000, Ужгород

# ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА АНОМАЛИЮ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ $CuInP_2S_6$ и $Ag_{0,05}Cu_{0,95}P_2S_6$ В ОКРЕСТНОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Приведены результаты исследований температурных зависимостей диэлектрической проницаемости слоистых кристаллов $CuInP_2S_6$ и $Ag_{0,05}Cu_{0,95}P_2S_6$ под действием внешнего электрического поля. Установлено, что электрическое поле приводит к изменению рода фазового перехода и реализации критической точки на $E,T_m$ -диаграмме исследуемых кристаллов.

**Ключевые слова**: сегнетиелектрики, фазовые переходы, электрическое поле, диэлектрические свойства, критическое поле

PACS 77.80.b

A.V. Shusta, A.G. Slivka, V.M. Kedyulich, V.S. Shusta
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

# THE INFLUENCE OF EXTERNAL ELECTRIC FIELD ON THE ANOMALIES OF THE DIELECTRIC PROPERTIES OF $CuInP_2S_6$ AND $Ag_{0,05}Cu_{0,95}P_2S_6$ CRYSTALS IN THE VICINITY OF THE PHASE TRANSITION TEMPERATURE

**Purpose:** The electric field is conjugated to the spontaneous polarization and leads to a shift of the phase transition point (PT) and change the type of phase transition. Thus, we can determine type of phase transition, value of critical field for materials with first order phase transition by the dependence of temperature of maximum of dielectic permittivity $T_m(E)$ and its value $\varepsilon_m(E)$.

**Methods:** Studied $CuInP_2S_6$ crystals were made by the chemical transport reactions, and $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ crystals by Bridgman technique. Dependencies of real part of the dielectric permittivity $\varepsilon(T)$ were obtained in the dynamic cooling mode with a temperature rate of 0.5 K/min at the measurement field frequency of 1 MHz.

**Results:** Studies of real part of dielectric permittivity ε of $CuInP_2S_6$ and $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ crystals with different values of external electric field were performed. In the region of small values of field intensity E<0.4 kV/cm and E<0,9 kV/cm for $CuInP_2S_6$ and $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ respectively increase maximum of dielectric permittivity $\varepsilon_m(E)$ is observed. With increase of field intensity up to $0<E<0.8$ kV/cm and $0<E<1.25$ kV/cm for $CuInP_2S_6$ and $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ respectively a linear dependence of field value dependence $T_m(E)$ of maximums on temperature dependences is observed with coefficients $dT_m/dE=1.0$ Kcm/kV and $dT_m/dE=0.45$ Kcm/kV. Note, that with higher field intensity values it is not linear.

**Discussions:** Behaviour of the maximum of dielectric permittivity on temperature dependences $\varepsilon(T)$ and temperature behavior $T_m(E)$ of $CuInP_2S_6$ and $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ crystals are typical for first order phase transitions with observation of the critical point. The critical point is realized in $CuInP_2S_6$ and $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ with the field intensities $E=0.8$ Kcm/kV and $E=1.25$ Kcm/kV respectively.

**Conclusions:** Studies of influence of external electric field on temperature behavior of real part of dielectric permittivity confirms first order phase transition type of $CuInP_2S_6$ and $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ crystals. Isomorphic substitution of copper ions to silver in $Ag_xCu_{1-x}InP_2S_6$ solid solutions leads to strengthening of characteristics of second order PT and increase of distance from virtual tricritical point on *x,T*- diagram.

**Keywords**: ferrielectrics, phase transitions, electric field, dielectric properties, critical field
PACS NUMBER: 77.80.b

REFERENCES

1. Maisonneuve, V., Cajipe, V.B., Simon, A., VonderMuhl, R. and Ravez, J.(1997), "Ferrielectric ordering in lamellar $CuInP_2S_6$", *Phys.Rev.*, vol.B 56, pp. 10860-10867.

2. Maisonneuve, V., Evain, M., Payen, C., Cajipe, V.B. and Molinie, P.(1995) "Room temperature crystal structure of the layered phase $CuInP_2S_6$", *J. Alloys and Compounds*., vol.218, pp. 1574-1580.

3. Dziaugys, A., Banys, J., Macutkevic, J., Sobiestianskas, R., and Vysochanskii Y. (2010), "Dipolar glass phase in ferrielectrics: $CuInP_2S_6$ and $Ag_{0.1}Cu_{0.9}InP_2S_6$ crystals., *Phys. Status Solidi* ., a 207, no.8, pp.1960–1967

4. Medulich, M.M., Major, M.M., Kogutich, A.A., Motrja, S.F. (2014) "Features of dielectric behavior in phase transitions in ferroelectrics layered $CuInP_2S(Se)_6$" ["Osoblivosti dielectrichnoi povedinki pri fazovomu perehodi v sharuvatih segnetoelectricah $CuInP_2S(Se)_6$"], Naukovyy visnyk Uzhhorods'koho universytetu. Seriya Fizyka., № 36, pp.62-68.

© Ужгородський національний університет

УДК 548.3; 534.01; 539.123
PACS 63.20.-e, 63.20.D-, 74.25 Kc, 77.84.-s
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.28-35

І.М. Шкирта[1], І.І. Небола[2]
[1]Мукачівський державний університет, 89600 Мукачево, вул. Ужгородська, 26
e-mail- imshkirta@gmail.com
[2]Ужгородський національний університет, 88000 Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail- ivan.nebola@uzhnu.edu.ua

# ТРАНСФОРМАЦІЯ ФОНОННИХ СПЕКТРІВ КРИСТАЛІВ ТИПУ $ABC_3$ З КАТІОННИМИ ВАКАНСІЯМИ

В статті наводиться дослідження трансформації фононного спектру кристалів типу $ABC_3$, розрахованого в моделі центральних сил згідно [1]; вказано на особливості фононного спектру при нестабільності кристалічної структури. Перехід до кристалів з катіонними вакансіями типів $A\square C_3$ і $\square BC_3$ ($\square$-вакансія) здійснювався трьома способами: шляхом моделювання зменшення маси відповідного катіону до нуля, шляхом моделювання зменшення силових постійних міжатомної взаємодії катіону із сусідніми атомами до нуля, а також шляхом моделювання зменшення до нуля як маси катіону, так і силових постійних одночасно.

**Ключові слова:** фононний спектр, силові постійні, сегнетоелектрики, перовськит, катіонні вакансії.

Вивчення природи нестабільності і структурних фазових переходів (ФП) в кристалах типу перовськиту є досить тривалим як в теоретичному, так і в експериментальному плані. Найбільш широку групу кристалів типу $ABC_3$ утворюють складні оксиди типу$ABO_3$. Структуру перовськиту із вмістом однієї формульної одиниці $ABO_3$ можна зобразити у вигляді простої кубічної примітивної комірки з мотивом, у вершинах якої знаходяться катіони A(Ba, Pb), у центрі - катіони B(Ti, Zr), а в центрах граней - атоми оксигену. Октаедри з аніонів дотикаються своїми вершинами, заповнюючи увесь простір. Таким чином, октаедричні пустоти такого каркасу займають малі катіони, а кубооктаедричні (додекаедричні) пустоти - великі катіони.

До дефектних перовськитоподібних кристалів з катіонними вакансіями, які можуть розглядатися як кристали $(2a \times 2a \times 2a)$ – надґраткою, відносяться сполуки типів $A\square C_3$ і $\square BC_3$ ($\square$-вакансія) (рис.1). Наявність вакансій в кристалі суттєво впливає на його фізичні властивості і стійкість структури.

Розрахунки зонних та фононних спектрів кристалів типу $ABC_3$, статичної механіки сегнетоелектричних та антисегнето- електричних фазових переходів дають задовільний результат [2,3]. В той же час, дефектним кристалам цього структурного типу, в яких структурні фазові переходи пов’язані з нестабільністю кристалічної ґратки щодо антиферродисторсійних спотворень приділено значно менше уваги.

В зв’язку з цим, були проведені дослідження трансформації фононних спектрів кристалів типу $ABC_3$ при переході до кристалів з катіонними вакансіями, в т.ч. граничними. На рис.2 наведено модельний фононний спектр кристалу $BaTiO_3$, розрахований у наближенні

еквідистантного силового поля в рамках концепції надпросторової симетрії [1,4,7,8]

$$(\alpha_{B-O}^{(1)} = 128\ Н/м, \alpha_{A-O}^{(2)} = 80\ Н/м,$$

$$\alpha_{O-O}^{(2)} = 80\ Н/м,\ \alpha_{A-B}^{(3)} = 8\ Н/м).$$

Узагальнена динамічна матриця (УДМ) складних кристалів визначається композиційним складом примітивної комірки, характером моделей силових постійних і симетрією ґратки. Максимальну симетрію системи взаємодіючих атомів у підґратках федорівська симетрія може відобразити лише при врахуванні різних узагальнень симетрії. Зокрема, надпросторова симетрія накладає ряд фундаментальних обмежень на фононні спектри складних кристалів [5,6].



а) *тип* A□$C_3$ б) *тип* □B$C_3$

Рис.1. Примітивні комірки з мотивом кристалів типу $ABC_3$ із катіонними вакансіями ( - атом $A$, - атом $B$, - атом $C$, □ - вакансія).

При розгляді дефектних структур типу A□$C_3$ і □B$C_3$ вважаємо, що вакансія містить атом з "нульовою" масою і оточена "нульовим" силовим околом незалежно від того, які атоми знаходяться у першій, другій або третій координаційній сферах. При попаданні будь-якого атома у позицію з вакансією, він не приноситиме змін у динамічну матрицю, оскільки є "ізольованим" від ближніх сусідів нульовим силовим околом.

Дослідження впливу вакансій на особливості фононного спектру проводились за трьома способами: із врахуванням модуляції "масової" характеристики, із врахуванням модуляції силових постійних та одночасною модуляцією як "масової", так і силової характеристик. У наближенні силових постійних із врахуванням взаємодії перших трьох координаційних груп розраховано фононні спектри для кристалів типів □B$C_3$ і A□$C_3$.

Дефектні кристали типу A□$C_3$ (рис.1) відносяться до структурного типу $AuCu_3$ базовою структурою якого є одноатомна гранецентрована кубічна (ГЦК) ґратка, яку можна подати у вигляді сукупності чотирьох простих ґраток, вставлених одна в одну.

На рис. 2 приведено трансформацію фононного спектру кристалів типу AB$C_3$ при переході до кристалів з катіонними вакансіями, враховуючи модуляцію "масової" характеристики. При зменшенні маси катіону частота коливань зростає, а при "нульовій" масі прямує до нескінченності. Для кристалів типу A□$C_3$ фононний спектр набуває виду, характерного для кристалів структурного типу $AuCu_3$.

В наближенні силових постійних із врахуванням взаємодії атомів перших трьох координаційних сфер, розрахунок закону дисперсії фононного спектру для кристалів типу A□$C_3$ приводить до задачі на власні значення УДМ, що залежить від двох силових постійних $\alpha_{A-C}^{(2)}, \alpha_{C-C}^{(2)}$ (друга координаційна сфера). Для структур типу □B$C_3$ УДМ залежить від силових постійних $\alpha_{B-C}^{(1)}$ (перша координаційна сфера), $\alpha_{C-C}^{(2)}$ (друга координаційна сфера).

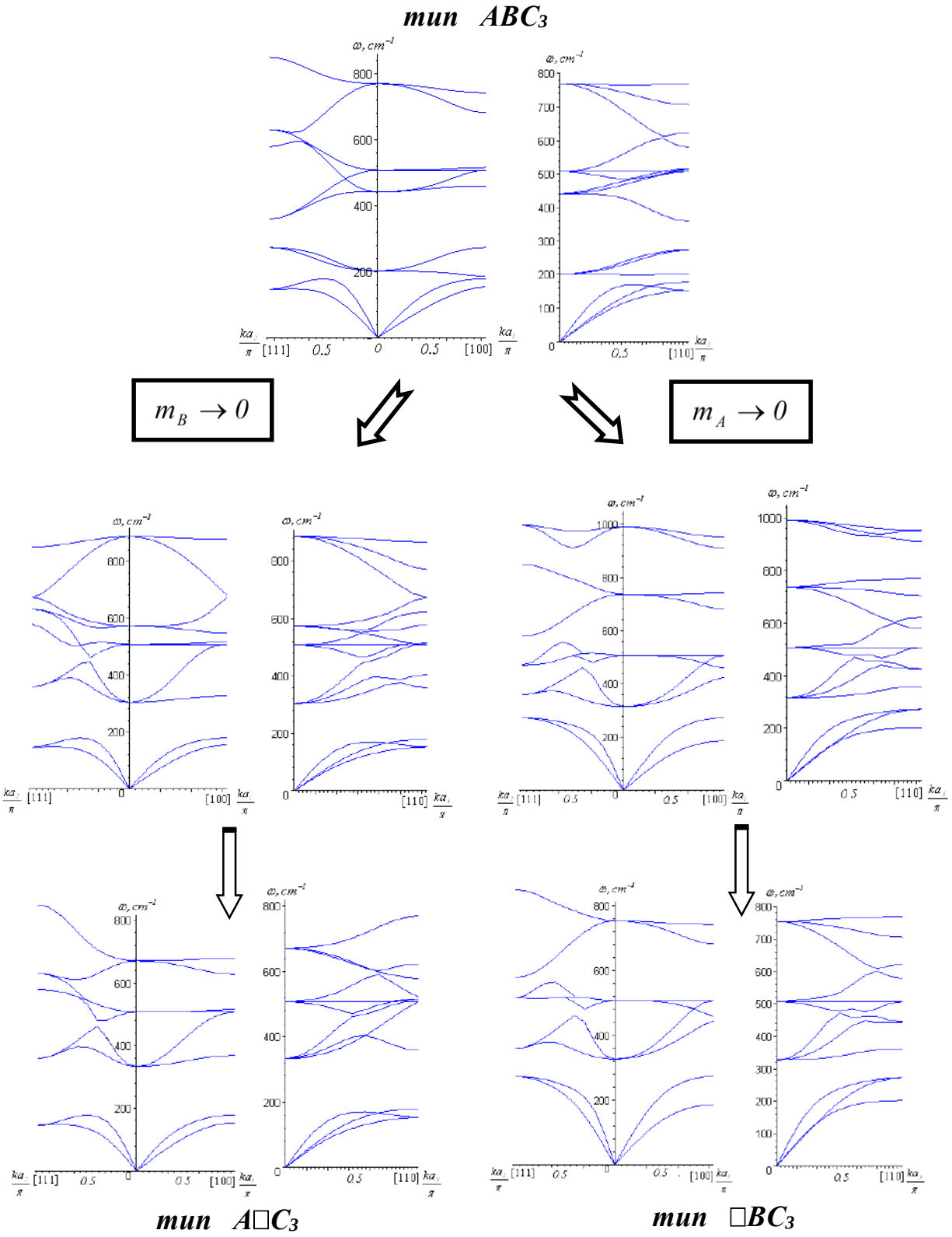



Рис. 2. Трансформація фононного спектру кристалів типу $ABC_3$ при переході до кристалів з катіонними вакансіями шляхом зменшення масової характеристики катіону до граничного значення

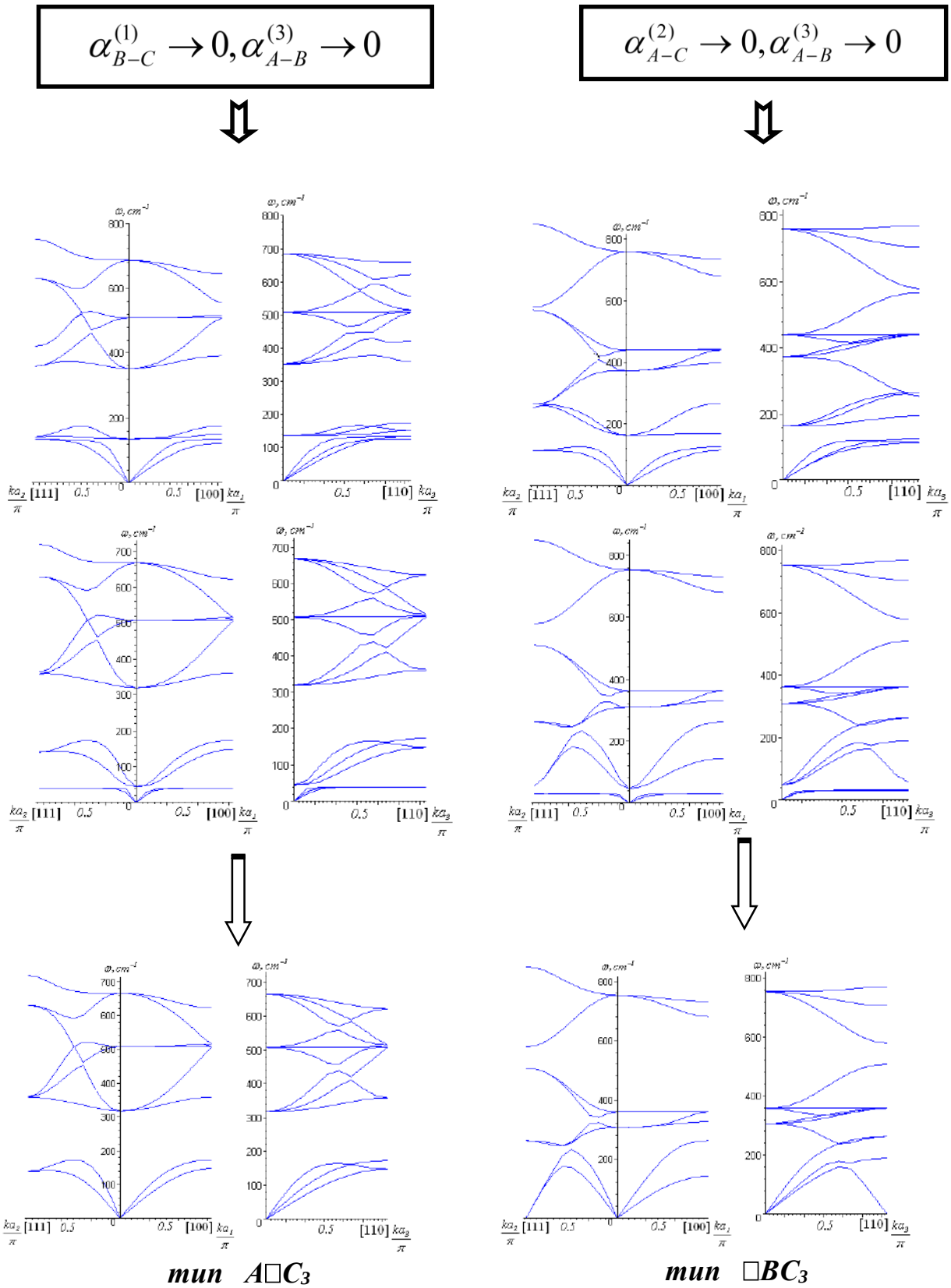



Рис. 3. Трансформація фононного спектру кристалів типу $ABC_3$ при переході до кристалів з катіонними вакансіями шляхом зменшення силової характеристики катіону до нуля.

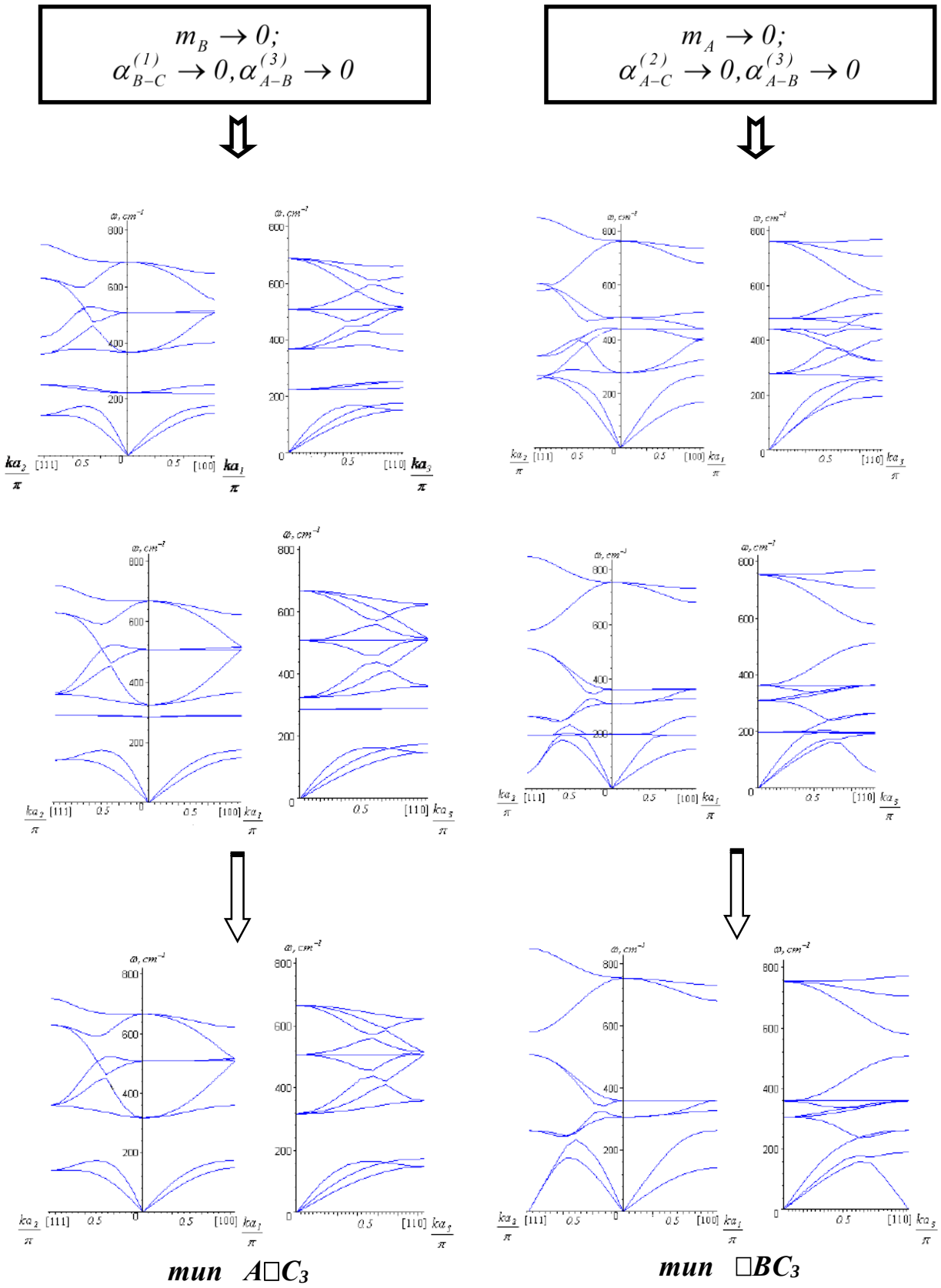



Рис. 4. Трансформація фононного спектру кристалів типу $ABC_3$ при переході до кристалів з катіонними вакансіями шляхом одночасного зменшення масової та силової характеристик катіону до нуля.

Найбільш ймовірними “м’якими” модами в кристалах типу $ABC_3$ є моди $\Gamma_{15}$, $M_3$, $M_3^{|}$ і $R_{25}$ [4,9]. Як видно з рис.3, затухання фононів “м’якої” моди у напрямках $\Gamma$-$R$ і $\Gamma$-$M$ є досить сильним. Це має місце як для кристалів типу $A\square C_3$ при $\alpha_{B-C}^{(1)} \to 0, \alpha_{A-B}^{(3)} \to 0$, так і для кристалів типу $\square BC_3$ при $\alpha_{A-C}^{(2)} \to 0$, $\alpha_{A-B}^{(3)} \to 0$. Разом з тим, частоти акустичних фононних віток для обох типів дефектних кристалів наближаються до нуля.

У структурах типу $\square BC_3$ при граничних концентраціях вакансій через відсутність важких катіонів $A$, як стабілізуючого фактора, деформація мотиву з октаедрів $BC_6$, на відміну від структури кристалів типу $AuCu_3$, приводить до нестабільності кристалічної ґратки (занулення частоти в точках $R$ і $M$) (рис. 3).

Усунення даної нестійкості структури кристалу можливе за рахунок збільшення періоду мультиплікації примітивної комірки.

При проведенні одночасної модуляції “масової” та силової характеристик також має місце трансформація фононного спектру кристалів типу $ABC_3$. При цьому для дефектних перовськитоподібних кристалів розраховані фононні спектри (рис.4), в результаті, мають вигляд подібний до таких, що розраховані при врахуванні лише модуляції силових постійних (рис.3).

Отже, результати досліджень формують цілісну картину про вплив вакансій в кристалі на трансформацію фононного спектру, що дозволяє, завдяки “масовій” модуляції та модуляції силових постійних кристалу, керувати легуванням атомів при синтезі нових матеріалів для прогнозування їх фізичних властивостей.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ


1. І.М.Шкирта, І.І.Небола. Аналіз перетворень структури та фононних спектрів в кристалічних утвореннях з $(2a \times 2a \times 2a)-$ надграткою при трансформації кубічна фаза – тетрагональна фаза.//Вісник УжНУ, Серія Фізика. – 2009. – Вип. 25. - С.31 – 38.
2. R.E. Cohen, H. Krakauer. Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of $BaTiO_3$ and $PbTiO_3$.//Ferrroelectrics. – 1992. – Vol. 136. – P. 65-84.
3. K.M. Rabe, U.V.Waghmare. Ferroelectric phase transitions: A first principles approach.// Ferrroelectrics – 1992. – Vol.164. – P.15.
4. І.М.Шкирта. Умови сумісності кристалів типу $BaTiO_3$.//Вісник УжНУ, Серія Фізика. – 2013. – Вип. 33. - С.45-49.
5. И.И. Небола, Н.Р. Хархалис, В.А. Копцик. Дисперсия фононного спектра сложных кристаллов типа NaCl в концепции сверхпространственной симметрии.// Физика твердого тела. – 1987. - том 29, вып. 11. – С. 3223 - 3232.
6. Небола И.И., Иваняс А.Ф., Киндрат В.Я. Генезис структуры и колебательных спектров кристаллов с (saxsaxsa)-сверхрешеткой.// Физика твердого тела. – 1993. - том 35, вып. 7. – С.1852-1866.
7. J.L.Warren. Further Considerations of the Symmetry Properties of the Normal Vibrations of a Crystal.// Rev.Mod.Phys. – 1968. – Vol.40. – P.38-76.
8. І.І.Небола, Е.П.Булеца, В.Я.Кіндрат, О.Ф.Іваняс. Нееквідистантне наближення в динаміці гратки структур типу $AuCu_3$.// Вісник УжНУ, Серія Фізика. – 2001. – Вип. 9. - С.89-93.
9. І.М.Шкирта, І.І.Небола. Надпросторово-груповий аналіз коливних мод в кристалі $BaTiO_3$.//Науковий вісник МТІ. – 2007. - Вип.3 С.29-35.


Стаття надійшла до редакції 11.05.2016

И.Н. Шкирта[1], И.И. Небола[2]
[1]Мукачевский государственный университет, 89600, Мукачево, ул. Ужгородская, 26
[2]Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

# ТРАНСФОРМАЦИЯ ФОНОННЫХ СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛОВ ТИПА $ABC_3$ С КАТИОННЫМИ ВАКАНСИЯМИ

В статье приводятся исследования трансформации фононного спектра кристаллов типа $ABC_3$, расчитанного в модели центральных сил согласно методике, описанной в [1]; указано на особенности фононного спектра при неустойчивости кристаллической структуры. Переход к кристаллам с катионными вакансиями типов $A\square C_3$ и $\square BC_3$ ($\square$ - вакансия) осуществлялся тремя способами: путем моделирования уменьшения массы соответствующего катиона до нуля, путем моделирования уменьшения силовых постоянных межатомного взаимодействия катиона с соседними атомами до нуля, а также путем моделирования уменьшения до нуля как массы катиона, так и силових постоянных одновременно.

**Ключевые слова:** фононный спектр, силовые постоянные, сегнетоэлектрики, перовскит, катионные вакансии.

PACS 63.20.-e, 63.20.D-, 74.25 Kc, 77.84.-s

I.N. Shkirta[1], I.I. Nebola[2]
[1]Mukachevo State University, 26 Uzhhorodska Str., 89600, Mukachevo, Ukraine
[2]Uzhhorod National University, 54 Voloshin Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

# THE TRANSFORMATION OF PHONON SPECTRUM CRYSTALS TYPE OF $ABC_3$ CATION VACANCY

**Objective:** Considering the composite regulation and modulation of power in the construction of permanent generalized dynamic matrix concept superspace symmetry allows to do the analysis of its structure and calculate the phonon spectrum, with the possibility of modifying the concentration of vacancies and constant change of power in one software. It's very important while studying phase transitions shift type and nature of instability crystal lattice single-excitation spectra calculations.

**Methods:** The dynamics of crystal lattice of types $ABC_3$ represented within the formalism Bourne Van Karman for a perfect crystal in the harmonic approaching using the model axially symmetric permanent atomic interaction. To account for the modulation constant force in the construction of complex dynamic matrix crystal approximation equidistantly applied force field. Studying of vacancies on the features of the phonon spectrum was carried out in three ways: by taking into account modulation "mass" performance, by taking into account modulation and constant power by taking into account simultaneous modulation "mass" and power characteristics

**Results:** The tendency of changing frequencies of the phonon spectrum in the points of high symmetry Brilyuen depending on variations in mass and strength characteristics was bound. The most likely "soft" modes of crystal $ABC_3$ there are fashion is $\Gamma_{15}$, $M_3$, $M_3^{\downarrow}$ and $R_{25}$. In the high symmetry areas of zone Brilyuen $\Gamma$-$R$ and $\Gamma$- $M$ for defect perovskites with cationic vacancies there is a strong damping of phonons "soft" fashion, particularly when such $\alpha_{B-C}^{(1)} \to 0, \alpha_{A-B}^{(3)} \to 0$ crystals $A\square C_3$ and $\alpha_{A-C}^{(2)} \to 0, \alpha_{A-B}^{(3)} \to 0$ crystals with type $\square BC_3$ ($\square$- vacancy). Thus, the frequency of the acoustic phonon spectrum branches both types of crystals rapidly approaching zero.

**Discussion:** In the limit of vacancies due to lack of heavy cations $A$ in structures such $\square BC_3$, as a stabilizing factor, the deformation motive of octahedral $BC_3$ leads to instability of the crystal lattice (vanishing points and a frequency $R$ and $M$). Its elimination is possible by increasing the period of primitive cell multiplication.
**Conclusions:** The effect of vacancies in the crystal transformation phonon spectrum, including modulation "mass" and modulation characteristics of constant power, which is important to control doping atoms in the synthesis of new materials with predictable physical properties was shown.
**Keywords:** phonon spectrum, force constants, ferroelectric, perovskite, cation vacancy.
PACS NUMBER: 63.20.-e, 63.20.D-, 74.25 Kc, 77.84.-s

## REFERENCES

1. Shkirta I.N., Nebola I.I. (2009), "Analysis of transformations of structure and phonon spectrums in crystalline educations from (2ax2ax2a)-superlattice during transformation cubic phase – tetragonal phase" ["Analiz preobrasovaniy struktury i fononnikh spektrov v kristallicheskikh obrasovaniyakh s (2ax2ax2a)-sverkhreshetkoy pri transformatsii kubicheskaya faza – tetragonal'naya faza"], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], No 25, pp. 31-38.
2. Cohen R.E., Krakauer H. (1992), "Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of $BaTiO_3$ and $PbTiO_3$" ["Issledovanie razlichiy elektronnoy struktury v segnetoelektricheskom povedenii $BaTiO_3$ i $PbTiO_3$"], Ferroelectrics ["Segnetoelektriki"], Vol.1, pp. 65-84.
3. Rabe K.M., Waghmare U.V. (1992), "Ferroelectric phase transitions: A first principles approach" ["Segnetoelektricheskie fazovye perekhody: pervoprintsipnyy podkhod"], Ferroelectrics ["Segnetoelektriki"], Vol. 164, p. 15.
4. Shkirta I.N. (2013), "The condition of the combination for the crystal $BaTi_{O3}$" ["Usloviya sovmestimosti kristallov tipa $BaTi_{O3}$"], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], No 33, pp. 45-49.
5. Nebola I.I., Kharkhalis N.R., Koptsik V.A. (1987), "The dispersion of the phonon spectrum of complex NaCl-type crystals in the concept the superspace symmetry" ["Dispersiya fononnogo spektra slozhnikh kristallov tipa NaCl v kontseptsii sverkhprostranstvennoy simmetrii"], Solid State Physics [Fiz. Tv. Tel.], Vol. 29, No 11, pp. 3223-3232.
6. Nebola I.I., Ivanyas O.F., Kindrat V.J. (1993), "The genesis of the structure and vibrational spectra of crystals with (saxsaxsa)- superlattice" ["Genesis struktury i kolebatel'nikh spektrov kristallov s (saxsaxsa)- sverkh-reshetkoy"], Solid State Physics [Fiz. Tv. Tel.], Vol. 35, No 7, pp. 1852-1866.
7. Warren J.L. (1968), "Further Considerations of the Symmetry Properties of the Normal Vibrations of a Crystal" ["Dal'neyshie soobrazheniya o svoystvakh simmetrii normal'nykh kolebaniy kristalla"], Rev. Mod. Phys. ["Obz. sovr. fiz."], Vol. 40, pp.38-76.
8. Nebola I.I., Buletsa E.P., Kindrat V.J., Ivanyas O.F. (2001), "Noequidistant approach in lattice dynamics of structures $AuCu_3$ type" ["Neekvidistantnoe priblizhenie v dinamike reshetki structur tipa $AuCu_3$"], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], No 9, pp. 89-93.
9. Shkirta I.N., Nebola I.I. (2007), "Superspace-group analysis vibrational modes in crystal of $BaTiO_3$" ["Sverkhprostranstvenno-gruppovoy analiz kolebatel'nykh mod v kristalle $BaTiO_3$"], Scientific Herald of MTI [Nauk. Visn. MTI], No 3, pp. 29-35.

© Ужгородський національний університет

УДК 539.21:538971
PACS 87.14.gk, 87.64.kd, 81.65.Cf, 81.65.Mq
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.36-43

А. Барта[1], Н. Попович[1], А. Попович[1], Н. Цуд[2], Т. Духон[2], К. Велтруска[2], С. Берча[2], І. Халахан[2], З. Гажова[3], В. Матолін[2], В. Різак[1]

[1] Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, 88000 Ужгород, Україна
[2] Кафедра фізики поверхні та плазми Карлового університету в Празі, В Голешовічках, 2, 18000 Прага 8, Чеська Республіка
[3] Відділення біофізики Інституту експериментальної фізики Словацької академії наук, Ватсонова, 47, 04001 Кошіце, Словаччина
e-mail: thebartabela@gmail.com

# РЕНТГЕНОФОТОЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК АДЕНІНУ НА ПОВЕРХНІ ОКИСУ ТИТАНУ

Розроблена методика одержання окису титану на поверхні полікристалічної титанової фольги. Методом термічного випаровування у вакуумі одержано тонку плівку аденіну на поверхні $TiO_x$. Отримані структури досліджені методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Встановлено механізм взаємодії біомолекул аденіну з поверхнею окису титану.
**Ключові слова:** аденін, окис титану, адсорбція, поверхня, РФС

## ВСТУП

Титан та його сполуки сьогодні широко використовуються в медицині в якості матеріалів для протезування. Завдяки своїм механічним властивостям, нетоксичності, стійкості до корозії Ті та $TiO_x$ є придатними для застосування в якості біосумісних матеріалів [1].

Елементарні біомолекули (аденін, тимін, гуанін, цитозин та урацил) є структурними блоками нуклеїнових кислот, а, отже, «будівельними блоками» генетичного коду. Дослідження інформаційних біомолекул і молекулярних комплексів - одне з найважливіших завдань фізики, хімії та молекулярної біології. Інформація про особливості взаємодії біомолекул з різними матеріалами необхідна для розуміння ролі фізичних процесів у функціонуванні біосистем та для розробки нових біотехнічних пристроїв, зокрема в галузі молекулярної електроніки. Аденін входить до складу багатьох природних біологічно активних сполук, важливих внутрішньоклітинних інтермедіатів та лікарських препаратів, тому є об'єктом уваги дослідників, які займаються пошуком та розробкою біосумісних матеріалів для імплантації та протезування [2,3]. Підвищений інтерес викликає механізм взаємодії біомолекул аденіну з модельними поверхнями, а також їх трансформація під впливом зовнішніх факторів, зокрема в умовах надвисокого вакууму.

Тому мета нашого дослідження полягала у визначенні механізму взаємодії аденіну з модельною поверхнею оксиду титану та зміна структури тонкий шар аденіну – поверхня $TiO_x$ в результаті нагрівання. Дослідження здійснювалися із застосуванням методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

## МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Перед одержанням окису титану поверхня титанової фольги для видалення адсорбованих забруднень поверхня титанової фольги піддавалася кільком циклам очищення - $Ar^+$-іонному

бомбардуванню в ультрависокому вакуумі протягом 20 хв та відпалу при T=650 K протягом 5 хв. Після кожного циклу очистки вимірювалися РФС спектри основних рівнів C 1s та N 1s.

Для одержання шару окису $TiO_x$ титанова фольга витримувалася в атмосфері кисню з тиском $1x10^{-7}$ торр при темпе-ратурі T=650 K протягом (30+30+60) хв. Товщина шару окису титану оцінювалася за формулою:

$$D_{ox}=IMFP_{TiOx}(E_k\ Ti2p)\cos\theta\cdot \ln(I_{before(Ti2p)}/I_{after(Ti2p)}), \quad (1)$$

де $IMFP_{TiO2}$ – довжина вільного пробігу непружного фотоелектрону з рівня Ti 2p металевого титану в шарі $TiO_x$, для *Al Kα* рентгенівської трубки $E_k(Ti_{met}2p)$= =1486.6 eB–454 eB = 1032.6 eV, $IMFP_{TiO2}$-(1032.6)=21,3 Å, θ – кут фотоелектронної емісії (по відношенню до нормалі до поверхні), I(Ti2p) - інтенсивність компоненти Ti $2p_{3/2}$ дублета Ti 2p металевого титану.

Для одержання тонких плівок був використаний порошок аденіну (чистота 99%) виробництва компанії Alfa Aesar без додаткового очищення. Термічне напилення аденіну на поверхню $TiO_x$ при T=383 K здійснювалося у вакуумній напилювальній камері (тиск $1\times10^{-7}$ мм рт. ст.)

Для вимірювання РФС спектрів було використано *Al Kα* (1486.6 eB) джерело рентгенівського випромінювання (рентгенівська трубка). Спектри основних рівнів O 1s, C 1s, N 1s та Ti 2p вимірювалися з роздільною здатністю 1 eB при нормальному падінні променя на поверхню зразка. Широкий спектр в діапазоні 0–1300 eB був виміряний з кроком 0.5 eB; високороздільні спектри основних рівнів O 1s, C 1s, N 1s та Ti 2p - з кроком 0.05 eB.

Спектральні криві у процесі розкладання на компоненти (фітингу) описувалися функцією Войта з фоном типу Ширлі.

Товщина шару аденіну на поверхні $TiO_x$ оцінювалася за формулою

$$I_d = I_0 \exp(-\lambda_m/d), \quad (2)$$

де $I_d$ та $I_0$ – інтенсивність ослабленого сигналу (після напилення аденіну) та сигналу від поверхні перед напиленням, $\lambda_m$ – параметризована довжина вільного пробігу непружних електронів в органічних матеріалах, d – товщина шару аденіну. Ефективна товщина d розраховується в рамках моделі молекулярної плівки і носить лише якісний характер [4].

Аденін був осаджений на поверхню $TO_x$, температура якої становила 25°C. Термостабільність одержаної структури і геометрія зв'язку досліджувалися після відпалу протягом 1 хв при температурах 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 і 250°C

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

*А. Підкладка $TiO_x$.* Титан є перехідним металом з частково заповненими d-рівнями, має кілька доступних хімічних станів і може утворювати стабільні сполуки з киснем. Найбільш поширеним є стан окислення титану $Ti^{4+}$ ($TiO_2$), стани $Ti^{3+}$ ($Ti_2O_3$) і $Ti^{2+}$ (TiO) також спостерігаються досить часто [5,6].

На поверхні металевого Ti при окисненні можуть утворюватися дві модифікації $TiO_2$ з різною кристалічною структурою – анатаз [7] та рутил [8]. Окиснення при високій температурі (800˚C і вище) призводить до утворення $TiO_2$ із структурою рутилу, який є стабільнішим і має більшу щільність [9,10]. При нижчих температурах, які ми використовували у нашому експерименті, утворюється полікристалічний оксид титану, який може містити обидві модифікації кристалічного $TiO_2$.

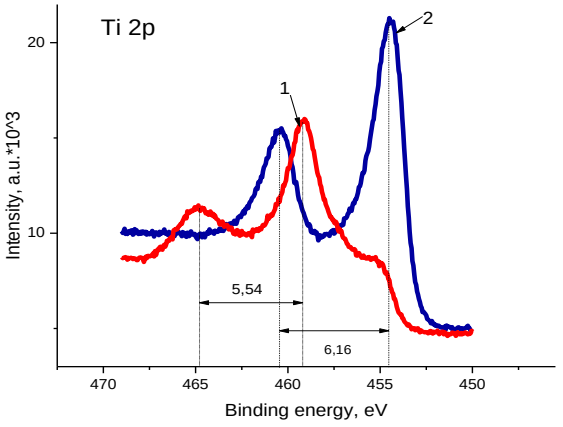



Рис.1. РФ спектр основного рівня Ti 2p до та після оксидації титанової фольги: 1 - $TiO_2$ (459.1 eB); 2 – титанова фольга (454.3 eB).

На виміряному широкому РФС спектрі титанової фольги спостерігалися сигнали титану, кисню та азоту і менше інтенсивний сигнал від вуглецю. Після кількох циклів очищення $Ar^+$-бомбардуванням та відпалом при 650 К всі сигнали, крім титану, суттєво зменшилися (рис.1-3), вказуючи на те, що інші елементи були домішками, адсорбованими поверхнею металу.

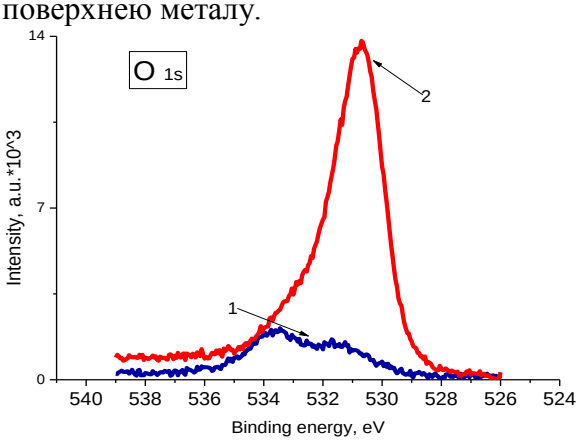



Рис.2. РФ спектр основного рівня O 1s до та після окислення поверхні титану: 1 – титанова фольга; 2 –T $iO_x$

Після відпалу в атмосфері кисню за наведених вище умов на поверхні титанової фольги утворився шар окису титану, який спричинив зменшення інтенсивності піку Ti 2p та різке зростання інтенсивності піку основного рівня кисню O 1s (рис.1; 2).

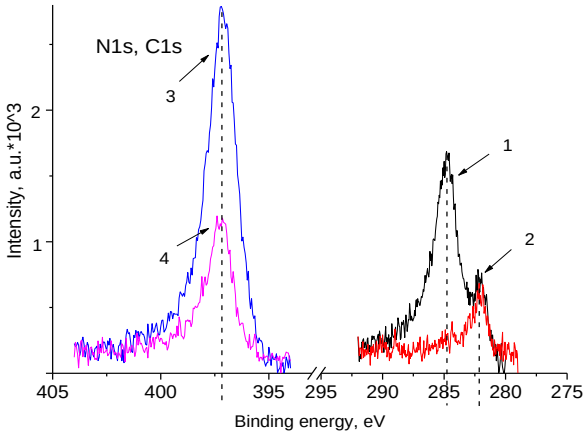



Рис. 3. РФ спектри основних рівнів N 1s та C 1s до (верхня крива) та після (нижня крива) утворення оксиду на поверхні титану: 1-C; 2-TiC; 3, 4 - $TiN_{0.12}$

Пік основного рівня Ti 2p, виміряний після окиснення (рис.4), містить компоненти, які відповідають оксидам $TiO_2$, TiO, $Ti_2O_3$ та нітриду титану і/або карбіду титану, і не містить компонент, які можна було б віднести до металевого Ti. Про утворення окису на поверхні титанової фольги свідчить також зменшення енергетичного зсуву між піками дуплету спектру основного рівня Ti $2p_{3/2}$ та Ti $2p_{1/2}$ – від 6.16 еВ для Ti до 5.54 еВ для $TiO_2$ [11].

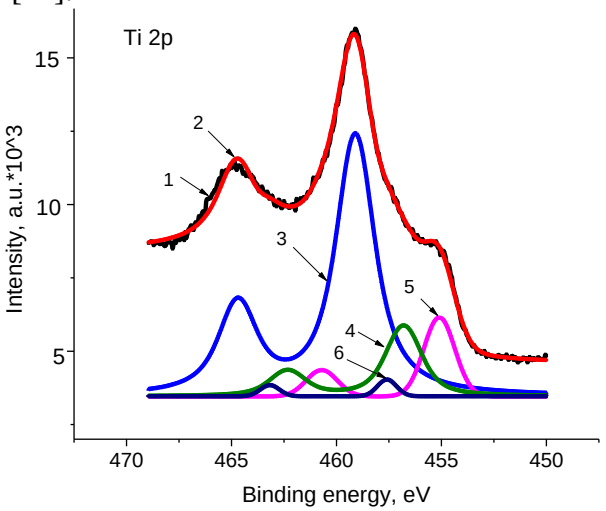



Рис. 4. РФ спектр основного рівня Ti 2p окисненої титанової фольги та результат розкладання його на компоненти: 1 – експериментальна крива; 2 – крива – результат фітингу; 3 – компонента, яка відповідає $TiO_2$; 4 - компонента, яка відповідає TiO або $TiN_{0.09}O_{0.74}$; 5 - компонента, яка відповідає $Ti_2O_3$; 6 - компонента, яка відповідає Ti:O або TiN.

Результати розкладання рентгенофотоелектронного спектру основного рівня Ti 2p на компоненти наведено на рис. 4 та в таблиці 1. Пік основного рівня Ti 2p лежить в межах значень енергії зв'язку від 455.1 еВ до 459.1 еВ і не містить компонент, які б відповідали чистому (металевому) титану (табл. 1). Бачимо, що спосіб окислення титанової фольги, використаний нами, дозволяє одержати шар оксиду, який на 70 % складається з діоксиду титану.

Таблиця 1

Результати розкладання на компоненти піків основних рівнів Ti 2p, O 1s, N 1s, C 1s (не показані на графіках) після окиснення

| Element | № | Chemical bonding | Energy eV | Area% |
|---|---|---|---|---|
| O 1s | 2 | $TiO_2$ | 530.8 | |
| N 1s | 3 | TiN | 397.1 | |
| N 1s | 4 | TiN | 397.1 | |
| C 1s | 1 | C | 284.8 | |
| C 1s | 2 | TiC | 282 | |
| Ti $2p_{3/2}$ | 3 | $TiO_2$ | 459.1 | 70.43 |
| Ti $2p_{3/2}$ | 5 | TiO or $TiN_{0.09}O_{0.74}$ | 455.1 | 12.02 |
| Ti $2p_{3/2}$ | 4 | $Ti_2O_3$ | 456.8 | 15.96 |
| Ti $2p_{3/2}$ | 6 | Ti:O or TiN | 457.6 | 1.59 |

Отже, ми отримали шар $TiO_x$ товщиною приблизно 27 Å (табл. 2). Товщина окису була вирахувана за зменшенням інтенсивності піку Ti 2p з використанням формули (1). Залежність товщини оксиду титану на поверхні титанової фольги від умов окиснення наведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Залежність товщини $TiO_2$ від умов очищення поверхні

| Умови окиснення | 650K 10m 20m $O_2$ | 20m RT Ar | 60m Ar | 30m $O_2$ | 30m $O_2$ | 60m $O_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Товщина $D_{ox}$, Å | 1,09 | 3,99 | 4,59 | 11,30 | 15,03 | 26,95 |

*В. Осадження аденіну.*

За зменшенням інтенсивності піку основного рівня Ti $2p_{3/2}$ з використанням формул (1) і (2) була визначена товщина осадженого на поверхню $TiO_x$ аденіну d=8.96 Å (табл.3).

Аденін має молекулярний об'єм 0.2 $м^3$, що дорівнює об'єму куба зі стороною 0.6 нм. На деяких поверхнях аденін утворює прямокутні гратки розміром приблизно 2.2 нм×1 нм, коли площина молекули орієнтована паралельно площині поверхні, з 3-ма молекулами в елементарній комірці (в деяких моделях з 4-ма) [12].

Таблиця 3

Залежність товщини плівки аденіну від температури

| Температура C° | 25 | 50 | 75 | 100 | 125 | 150 | 175 | 200 | 250 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Товщина аденіну, Å | 8,95 | 3,12 | 2,84 | 2,42 | 2,12 | 1,89 | 1,64 | 1,63 | 1,61 |

Таким чином, середня товщина моношару (ML) аденіну становить 0.3 нм, і товщини плівки 0.89 нм відповідає 2.9 ML. Шар аденіну утворює повне покриття поверхні – так зване ефективне покриття.

Після осадження аденіну на поверхню $TiO_x$ вимірювалися РФС спектри основних рівнів C 1s та N 1s. Для кращого розуміння механізму адсорбції аденіну поверхнею оксиду титану ми дослідили також хімічну стабільність покриття при нагріванні до різних температур (рис. 5, 6).

Ван-дер-ваальсові взаємодії стають все більш значними із збільшенням товщини покриття поверхні, й утворюють невисокий енергетичний бар'єр, який може бути легко подоланий навіть при кімнатній температурі (табл. 3).

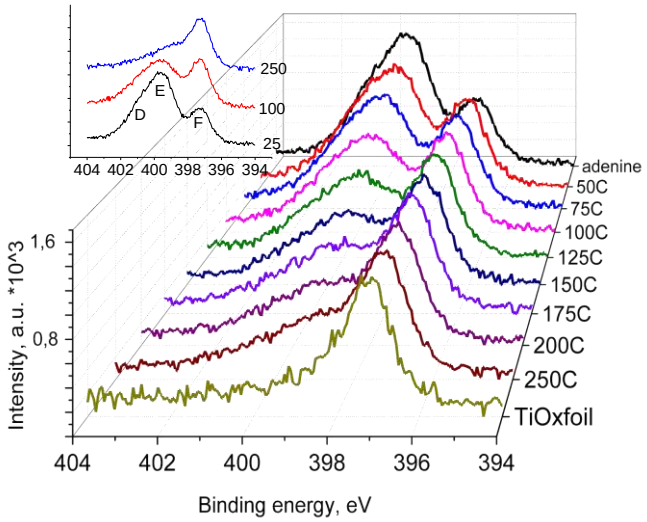



Рис. 5. РФ спектри основного рівня N 1s плівки аденіну на поверхні $TiO_x$ в залежності від температури нагріву.

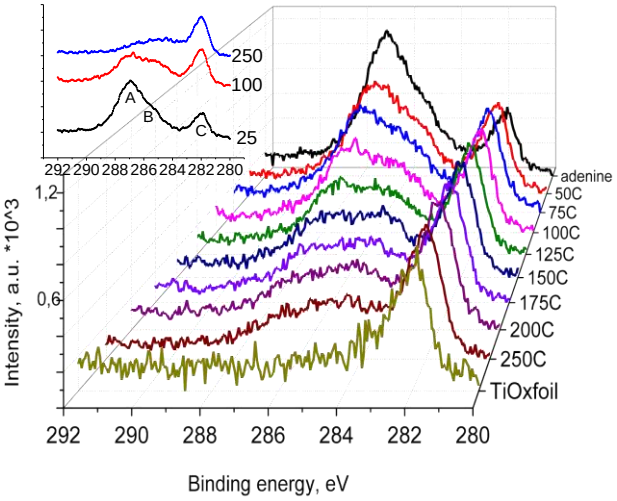



Рис. 6. РФ спектри основного рівня C 1s плівки аденіну на поверхні $TiO_x$ в залежності від температури нагріву.

Дещо асиметричний пік основного рівня N 1s аденіну (рис.5) утворюється накладанням двох піків - основного з центром при $E_{зв}$=399.4 еВ та бічного при $E_{зв}$=400.8 еВ, які можуть бути віднесені до азоту з ненасиченими хімічними зв'язками (-N=), і ($NH+NH_2$) відповідно. Характеристики компонент піку N 1s наведені в таблиці 4. Відношення цих компонент

становить $N_{399.4}/N_{400.8}$=1.60±0.09, що добре узгоджується з хімічною формулою аденіну $C_5H_5N_5$, для якої (-N=)/(NH+$NH_2$)=1.5 [13].

Деяке відхилення відношення компонент від очікуваного 1.5 у нашому випадку можна пояснити взаємодією деяких молекул з поверхнею $TiO_x$ через атом азоту групи $NH_2$. Така взаємодія може спричинювати зменшення значення енергії зв'язку, так само, як і утворення нітриду металу. У будь-якому випадку, ці значення підтверджують, що молекула аденіну адсорбується поверхнею цілком [13]. Пік основного рівня N 1s поступово зміщується в бік нижчих енергій на $\Delta E_{зв}$=0.7-0.2 еВ після відпалу при T>100-150˚C (рис.5).

Пік основного рівня C 1s плівки аденіну (рис.6) містить такі ж дві компоненти, що і пік C 1s підкладки $TiO_x$, з енергіями зв'язку 285.3 еВ та 287 еВ, які можна віднести до карбону в CC/CH групах і карбону в CN-зв'язках кілець аденіну відповідно. Для плівки аденіну товщиною 2.9 ML пік основного рівня C 1s поступово зміщується в бік нижчих значень енергії зв'язку на 0.8-0.3 еВ після відпалу при T>100-150˚C (табл. 2). Таке зміщення піку пов'язане зі зміною в екрануванні для тонкого молекулярного покриття [4]. Компонента піку при з $E_{зв}$=284.5 еВ свідчить про наявність на досліджуваній поверхні вуглецю, який не зв'язаний з молекулою аденіну [13]. Проте можна ідентифікувати і відрізнити карбон від забруднення і карбон з молекули аденіну незалежно один від одного, так як їм відповідають різні енергії зв'язку, які зведені в таблицю 4 для різних вуглецевих функціональних груп: CC/CH-груп, забруднення поверхні $TiO_x$ та карбон у CN-зв'язках кілець аденіну відповідно.

Після термічного відпалу при 250°C на поверхні оксиду титану спостерігалися тільки окремі залишкові молекули аденіну. Про це свідчать РФ спектри основних рівнів карбону C 1s та нітрогену N 1s та зображення поверхні зразка, одержане за допомогою атомно-силового мікроскопа – (рис.5; 6 та 7).

## ВИСНОВКИ

Розроблена методика одержання окису титану на поверхні полікристалічного Ti. Методом термічного випаровування у вакуумі одержана плівка аденіну на поверхні $TiO_x$. Рентгенофотоелектронні дослідження впливу нагрівання на структурні характеристики плівки аденіну на поверхні $TiO_x$ показали, що товщина аденіну

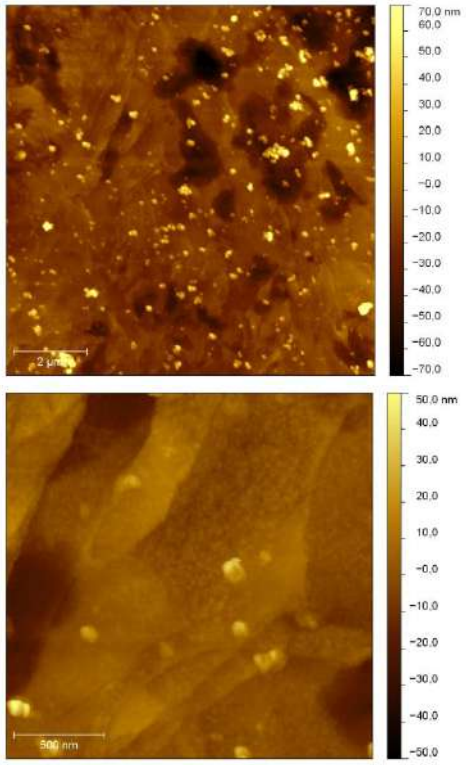



Рис.7. Зображення поверхні аденіну на підкладці $TiO_x$, після нагрівання до 250°C, одержане за допомогою атомно-силового мікроскопа.

Таблиця 4

Товщина плівки аденіну на $TiO_x$ в залежності від температури та енергії зв'язку компонент піків C 1s і N 1s

| | $25^0$C | $100^0$C | $250^0$C |
|---|---|---|---|
| Товщина шару аденіну (Å) | | | |
| >1ML | 8.94 | 2.42 | 1.61 |
| Енергія зв'язку (еВ) | | | |
| C 1s | 285.3(A) | 285.3(A) | 284.5 |
| | 287(B) | 287(B) | 286.7 |
| | 282(C)TiC | 282(C) TiC | 282(C)TiC |
| N 1s | 399.4(D) | 399.4(D) | 398.7 |
| | 400.8(E) | 400.8(E) | 400.6 |
| | 397.1(F) TiN | 397.1(F) TiN | 397.1(F) TiN |

при відпалі зменшується, молекули верхніх шарів плівки легко відриваються і відлітають, тобто між молекулами аденіну діють слабкі (Ван-дер-ваальсові) сили.

Після відпалу при високих температурах (200°C та 250°C) ми бачимо присутність на підкладці деякої малої кількості аденіну, про що свідчать як спектри основних рівнів C 1s та N 1s, так і атомно-силове зображення поверхні досліджуваної структури після термообробки при 250°C. Отже, деяка кількість молекул аденіну адсорбується поверхнею $TiO_x$, між одинчними молекулами аденіну та підкладкою $TiO_x$ утворюються хімічні зв'язки.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ


1. Schmidt, M., Steinemann S. G. (1991), "XPS studies of aminoacids adsorbed on titanium dioxide surfaces", Fresenius J. Anal. Chem., No 341, pp. 412-415.
2. Kundu, J., Neumann, O., Janesko, B.G., Zhang, D., Lal, S., Scuseria, A.B.G.E., Halas, N.J. (2009)"Adenine and adenosine monophosphate (AMP) gold binding interactions studied by surface-enhanced raman and infrared spectroscopies" *J. Phys. Chem. C* No 113(32), pp. 14390-14397.
3. Papadopoulou, E.; Bell, S. E. J.(2010) "Structure of Adenine on Metal Nanoparticles: pH Equilibria and Formation of $Ag^+$ Complexes Detected by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy." J. Phys. Chem. No 114, pp. 22644−22651.
4. Tsud, N., Bercha, S., Ševčíková, K., Acres, R. G., Prince K. C., Matolín, V. (2015), "Adenine adlayers on Cu(111): XPS and NEXAFS study", J. Chem. Phys., No143, pp. 174704.
5. Lausmaa, J. (1991), "Surface oxides on titanium: preparation, characterization and biomaterial applications" Appl. Surf Sci. No 45, pp. 189-200.
6. Axelsson, S. (2012) "Surface Characterization of Titanium Powders with X ray Photoelectron Spectroscopy" Diploma work, Gothenburg, 64 p.
7. Feng, B., Chen, J.Y., Qi, S.K., He, L., Zhao, J.Z., Zhang, X.D. (2002), "Characterization of surface oxide films on titanium and bioactivity", Journal of Materials Science, No 13, pp. 457-464.
8. Lütjering, G., Williams, J.C., Gysler, A. (2000), "Microstructure and mechanical properties of titanium alloys", Microstructure and properties of materials: volume 2, World Scientic Publishing, Singapore, pp. 296-321.
9. Schutz, R.W. (2005), "Corrosion of titanium and titanium alloys", ASM Handbook: volume 13B, ASM International, Ohio, pp. 252-299.
10. Kofstad, P., Andersson, P.B., Krudtaa, O.J. (1960), "Oxidation of titanium in the temperature range 800-1200 C", Journal of the less-common metals, No 3, pp. 89-97.
11. Lumsden, J.B. (1986) "X-Ray Photoelectron Spectroscopy. ASM Handbook: volume 10: Materials Characterizations", ASM International, Ohio, pp. 568-580.
12. Plekan, O., Feyer, V., Šutara, F., Skála, T., Švec, M., Cháb, V., Matolín, V., Prince, K. C. (2007), "The adsorption of adenine on mineral surfaces: Iron pyrite and silicon dioxide ", Science, No 601, pp 1973–1980.
13. Furukawaa, M., Yamada, T., Katano, S., Kawai, M., Ogasawara, H., Nilsson, A. (2007) "Geometrical characterization of adenine and guanine on Cu (110) by NEXAFS, XPS, and DFT calculation" Surface Science No 601 pp. 5433–5440.


Стаття надійшла до редакції 02.06.2016 р.

А. Барта[1], Н. Попович[1], А. Попович[1], Н. Цуд[2], Т. Духон[2], К. Велтруска[2], С. Берча[2], И. Халахан[2], З. Гажова[3], В. Матолин[2], В. Ризак[1]

[1] Ужгородский национальный университет, ул. Пидгирна, 46, 88000 Ужгород, Украина

[2] Кафедра физики поверхности и плазмы Карловского университета в Праге, В Голешовичках, 2, 18000 Прага 8, Чешская Республика

[3] Отделение биофизики, Институт экспериментальной физики Академии наук Словакии, ул. Ватсонова, 47, 04001 Кошице, Словацкая Республика

# РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК АДЕНИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ТИТАНА

Разработана методика получения оксида $TiO_x$ на поверхности поликристаллического титана. Методом термического напыления в вакууме получено пленку аденина на поверхности $TiO_x$. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФС) исследовалось влияние термического отжига при температурах от 50˚С до 250˚С на структуру аденин/оксид титана.

**Ключевы слова**: аденин, оксид титана, адсорбция, поверхность, РФС.

PACS 87.14.gk, 87.64.kd, 81.65.Cf, 81.65.Mq

A. Barta[1], N. Popovych[1], A. Popovych[1], N. Tsud[2], T. Duchon[2], K. Veltruska[2], S. Bercha[2], I. Khalakhan[2], Z. Gazova[3], V. Matolin[2], V. Rizak[1]

[1] Uzhhorod National University, Pidhirna st., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine

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

[3] Department of Biophysics, Institute of Experimental Physics SAV, Watsonova 47, 04001 Košice, Slovakia

e-mail: thebartabela@gmail.com

# X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY INVESTIGATION OF ADENINE THIN FILM ON TITANIUM OXIDE SURFACES

**Purpose.** Recent studies have demonstrated that nano-$TiO_2$ induces DNA damage and increase the risk of cancer and the mechanism might relate to oxidative stress. To our knowledge, no detailed spectroscopic study is reported on adenine/$TiO_x$ system. Therefore the aim of this work is study of the adenine biomolecules interaction with the polycrystalline $TiO_x$ surface by X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS).

**Methods.** $TiO_x$ surface was obtained by thermal oxidation the cleaned Ti foil at the T= 650 K, oxygen pressure $1\times10^{-7}$ torr during (30+30+60) min. The thermal evaporation of adenine at 110˚C took place in the preparation chamber (pressure $1\times10^{-7}$ torr). *Al Kα* radiation (1486.6 eV) was used to measure the XPS core levels spectra of O1s, C1s, N1s and Ti $2p_{3/2}$ with total resolution of 1 eV. Curve fitting was performed after a Shirley background subtraction by a Lorenzian–Gaussian method.

**Results.** $TiO_x$ layer (d=30 Å) on the titanium foil surface were obtained. The adenine thin film (d=9 Å) on the surface of titanium oxide were obtained by thermal deposition in vacuum. Analysis of the measured XPS spectra shows that the Ti 2p core level spectra after oxidation consist many components that can be associated with oxides $TiO_2$, TiO, $Ti_2O_3$ and titanium

nitride and/or titanium carbide. N 1s core level spectra of adenine film consist the two components (399.4 eV and 400.8 eV), which can be attributed to nitrogen with unsaturated chemical bonds (-N =) and (NH + NH2), respectively. C 1s core level spectra of adenine film contains two components with 285.3eV and 287 eV binding energies, which can be attributed to carbon in the CC/CH groups and a CN-carbon bonds of the adenine rings respectively. After heating in vacuum at T=50, 75, 100, 125, 150 and 200°C thickness of the adenine film decreases. As seen from the XPS spectra and AFM images after annealing at T = 250 C on the surface $TiO_x$ remain only single molecules of adenine.

**Conclusions.** The method of obtaining titanium oxide on the polycrystalline Ti foil been developed. An adenine thin film on the titanium oxide surface has been obtained by thermal evaporation in vacuum. XPS investigation of influence of thermal treatment on structural characteristic of adenine thin film showed that thickness of adenine thin film decreases at annealing. At the same time after annealing at high temperatures (250°C), we see the presence of small amount of adenine, as evidenced the C 1s and N 1s core level spectra and AFM images of studied surface structure.

**Keywords:** Adenine, titanium oxide, adsorption, surface, XPS
PACS NUMBER: 87.14.gk, 87.64.kd, 81.65.Cf, 81.65.Mq

## REFERENCES

1. Schmidt, M., Steinemann S. G. (1991), "XPS studies of aminoacids adsorbed on titanium dioxide surfaces", Fresenius J Anal Chem, No 341, pp. 412-415.
2. Kundu, J., Neumann, O., Janesko, B.G., Zhang, D., Lal, S., Scuseria, A.B.G.E., Halas, N.J. (2009) "Adenine and adenosine monophosphate (AMP) gold binding interactions studied by surface-enhanced raman and infrared spectroscopies" *J. Phys. Chem. C* No113 (32), pp. 14390-14397.
3. Papadopoulou, E.; Bell, S. E. J. (2010) "Structure of Adenine on Metal Nanoparticles: pH Equilibria and Formation of $Ag^+$ Complexes Detected by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy." J. Phys. Chem. No 114, pp. 22644−22651.
4. Tsud, N., Bercha, S., Ševčíková, K., Acres, R. G., Prince K. C., Matolín, V. (2015), "Adenine adlayers on Cu (111): XPS and NEXAFS study", J. Chem. Phys., No143, pp. 174704.
5. Lausmaa, J. (1991), "Surface oxides on titanium: preparation, characterization and biomaterial applications" Appl. Surf Sci. No 45, pp. 189-200.
6. Axelsson, S. (2012) "Surface Characterization of Titanium Powders with X ray Photoelectron Spectroscopy" Diploma work, Gothenburg, 64 p.
7. Feng, B., Chen, J.Y., Qi, S.K., He, L., Zhao, J.Z., Zhang, X.D. (2002), "Characterization of surface oxide films on titanium and bioactivity", Journal of Materials Science, No 13, pp. 457-464.
8. Lütjering, G., Williams, J.C., Gysler, A. (2000), "Microstructure and mechanical properties of titanium alloys", Microstructure and properties of materials: volume 2, World Scientic Publishing, Singapore, pp. 296-321.
9. Schutz, R.W. (2005), "Corrosion of titanium and titanium alloys", ASM Handbook: volume 13B, ASM International, Ohio, pp. 252-299.
10. Kofstad, P., Andersson, P.B., Krudtaa, O.J. (1960), "Oxidation of titanium in the temperature range 800-1200C", Journal of the less-common metals, No 3, pp. 89-97.
11. Lumsden, J.B. (1986) "X-Ray Photoelectron Spectroscopy. ASM Handbook: volume 10: Materials Characterizations", ASM International, Ohio, pp. 568-580.
12. Plekan, O., Feyer, V., Šutara, F., Skála, T., Švec, M., Cháb, V., Matolín, V., Prince, K. C. (2007), "The adsorption of adenine on mineral surfaces: Iron pyrite and silicon dioxide ", Science, No 601, pp 1973–1980.
13. Furukawaa, M., Yamada, T., Katano, S., Kawai, M., Ogasawara, H., Nilsson, A. (2007) "Geometrical characterization of adenine and guanine on Cu (110) by NEXAFS, XPS, and DFT calculation" Surface Science No 601 pp. 5433–5440.

© Ужгородський національний університет

УДК 004.08; 537.363; 537.312
PACS 65.6 +a, 73.61 -r, 78.20 – e, 78.66 Jq
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.44-50

В.М. Рубіш, В.К. Кириленко, М.О. Дуркот, В.М. Мар'ян,
А.А. Тарнай, О.В. Горіна
Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, 88000, Ужгород, вул.Замкові сходи4,
e-mail: center.uzh@gmail.com

# ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В АМОРФНИХ ПЛІВКАХ $Sb_xTe_{100-x}$

Наведено результати досліджень температурних залежностей електричного опору $R$ та оптичного пропускання $\theta$ аморфних плівок $Sb_xTe_{100-x}$. Встановлено, що кристалізація плівок супроводжується різким зменшенням $R$ і $\theta$. Параметри переходу «аморфна фаза → кристалічна фаза» залежать від хімічного складу плівок та швидкості нагрівання.
**Ключові слова:** халькогенідні матеріали, аморфні плівки, фазові перетворення, кристалізація, комірки пам'яті.

## Вступ

Доцільність дослідження процесів кристалізації в аморфних плівках халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) зумовлена можливістю їх використання в якості порогових датчиків температури, для реєстрації хвильових полів ІЧ-випромінювання, в якості елементів сегнетоелектричної пам'яті, середовищ для реверсивного запису інформації, при якому реалізується реакція «аморфна фаза ↔кристалічна фаза». Запис на тонких шарах зумовлений кристалізацією (аморфізацією) ділянки плівки [1-5], в результаті чого змінюються її оптичні та електрофізичні властивості. Локальні структурні трансформації в нанорозмірному шарі матеріалу здійснюються за рахунок електричного імпульсу або імпульсу світла.

Перше широке застосування фазові переходи в ХСН знайшли в оптичних дискових носіях з перезаписом інформації: CD-RW, DVD±RW, DVD-RAM, BD-RW. Використання фазового переходу між полікристалічною і аморфною фазами, який призводить до зміни коефіцієнту відбивання оптичного випромінювання, дозволило створити оптичні носії з кількістю циклів перезапису $10^4$-$10^5$ разів [1, 6].

В останній час активно проводяться роботи з розробки пристроїв енергонезалежної фазової пам'яті PRAM (пам'ять з довільним доступом на базі фазових переходів). Технологія виготовлення комірок пам'яті з використанням фазових переходів в ХСН добре масштабується, менші комірки пам'яті споживають меншу потужність при зміні фази, менш чутливі до пошкоджень під дією електричного поля і, відповідно, мають набагато більшу кількість циклів запису/стирання. Експериментально була досягнута стабільна робота комірок пам'яті з розмірами елементів 20 нм [1]. В PRAM-пристроях може бути досягнута більша щільність запису порівняно з флеш-пам'яттю, основним елементом якої є «плаваючий електрод» (комірки пам'яті мають розміри не менше 45 нм) [3, 7].

В [8] було показано, що на плівках ХСН з фазовими перетвореннями ($GeSb_2Te_4$) з використанням технології атомно-силової мікроскопії можна записувати нанорозмірні елементи (до 10 нм у діаметрі), що відповідає щільності запису даних у 1 Тбіт/см$^2$ [8].

Найчастіше для виготовлення елементів пам'яті з фазовими

перетвореннями PRAM використовуються потрійні халькогенідні напівпровідники системи Ge-Sb-Te ($Ge_2Sb_2Te_5$, $GeSb_2Te_4$, $GeSb_4Te_7$) [3, 4]. Крім того, для створення елементів пам'яті PRAM перспективними є халькогенідні сплави систем Sb-Se, Sb-Te, Ge-Te, Ga-Sb-Te, In-Sb-Te, Ag-In-Sb-Te [3, 4, 9-15].

У даній роботі наведено результати досліджень температурних залежностей електричного опору та оптичного пропускання аморфних плівок системи сурма-телур.

## Експериментальна частина

Сплави $Sb_xTe_{100-x}$ ($50 \le x \le 75$) готувались шляхом прямого синтезу з елементарних компонентів у вакуумованих (0,01 Па) кварцових ампулах. Маса наважок складала 15 г. Температура гомогенізації $T_h$ розплаву вибиралась індивідуально для кожного складу виходячи з діаграми стану системи Sb-Te [16]. Для досліджуваних матеріалів $T_h$ розплаву не перевищувала температуру плавлення більше, ніж на 50-80 К. Час гомогенізації розплавів – 48 год. Розплави періодично перемішували. Охолодження розплавів проводилось в режимі виключеної печі.

Тонкі плівки товщиною 200 нм одержувались методом вакуумного випаровування сплавів відповідних складів із квазізамкнутих ефузійних комірок на непідігрівані скляні підкладки і на скляні підкладки з нанесеним напівпрозорим шаром нікелю.

Неізотермічна кристалізація плівок $Sb_xTe_{100-x}$ вивчалась як суто оптичним методом [17, 18], так і методом, який дозволяє одночасно на одному зразку вимірювати електричний опір та оптичне пропускання [12]. У другому методі дослідження залежностей $R(T)$ і $\theta(T)$ аморфних плівок проводилось на планарних зразках. В цьому випадку на скляну підкладку наноситься напівпрозора металічна плівка (Ni), на якій шляхом скрайбування одержується розрив шириною 5 мкм. На область розриву через маску наноситься смужка аморфної плівки телуриду сурми відповідного складу.

Дослідження температурних залежностей електричного опору та оптичного пропускання зразків з плівками $Sb_xTe_{100-x}$ проводились в ділянці температур 300-500 К при швидкостях нагрівання $q$=0.75-4.5 К/хв. Точність вимірювання температури складає ±0,5 К. При дослідженні залежностей $\theta(T)$ в якості джерел випромінювання використовувалися світлодіоди з довжинами хвиль 900 і 880 нм.

## Результати та їхнє обговорення

На рис. 1 і 2 наведені типові для всіх досліджених зразків температурні залежності $R$ і $\theta$, свіжоприготованих зразків «шар Ni – плівка $Sb_{50}Te_{50}$», «шар Ni – плівка $Sb_{60}Te_{40}$», зняті при швидкості нагрівання 1.8 К/хв.

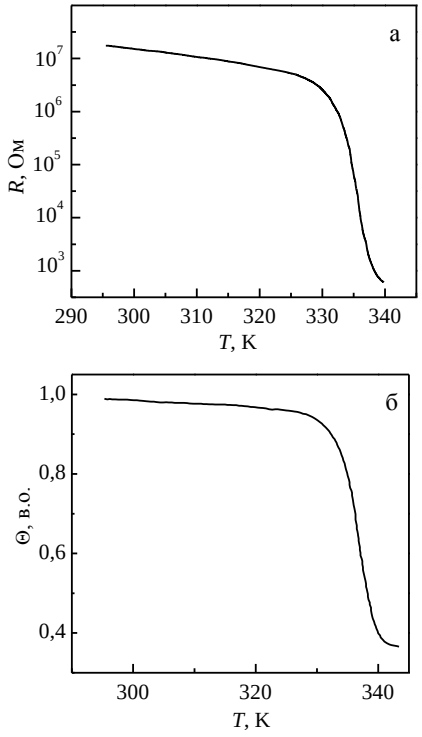



Рис. 1. Температурні залежності $R(a)$ і $\theta$ ($б$) свіжоприготованого зразка «шар Ni – плівка $Sb_{50}Te_{50}$ » при $q$=1.8 К/хв.

Залежності $\theta(T)$ знімались на довжині хвилі 880 нм. Слід відмітити, що в аморфному стані досліджувані зразки мають набагато менший опір (~$10^7$ Ом), ніж зразки з плівками системи Sb-Se ($10^{10}$–

$10^{12}$Ом) [12]. В кристалічному стані опір зразків із плівками $Sb_xSe_{100-x}$ ($50 \le x \le 65$) складає менше $10^4$ Ом. Із збільшенням вмісту сурми у складі плівок системи сурма-телур початковий опір зразків зменшується. Так, для зразка з плівкою $Sb_{75}Te_{25}$ опір при кімнатній температурі складає менше
$10^5$ Ом.

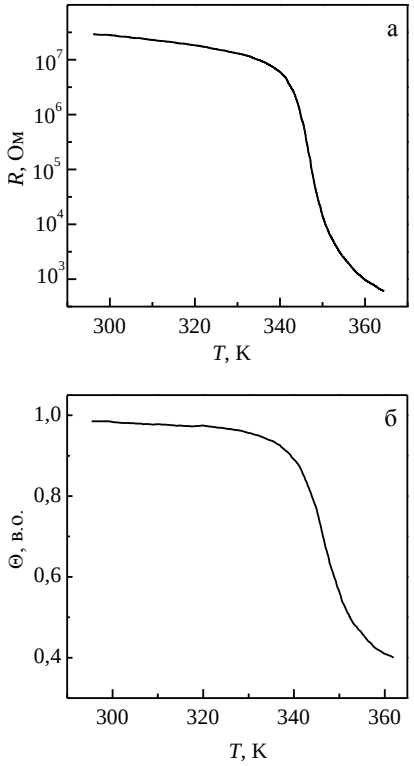



Рис. 2. Температурні залежності $R(a)$ і $\theta$ ($б$) свіжоприготованого зразка «шар Ni – плівка $Sb_{60}Te_{40}$ » при $q$=1.8 К/хв.

Кристалізація плівок супроводжується різким зменшенням опору і пропускання. Температурний інтервал переходу з аморфного стану в кристалічний складає 5-15 К. Із збільшенням швидкості нагрівання та вмісту сурми у складі плівок $Sb_xTe_{100-x}$ він зміщується в ділянку вищих температур [19].

Подібна картина виявлена і при дослідженні кристалізації плівок даної системи суто оптичним методом. На рис. 3 наведено типову для всіх досліджених зразків температурну залежність пропускання тонкої плівки $Sb_{75}Te_{25}$, знятої при швидкості нагрівання 1.7 К/хв. на довжині хвилі 900 нм. Порівняння залежностей $\theta(T)$, одержаних обома методами при рівних швидкостях нагрівання, показали, що для плівок однакових складів температури початку фазового переходу з аморфного стану в кристалічний $T_ф$ і температурні інтервали переходу практично співпадають. Практично однакова і відносна зміна пропускання. З рис. 3 видно, що при охолодженні закристалізованих плівок рівень пропускання не змінюється, що свідчить про незворотність даного процесу.

Як видно з рис.1 та 2, зміна опору при переході «аморфна фаза→кристалічна фаза» у зразках «шар Ni – плівка $Sb_{50}Te_{50}$» і «шар Ni – плівка $Sb_{60}Te_{40}$» складає понад 4 порядки, що значно більше, ніж у зразках з плівками $Sb_xSe_{100-x}$ [12]. Зміна ж оптичного пропускання для всіх випадків практично однакова. Для досліджених нами зразків з плівкою $Sb_{75}Te_{25}$ зміна опору складає менше 3 порядків. Відмітимо, що цей результат задовільно узгоджується з даними, наведеними в [13].

Однак, температури початку переходу плівки $Sb_{75}Te_{25}$ з аморфного стану в кристалічний, приведені в роботі [13], і визначені нами (рис. 3), відрізняються більше, ніж на 40 К. Вище відмічалося, що величина $T_ф$ плівок суттєво залежить від швидкості нагрівання. Тому саме цим фактом можна пояснити відмінність наших результатів від результатів, наведених в [13].

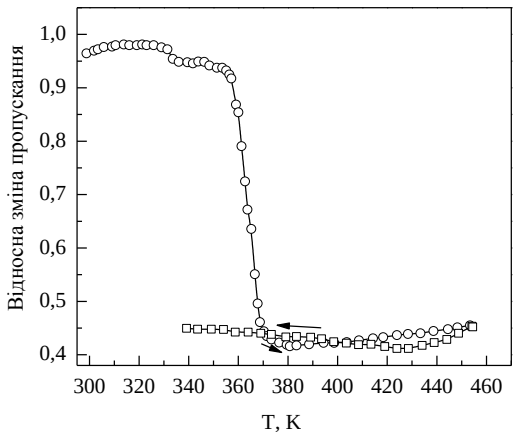



Рис. 3. Температурна залежність $\theta$ тонкої плівки $Sb_{75}Te_{25}$ на λ=900 нм при $q$=1.7 К/хв.

Ми визначили $T_ф$ із залежності $\theta(T)$, знятої при швидкості нагрівання 1.7 К/хв., а автори [13] – із залежностей $R(T)$, знятих при швидкостях нагрівання 6, 10 і 15 К/хв.

Температура максимуму екзотермічного ефекту плівки $Sb_{75}Te_{25}$, визначена методом диференціальної скануючої калориметрії при $q$=5 К/хв., рівна 380.1 К [13].

З наведених даних видно, що кристалізаційними параметрами плівок системи сурма-телур можна керувати шляхом варіації хімічного складу та швидкості нагрівання.

**Висновки**

Установлено, що кристалізація аморфних плівок системи сурма-телур супроводжується різким зменшенням їхнього електричного опору та оптичного пропускання. Зміна опору при цьому складає ~ 3-4 порядки. Параметри фазового переходу (температура початку переходу плівки з аморфного стану в кристалічний та температурний інтервал переходу) залежать від хімічного складу плівок та швидкості нагрівання. Одержані результати свідчать про можливість використання плівок системи Sb-Te для виготовлення елементів пам'яті з фазовими переходами та в якості порогових сенсорів температури.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ


1. Стронский А.В., Костюкевич С.А., Сукач Г.А., Гаврилюк Ю.Н. Применение халькогенидных стеклообразных полупроводников для записи, хранения и передачи информации // Вісник Державного університету інформаційно-комунікаційних технологій, 2004. – Т.2, №4. – С.226-237.
2. Петров В.В., Крючин А.А., Костюкевич С.О., Рубіш В.М. Неорганічна фотолітографія. – К.: ІМФ НАНУ, 2007. –195 с.
3. Козюхин С.А., Шерченков А.А. Перспективы применения халькогенидных сплавов в элементах фазовой памяти // Приложение к журналу «Вестник РГРТУ», 2009. – №4. – 7 с.
4. Terao M., Morikawa T., Ohta T. Electrical phase-change memory: fundamentals and state of the art // Jap. J. Appl. Phys., 2009. – V.48. – P.080001 (1-14).
5. Петров В.В., Крючин А.А., Рубиш В.М. Материалы перспективных оптоэлектронных устройств. – К.: Наукова думка, 2012. – 336 с.
6. Ohta T. Phase – change optical memory promotes the DVD optical disk // J. Optoelectronics and Advanced Mat., 2001. – V. 3, No3. – P. 609-626.
7. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. Под ред. К.Д. Цэндина. СПб.: Наука.,1996. –486 с.
8. Kado H., Tonda T. Nanometer-scale recording on chalcogenide films with an atomic force microscope // Appl. Phys. Lett. – 1995. – V.66. – P.2961-2962.
9. Yoon S.M., Lee N.Y., Ryu S.O. et al. Sb-Se-based phase-change memory device with lower power and higher speed operations // IEEE Electron Device Letters. – 2006. – V. 27, No 6. – P. 445-447.
10. Рубіш В.М., Кириленко В.К., Мар'ян В.М. та ін. Дослідження фазових переходів «аморфна фаза-кристалічна фаза» в плівках системи сурма-селен резистивним та оптичним методами // Тез. доп. VI Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-6). – Чернівці, Україна, 2013.– С.563-564.
11. Рубіш В.М., Кириленко В.К., Дуркот М.О. та ін. Температурні дослідження аморфних плівок з ефектом зміни фази // Тез. докл. IV Междунар. науч. конф. «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС – 2013)». – Киев, Украина, 2013. – С. 408.
12. Кириленко В.К., Мар'ян В.М., Дуркот М.О., Рубіш В.М. Дослідження аморфних халькогенідних матеріалів елементів пам'яті на основі фазових переходів // Реєстрація, зберігання і обробка даних, 2014. – Т.16, №2.– С.7-13.
13. Wang F., Zhang Y., Song Z. et. al. Temperature influence on electrical properties of Sb-Te phase-change material

// Jap. J. Appl. Phys. – 2008. – V. 47, No2. – P. 843-846.
14. Kozyukhin S.A., Sherchenkov A.A., Babich A.V. Phase separation in chalcogenide semiconductors of the Ge-Te system upon thermal cycling // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Elektronika. – 2013. – V. 100, No. 2. – P. 3-8.
15. Cheng H.Y., Kao K.F., Lee C.M., Chin T.S. Characteristics of Ga-Sb-Te films for phase-change memory // IEEE Transactions on Magnetics. – 2007. – V. 43, No2. – P. 927-929.
16. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. – М.: Наука, 1984. – 176 с.
17. Козусенок О.В., Горіна О.Г., Мар'ян В.М. та ін. Механізм кристалізації аморфних плівок $Sb_2Se_3$ // Наук. Вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика, 2013. – № 34. – С.64-67.
18. Rubish V.M., Kozusenok O.V., Shtets P.P. et al. Crystallization study of $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ amorphous films by optical method // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics – 2012. – V. 15, No. 3. – P. 294-297.
19. Kyrylenko V.K., Maryan V.M., Bulhakova A.I. et al. "Amorphous state – crystalline state" phase transitions in thin films of Sb-Te system // Mat. Intern. Meeting "Clusters and nanostructured materials (CNM-4)". – Uzhgorod, Ukraine. – 2015. – P. 41.

Стаття надійшла до редакції 02.06.2016 р.

В.М. Рубиш, В.К. Кириленко, М.А. Дуркот, В.М. Марьян, А.А. Тарнай, О.В. Горина

Ужгородский научно-технологический центр материаллов оптических носителей информации Института проблем регистрации информации НАНУ, 88000, Ужгород, Украина

# ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ $Sb_xTe_{100-x}$

Приведены результаты исследований температурных зависимостей электрического сопротивления $R$ и оптического пропускания $\theta$ аморфных пленок $Sb_xTe_{100-x}$. Установлено, что кристаллизация пленок сопровождается резким уменьшением $R$ и $\theta$ . Параметры перехода «аморфная фаза → кристаллическая фаза» зависят от химического состава пленок и скорости их нагревания.

**Ключевые слова**: халькогенидные материалы, аморфные пленки, фазовые преобразования, кристаллизация, ячейки памяти.

PACS 65.6 +a, 73.61 -r, 78.20 – e, 78.66 Jq

V.M. Rubish, V.K. Kyrylenko, M.O. Durkot, V.M. Maryan, A.A. Tarnaj, O.V. Gorina

Uzhgorod Scientific-Technological Center of the Institute for Information Recording, NASU, 4 Zamkovi Skhody St., 88000, Uzhgorod, Ukraine

# PHASE TRANSITION IN $Sb_xTe_{100-x}$ AMORPHOUS FILMS

**Purpose:** Thin films of Ge and Sb chalcogenides are suitable for creation of PCM devices that works on the basis of reversible "amorphous phase ↔ crystalline phase" transition. In this paper the results of the investigations temperature dependences electric resistance *R* and optical transmission θ of $Sb_xTe_{100-x}$ amorphous films are reported.

**Methods:** Nonisotermal crystallization of $Sb_xTe_{100-x}$ films was investigated by the method, which allows simultaneously measurements of optical transmission and electric resistance on the one samples. Investigations of *R*(*T*) and *Q*(*T*) dependences were carried out in the temperature range of 290-550 K. Heating rates were equal 0.75, 1.8 and 4.5 K/min.

**Results and discussion:** It was established that crystallization of films is accompanied by a sharp decrease of *R* and θ. The change of resistance rich of 3-4 orders higher of magnitude. Parameters of phase transition (the starting temperature from amorphous to crystalline state and temperature range of transition) depends on the chemical composition of the films and the heating rate. The results testifies about possibility to use the films of Sb-Te system for memory cells and temperature sensors production.

**Keywords:** chalcogenide materials, amorphous films, phase transition, crystallization, memory cell**.**

PACS Number: 65.6 +a, 73.61 -r, 78.20 – e, 78.66 Jq

REFERENCES

1. Stronskiy A.V., Kostyukevich S.A., Sukach G.A., Gavrilyuk Yu.N. Application of chalcogenide vitreous semiconductors for recording, storing and transmitting information [Primenenie khalkogenidnykh stekloobraznykh poluprovodnikov dlya zapisi, khraneniya i peredachi informatsii] // Visnik Derzhavnogo universitetu informatsiyno-komunikatsiynikh tekhnologiy, 2004. – T.2, №4. – PP.226-237. (in Russ.)
2. Petrov V.V., Kryuchin A.A,. Kostyukevich S.A, Rubish V.M. (2007) Inorganic photolithography [Neorhanichna fotolitohrafiia], Inst. problems registration information, Institute of Semiconductor Physics. V.Ye.Lashkarova NAS of Ukraine. - K: IMP NASU, 2007. - 195 p. (in Ukr.)
3. Kozyukhin S.A., Sherchenkov A.A. Prospects for the use of chalcogenide alloys in the phase memory elements [Perspektivy primeneniya khalkogenidnykh splavov v elementakh fazovoy pamyati] // Prilozhenie k zhurnalu «Vestnik RGRTU», 2009. – №4. – 7 p. (in Russ.)
4. Terao M., Morikawa T., Ohta T. Electrical phase-change memory: fundamentals and state of the art // Jap. J. Appl. Phys., 2009. – V.48. – P.080001 (1-14).
5. Petrov V.V., Kryuchin A.A., Rubish V.M. Materials perspective optoelectronic devices [Materyaly perspektyvnykh optoelektronnykh ustroistv] (2012), Nat. Acad.Sciences of Ukraine, Inst. Problems Registration Inform. – K: Scientific Thought, 2012. - 335 p..
6. Ohta T. Phase – change optical memory promotes the DVD optical disk // J. Optoelectronics and Advanced Mat., 2001. – V. 3, No3. – P. 609-626.
7. Electronic effects in chalcogenide glassy semiconductors [Elektronnye yavleniya v chalcogenidnykh stekloobraznykh poluprovodnikakh]. Pod red. K.D.

Tsendina. SPb.: Nauka.,1996. –486 p. (in Russ.)
8. Kado H., Tonda T. Nanometer-scale recording on chalcogenide films with an atomic force microscope // Appl. Phys. Lett. – 1995. – V.66. – P.2961-2962.
9. Yoon S.M., Lee N.Y., Ryu S.O. et al. Sb-Se-based phase-change memory device with lower power and higher speed operations // IEEE Electron Device Letters. – 2006. – V. 27, No 6. – P. 445-447.
10. Rubish V.M., Kyrylenko V.K., Marjan V.M. ta in. The study phase transitions "amorphous-crystalline phase" in films system antimony-selenium resistive and optical methods [Doslidzhennya fazovikh perekhodiv «amorfna faza-kristalichna faza» v plivkakh sistemi surma-selen rezistivnim ta optichnim metodami] // Tez. dop. VI Ukr. nauk. konf. z fiziki napivprovidnikiv (UNKFN-6). – Chernivtsi, Ukraine, 2013.– PP.563-564. (in Ukr.)
11. Rubish V.M., Kyrylenko V.K., Durkot M.O. ta in. Temperature studies of amorphous films of phase change effect [Temperaturni doslidzhennya amorfnikh plivok z efektom zmini fazi] // Tez. dokl. IV Mezhdunar. nauch. konf. «Nanorazmernye sistemy: stroenie, svoystva, tekhnologii (NANSIS – 2013)». – Kiev, Ukraine, 2013. – 408 p. (in Ukr.)
12. Kyrylenko V.K., Marjan V.M., Durkot M.O., Rubish V.M. The Study of Amorphous Chalcogenide Materials of Memory Elements Based on Phase Transitions [Doslidzhennia amorfnykh khalkohenidnykh materialiv elementiv pamiati na osnovi fazovykh perekhodiv] // Data Recording, Storage & Processing. – 2014. – Vol. 16, N 2.– PP.7-13. (in Ukr.)
13. Wang F., Zhang Y., Song Z. et. al. Temperature influence on electrical properties of Sb-Te phase-change material // Jap. J. Appl. Phys. – 2008. – V. 47, No2. – P. 843-846.
14. Kozyukhin S.A., Sherchenkov A.A., Babich A.V. Phase separation in chalcogenide semiconductors of the Ge-Te system upon thermal cycling // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Elektronika. – 2013. – V. 100, No. 2. – P. 3-8.
15. Cheng H.Y., Kao K.F., Lee C.M., Chin T.S. Characteristics of Ga-Sb-Te films for phase-change memory // IEEE Transactions on Magnetics. – 2007. – V. 43, No2. – P. 927-929.
16. Vinogradova G.Z. Glass formation and phase equilibria in chalcogenide systems [Stekloobrazovanie i fazovye ravnovesiya v khalkogenidnykh sistemakh]. – M.: Nauka, 1984. – 176 p. (in Russ.)
17. Kozusenok O.V., Gorina O.V., Marjan V.M., Horvat Yu.A., Turjanytsa I.I., Rubish V.M. Mechanism of crystallization in $Sb_2Se_3$ amorphous films [Mekhanizm krystalizatsii amorfnykh plivok $Sb_2Se_3$] // Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.],, 2013. – № 34. – PP.64-67. (in Russ.)
18. Rubish V.M., Kozusenok O.V., Shtets P.P. et al. Crystallization study of $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ amorphous films by optical method // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics – 2012. – V. 15, No. 3. – P. 294-297.
19. Kyrylenko V.K., Maryan V.M., Bulhakova A.I. et al. “Amorphous state – crystalline state” phase transitions in thin films of Sb-Te system // Mat. Intern. Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-4)”. – Uzhgorod, Ukraine. – 2015. – P. 41.

© Ужгородський національний університет

PACS 78.40.Ha; 77.80.Bh
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.51-56

I.P. Studenyak[1], A.V. Bendak[1], V.Yu. Izai[1], A.M. Solomon[2], P. Kúš[3], M. Mikula[3]
[1]Uzhhorod National University, 3 Narodna Sq., 88000 Uzhhorod, Ukraine;
e-mail: studenyak@dr.com
[2]Institute of Electron Physics, 10 Universytetska St., 88000 Uzhhorod, Ukraine;
e-mail: asol952@gmail.com
[3]Comenius University, Mlynska dolina, 84248 Bratislava, Slovakia;
e-mail: kus@fmph.uniba.sk

# OPTICAL PARAMETERS OF X-RAY IRRADIATED $Cu_7GeS_5I$ THIN FILMS

$Cu_7GeS_5I$ thin films were deposited by non-reactive radio frequency magnetron sputtering onto silicate glass substrates. Optical transmission spectra of X-ray irradiated $Cu_7GeS_5I$ thin films were measured depending on irradiation time. With irradiation time increase the red shift of the short-wavelengt part of transmission spectra and interference maxima were observed. Urbach absorption edge and dispersion of refractive index for X-ray irradiated $Cu_7GeS_5I$ thin films were studied. Under the influence of the X-ray irradiation the decrease of the energy position of absorption edge as well as the increase of the Urbach energy and refractive index were revealed. Influence of X-ray irradiation on the optical parameters and disordering processes in $Cu_7GeS_5I$ thin films was analysed.
**Keywords:** thin film, magnetron sputtering, X-ray irradiation, optical absorption, refractive index

## Introduction

$Cu_7GeS_5I$ crystals belong to the argyrodite family of tetrahedrally close-packed structures and are known as superionic conductors [1]. Some chemical and physical properties of $Cu_7GeS_5I$ crystals are reported in Ref. [2, 3]. They are characterized by high electrical conductivity and low activation energy [4, 5]. Due to the high ionic conductivity, they are the attractive materials for applications in the different functional elements of the solid state ionics. Optical studies have shown that the absorption edge of $Cu_7GeS_5I$ crystals exhibits Urbach behaviour in a wide temperature range [4, 5].

The investigations of the thin films based on $Cu_7GeS_5I$ superionic conductors only begins. In Ref. [6] the temperature behaviour of the optical transmission spectra for as-deposited and annealed $Cu_7GeS_5I$ thin films were investigated in the interval 77–300 K. With increasing temperature, a red shift of the optical absorption edge was revealed, in the range of its exponential behaviour is well described by the Urbach rule. It is shown that annealing leads to the energy position of absorption edge and the Urbach energy decrease as well as to the refractive index increase [6].

This paper is devoted to the optical studies of X-ray irradiated $Cu_7GeS_5I$ thin films. Results of similar investigations for the different types of the thin films were presented in Refs. [7, 8]. It is shown in Ref. [7] that soft X-ray irradiation effect on the surface and material properties of highly hydrogenated diamond-like carbon thin films leads to increase of Vickers hardness and to decrease hydrogen content. In the range of 0-200 mA×h, hydrogen content decreased and Vickers hardness increased steeply. Authors in Ref. [8] show that the X-ray irradiation has an effect on the excitonic and impurities levels due to the change in the microstructure of the iron (III) chloride tetraphenyporphyrin thin films. Analysis of refractive index dispersion before and after irradiation is discussed in terms of the single oscillator model and Drude model of free carriers absorption [8].

Thus, in the present paper the influence of X-ray irradiation on optical parameters of $Cu_7GeS_5I$ thin films is studied.

## Experimental

$Cu_7GeS_5I$ compounds were synthesized from extra pure Cu, Ge, S and CuI compounds, additionally purified by distillation in vacuum. Thin films of $Cu_7GeS_5I$ compounds were deposited onto silicate glass substrates by non-reactive radio frequency magnetron sputtering, the film growth rate was 3 nm/min. The deposition was carried out at room temperature in Ar atmosphere. The structure of the deposited films was analyzed by X-ray diffraction; the diffraction patterns show the films to be amorphous.

$Cu_7GeS_5I$ thin film was irradiated by wideband energy spectrum radiation of BSV-21 X-ray tube with copper anode. The film was located at 50 mm distance from outer beryllium window of X-ray tube. Anode voltage and current of tube were 33 kV and 15 mA respectively. Thus, the maximum radiation energy was by order of 30 keV and the energy of maximum intensity radiation (Cu Kα line) – 8 keV. The irradiation time was 25, 60 and 120 min. followed by 7-day intervals between irradiation steps. The measurement of thin film transmission spectra was carried out in 24 hours intervals after irradiation for structural changes to become stabilized. Thus, the time intervals that can characterize energy fluence of X-ray radiation are 0, 25, 85 (25+60) and 205 (85+120) min.

Optical transmission spectra of $Cu_7GeS_5I$ thin films were studied in the interval of temperatures 77–300 K by an MDR-3 grating monochromator. Spectral dependences of absorption coefficient and dispersion dependences of refractive index of thin films were calculated using the well-known method [9].

## Results and discussion

Figure 1 presents the optical transmission spectra at various irradiation time at room temperature for X-ray irradiated $Cu_7GeS_5I$ thin films. With irradiation time increase the red shift of the short-wavelengt part of transmission spectra and interference maxima are observed.

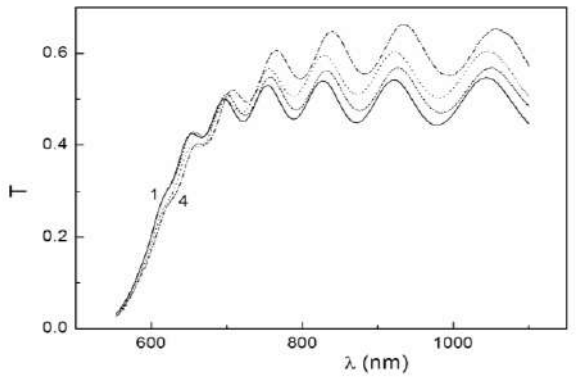



Fig.1. Optical transmission spectra of as-deposited (1) and X-ray irradiated $Cu_7GeS_5I$ thin films at various irradiation time: (2) 25, (3) 85 and (4) 205 min.

Figure 2 presents the spectral dependences of the absorption coefficient at various irradiation time at room temperature for X-ray irradiated $Cu_7GeS_5I$ thin films. In Ref. [6] it is shown that the optical absorption edge for both as-deposited and annealed $Cu_7GeS_5I$ thin films in the region of its exponential behaviour are described by Urbach rule [10]

$$\alpha(h\nu,T)=\alpha_0\cdot\exp\left[\frac{h\nu-E_0}{E_U(T)}\right], \quad (1)$$

where $E_U(T)$ is the Urbach energy, $\alpha_0$ and $E_0$ are the coordinates of the convergence point of the Urbach bundle, $h\nu$ and $T$ are the photon energy and temperature, respectively. In the X-ray irradiated $Cu_7GeS_5I$ thin films we also observed the Urbach vehaviour of the optical absorption edge. It should be noted that the optical absorption edge for X-ray irradiated $Cu_7GeS_5I$ thin films is shifted to the long-wavelength region with irradiation time increase.

For the characterisation of the absorption edge spectral position such parameter as $E_g^\alpha$ ($E_g^\alpha$ is the energy position of the exponential absorption edge) at a fixed absorption coefficient value $\alpha$ was determined. We used the $E_g^\alpha$ values taken at $\alpha$=$10^4$ $cm^{-1}$ for thin films (Table 1).

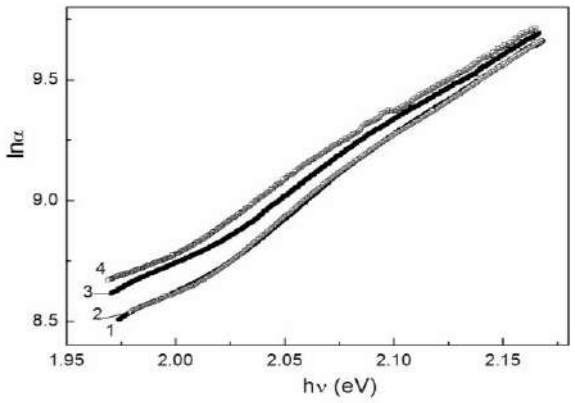



Fig.2. Spectral dependences of the absorption coefficient of as-deposited (1) and X-ray irradiated $Cu_7GeS_5I$ thin films at various irradiation time: (2) 25, (3) 85 and (4) 205 min.

The observed variation of the optical absorption edge leads to the $E_g^\alpha$ value decrease and $E_U$ value increase with irradiation time increase (Table 1). The dependences of $E_g^\alpha$ and $E_U$ for X-ray irradiated $Cu_7GeS_5I$ thin films on irradiation time are presented in Fig. 3. The Urbach energy $E_U$ increasing is the evidence of the increase of the structural disordering due to the X-ray irradiation.

Table 1
Optical parameters of as-deposited and X-ray irradiated $Cu_7GeS_5I$ thin films

| Irradiation time (min) | 0 | 25 | 85 | 205 |
|---|---|---|---|---|
| $n$ | 3.125 | 3.133 | 3.143 | 3.170 |
| $E_g^\alpha$ (eV) | 2.086 | 2.085 | 2.078 | 2.068 |
| $E_U$ (meV) | 131.9 | 136.5 | 153.3 | 157.6 |

It is revealed that the optical absorption edge spectra of the thin films under investigation is highly smeared and characterise by the lengthy Urbach tail which results in high values of the Urbach energy $E_U$ (Table 1). Absorption edge smearing and appearance of its Urbach behaviour are explained by the influence of different types of disordering [11], i.e. the Urbach energy $E_U$ is described by the equation

$$E_U = (E_U)_T + (E_U)_X = (E_U)_T + (E_U)_{X,stat} + (E_U)_{X,dyn}, \quad (2)$$

where $(E_U)_T$ and $(E_U)_X$ are the contributions of temperature and structural disordering to $E_U$, respectively.

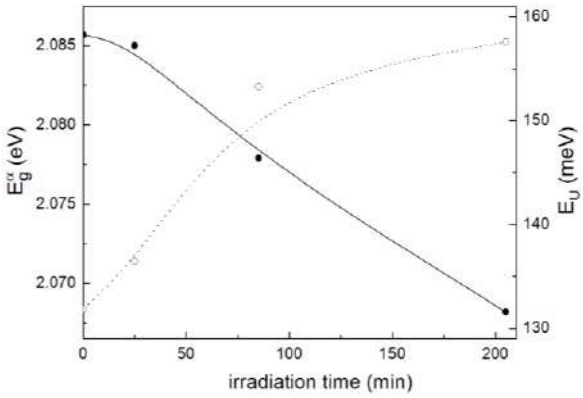



Fig.3. Dependences of the absorption edge energy position $E_g^\alpha$ ($\alpha$=$10^4$ $cm^{-1}$) and Urbach energy $E_U$ on X-ray irradiation time for $Cu_7GeS_5I$ thin films.

In Ref. [12] it is shown that structural disordering $(E_U)_X$ consists from the contributions of static structural disordering $(E_U)_{X,stat}$ and dynamic structural disordering $(E_U)_{X,dyn}$. The static structural disordering $(E_U)_{X,stat}$ in $Cu_7GeS_5I$ thin film is primarily caused by structural imperfections due to the high concentration of disordered copper vacancies and the dynamic structural disordering $(E_U)_{X,dyn}$ is related to the intense motion of mobile copper ions, participating in the ion transport, and is responsible for the ionic conductivity. The first term in the right-hand side of Eq. (4) represents the static structural disordering, and the second one represents temperature-related types of disordering: temperature disordering due to thermal lattice vibrations and dynamic structural disordering due to the presence of mobile ions in the superionic conductor. It should be noted that the increase of the Urbach energy $E_U$ under the influence of the X-ray irradiation is the evidence of the structural disordering in the system "thin

film-substrate" due to the increase of the contribution of static structural disordering.

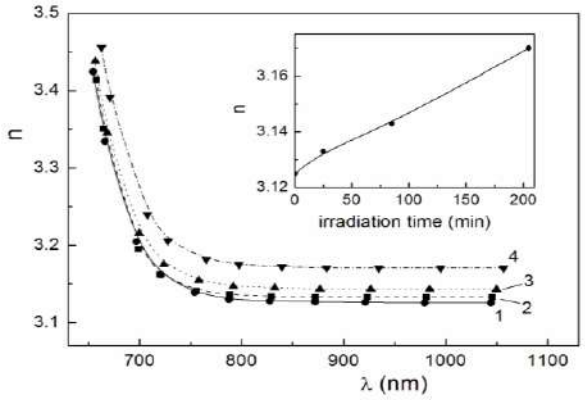



Fig.6. Refractive index dispersions of as-deposited (1) and X-ray irradiated $Cu_7GeS_5I$ thin films at various irradiation time: (2) 25, (3) 85 and (4) 205 min. The inset shows the dependence of refractive index on X-ray irradiation time.

Dispersion dependences of the refractive index for the X-ray irradiated $Cu_7GeS_5I$ thin films at various irradiation time are presented in Fig.4. In the transparency region a slight dispersion of the refractive index for the X-ray irradiated $Cu_7GeS_5I$ thin films is observed, increasing with approaching the optical absorption edge. With irradiation time increase the nonlinear increase of the refractive index in the X-ray irradiated $Cu_7GeS_5I$ thin films is revealed (the X-ray irradiation leads to the refractive index increase from 3.125 to 3.170 at $\lambda$=1 μm).

## Conclusions

$Cu_7GeS_5I$ thin films are deposited onto silicate glass substrates by non-reactive radio frequency magnetron sputtering. The influence of X-ray irradiation on optical properties of $Cu_7GeS_5I$ thin films was investigated. It is shown that under the influence of the X-ray irradiation the red shift of the short-wavelengt part of transmission spectra and interference maxima were observed. Exponential absorption edge which characterize by Urbach behaviour for X-ray irradiated $Cu_7GeS_5I$ thin films is shifted to the long-wavelength region with irradiation time increase. With irradiation time increase the decrease of the energy position of absorption edge as well as the increase of the Urbach energy and refractive index were revealed. Increase of the Urbach energy under the influence of the X-ray irradiation is the evidence of the structural disordering in the system "thin film-substrate" due to the increase of the contribution of static structural disordering.

REFERENCES

1. Kuhs, W.F., Nitsche, R., Scheunemann, K. (1979), "The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures", Mater. Res. Bull. 14, pp. 241-248

2. Stasyuk, Yu.M., Kokhan, O.P., Panko, V.V., Kovach, S.K. (1999), "Oderzhannya ta dejaki vlastyvosti spoluk $Cu_7GeS_5I$ i $Cu_7GeSe_5I$", Visnyk UzhDU: Ser. Khim. 4, pp. 9-12 .

3. Studenyak, I.P., Kokhan, O.P., Kranjčec, M., Bilanchuk, V.V, Panko, V.V. (2007), "Influence of S→Se substitution on chemical and physical properties of $Cu_7Ge(S_{1-x}Se_x)_5I$ superionic solid solutions", J. Phys. Chem. Solids, 68, p. 1881-1884.

4. Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Kovacs, Gy.Sh., Desnica-Frankovic, I.D., Molnar, A.A., Panko, V.V., Slivka, V.Yu. (2002), "Electrical and optical absoprtion studies of $Cu_7GeS_5I$ fast-ion conductor", J. Phys. Chem. Solids 63, pp. 267-271.

5. Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Bilanchuk, V.V., Kokhan, O.P. , Orliukas, A.F., Kezionis, A., Kazakevicius, E., Salkus, T. (2010), "Temperature and compositional behaviour of electrical conductivity and optical absorption edge in $Cu_7Ge(S_{1-x}Se_x)_5I$ mixed superionic crystals" , Solid State Ionics, 181, p. 1596-1600.

6. Studenyak, I.P., Bendak, A.V., Rybak ,S.O., Izai, V.Yu., Kúš, P., Mikula, M. "Optical studies of as-deposited and annealed $Cu_7GeS_5I$ thin films", Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2016. – Vol.19, N2. – P.192-196.

7. Imai, R., Fujimoto, A., Okada, M., Matsui, S., Yokogawa, T., Miura, E., Yamasaki, T., Suzuki, T., Kanda, K. (2014),

"Soft X-ray irradiation effect on the surface and material properties of highly hydrogenated diamond-like carbon thin films" , Diamond & Related Materials 44, pp. 8-10.
8. El-Nahass, M.M., El-Deeb, A.F., Metwally, H.S.,. El-Sayed, H.E.A, Hassanien, A.M. (2010), "Influence of X-ray irradiation on the optical properties of iron (III) chloride tetraphenyporphyrin thin films" , Solid State Sciences 12, pp. 552-557.
9. Swanepoel, R. (1983), "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon", J. Phys. E: Sci. Instrum. 16, pp.1214-1222.
10. Urbach, F. (1953), "The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids", Phys. Rev. 92, pp. 1324-1326.
11. Cody, G.D., Tiedje, T., Abeles, B., Brooks, B., Goldstein, Y. (1981), "Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon", Phys. Rev. Lett. 47, pp. 1480-1483.
12. Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Kovacs, Gy.Sh., Desnica, I.D., Panko, V.V., Slivka, V.Yu. (2001), "Influence of compositional disorder on optical absorption processes in $Cu_6P(S_{1-x}Se_x)_5I$ crystals", J. Mat. Res. 16, pp.1600-1608.

Стаття надійшла до редакції 07.06.2016 р.

І.П. Студеняк[1], А.В. Бендак[1], В.Ю. Ізай[1], А.М. Соломон[2], П. Куш[3], М. Мікула[3]
[1]Ужгородський національний університет, пл. Народна, 3, 88000, Ужгород, Україна
[2]Інститут електронної фізики, вул. Університетська, 10, 88000, Ужгород, Україна
[3]Університет ім. Коменського, Млинська долина, 84248 Братіслава, Словакія

# ОПТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ОПРОМІНЕНИХ РЕНТГЕНІВСЬКИМ ВИПРОМІНЮВАННЯМ ТОНКИХ ПЛІВОК $Cu_7GeS_5I$

Тонкі плівки на основі $Cu_6PS_5I$ були нанесені на підкладинки з силікатного скла методом нереактивного радіочастотного магнетронного розпилення. Спектри оптичного пропускання опромінених рентгенівським випромінюванням тонких плівок $Cu_7GeS_5I$ вивчалися в залежності від часу опромінювання. Зі збільшенням часу опромінювання спостерігається червоне зміщення короткохвильової частини спектру пропускання та максимумів інтерференції. Досліджено урбахівський край оптичного поглинання та дисперсію показника заломлення опромінених рентгенівським випромінюванням тонких плівок $Cu_7GeS_5I$. Показано, що під впливом рентгенівського випромінювання енергетичне положення краю поглинання зменшується, тоді як енергія Урбаха та показник заломлення збільшуються. Проаналізовано вплив рентгенівського випромінювання на оптичні параметри та процеси розупорядкування в тонких плівках $Cu_7GeS_5I$.

**Ключові слова:** тонкі плівки, магнетронне напилення, рентгенівське випромінювання, оптичне поглинання, показник заломлення

И.П. Студеняк[1], А.В. Бендак[1], В.Ю. Изай[1], А.М. Соломон[2],
П. Куш[3], М. Микула[3]
[1]Ужгородский национальный университет, пл. Народная, 3, 88000, Ужгород, Украина
[2]Институт электронной физики, ул. Университетская, 10, 88000, Ужгород, Украина
[3]Университет им. Коменского, Млинская долина, 84248 Братислава, Словакия

# ОПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОБЛУЧЕННЫХ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Cu_7GeS_5I$

Тонкие пленки на основе $Cu_6PS_5I$ были нанесены на подложки из силикатного стекла методом нереактивного радиочастотного магнетронного распыления. Спектры оптического пропускания облученных рентгеновским излучением тонких пленок $Cu_7GeS_5I$ изучались в зависимости от времени облучения. С увеличением времени излучения наблюдается красное смещение кратковолновой части спектра поглощения, а максимумов интерференции. Исследованы урбаховский край оптического поглощения и дисперсия показателя преломления облученных рентгеновским излучением тонких пленок $Cu_7GeS_5I$. Под воздействием рентгеновского излучения энергетическое положение края поглощения уменьшается, тогда как энергия Урбаха и показатель преломления возрастает. Проанализировано влияние рентгеновского излучения на оптические параметры и процессы разупорядочения в тонких пленках $Cu_7GeS_5I$.
**Ключевые слова:** тонкие пленки, магнетронное распыление, рентгеновское излучение, оптическое поглощение, показатель преломления

© Ужгородський національний університет

УДК 658.562:621
PACS 81.65.-q , 73.43.Cd
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.57-65

А.М. Халус, І.Й. Росола, В.М. Різак
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54;
e-mail: alina.halus@gmail.com

# ШИРИНА ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ ТА ДИСПЕРСІЯ ПОКАЗНИКА ЗАЛОМЛЕННЯ ШАРІВ $As_xSe_{1-x}$

Досліджено край оптичного поглинання тонкошарових структур $As_xSe_{1-x}$ при $0{,}18 < x < 0{,}67$. Встановлено, що край власного поглинання для досліджуваних матеріалів добре узгоджується з відомим законом Тауца. Виявлено, що нахил кривих Тауца для досліджуваних матеріалів зменшується із збільшенням концентрації миш'яку, а в інтервалі концентрацій $x = 0{,}40$ та $x = 0{,}50$ спостерігаються особливості, як і на концентраційних залежностях енергії Тауца, що зв'язано із зміною локальної структури матеріалів.

**Ключові слова:** енергія Тауца, показник заломлення, оптичне поглинання, ступінь іонності.

## Вступ

Впродовж останніх трьох десятиріч некристалічні матеріали на основі селену пройшли переконливий шлях від майже повної невідомості до завоювання міцної позиції на технологічному ринку. Області використання і перелік пристроїв на базі цього багатофункціонального напівпровідникового матеріалу збільшуються з кожним роком.

Актуальність полягає в тому, що вивчення некристалічних напівпровідників на сьогодні складає одну з найбільш активних частин фізики конденсованого стану[1-4] .

Безперечно, що ефективним стимулом для фундаментальних досліджень некристалічних матеріалів є технологічні перспективи. Ці матеріали вдало поєднують відносну простоту технології їх одержання, класичні напівпровідникові властивості з наявністю цілої низки унікальних явищ [3-6].

В даній статті проведено дослідження краю оптичного поглинання та дисперсії показника заломлення тонкоплівкових шарів $As_xSe_{1-x}$. Експериментальні результати описані за допомогою моделі Тауца, Уемпла, Борця [5,7,8].

## Методика експерименту

Край оптичного поглинання та дисперсію показника заломлення досліджували за допомогою спектрофотометра СФ-46 [9], змінюючи довжину хвилі в межах від 450 до 1100 нм, з кроком 5 нм. В основу роботи спектрофотометра покладено принцип вимірювання відношення інтенсивностей двох світлових потоків: потоку, що пройшов через досліджуваний зразок, і потоку, падаючого на досліджуваний зразок (або що пройшов через контрольний зразок). Плівки досліджуваних матеріалів виготовляли на установці ВУП-4 по методиці описаній в [9]. Випаровування вихідного матеріалу проходило з танталового випаровувача. Метод полягає у випаровуванні маленьких частинок речовин, які неперервно і рівномірно попадають на поверхню розжареного випаровувача. Якщо одночасно випаровується велика кількість дрібних частинок, кожна з яких перебуває у різній стадії випаровування, то при рівномірному розподілі в часі моментів їх падіння на випаровувач забезпечується середній хімічний склад пари, що відповідає складу вихідної речовини. Швидкість конденсації v складала в середньому 8 нм/с при вакуумі $6 \cdot 10^{-3}$ Па.

Температура випаровувача була ~770 K. Товщина одержання плівок складала ~ 1 мкм. Коефіцієнт поглинання α визначали за формулою:

$$\alpha = \frac{1}{d} ln \frac{(1-R_1)(1-R_2)(1-R_3)}{T} \quad (1)$$

де $R_1 = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$; $R_2 = \left(\frac{n_2-1}{n_2+1}\right)^2$;

$$R_3 = \left(\frac{n_1-n_2}{n_1-n_2}\right)^2;$$

де $n_1$ – показник заломлення плівки, $n_2$-показник заломлення підкладки, T-пропусканя системи плівка-підкладка, d-товщина плівки.

**Результати та їх обговорення**

При дослідженні краю власного поглинання плівок $As_xSe_{1-x}$ встановлено, що для $0 \leq x \leq 0{,}02$ в широкому інтервалі енергій падаючих фотонів спостерігається лінійна залежність [5]:

$$\alpha \cdot hv = c_1(hv - E_1), \quad (2)$$

де $c_1$ - константа, $E_1$ - екстрапольоване значення оптичної щілини.

Збільшення концентрації миш'яку в кількості $> 2\ am.\%$ приводить від "аномальної" лінійної залежності (2) до залежності, що описується рівнянням Тауца [5]:

$$\alpha \cdot hv = c(hv - E_\tau)^2, \quad (3)$$

де $E_\tau$ - енергія Тауца, $\boldsymbol{c}$ - постійна, що відображає на скільки різко зростає поглинання з енергією.

Експериментальні результати досліджень краю власного поглинання *α=f(hv),* проведених при кімнатній температурі, представлені на рис.1.

На рис.2. показані залежності $\sqrt{\alpha \cdot hv} = f(hv)$ та $\alpha \cdot hv = f(hv)$, по яким було зроблені висновки, який закон краще справджується для досліджуваних матеріалів. Аналіз експериментальних результатів показує, що для тонкоплівкових шарів $As_xSe_{1-x}$ в області концентрації $x$=0,18 та $x$ =0,64, виконується закон Тауца. При цьому, нахил кривих Тауца зменшується із збільшенням концентрації миш'яку (0,18< $x$ <0,47), а в області $x$ =40 та $x$ =0,50 ат.% As спостерігається особливість на концентраційній залежності константи c. Необхідно додати, що верхня межа енергії фотона, до якої виконується згаданий закон, зростає із вмістом миш'яку (від 0,20 для $As_{0,18}Se_{0,82}$ до 0,42 еВ для $As_{0,64}Se_{0,36}$).

Порівняння результатів наших вимірювань з літературними даними [5] концентраційної залежності $E_\tau$ показує, що енергія Тауца зменшується із збільшенням вмісту миш'яку (рис.3) до значень 40 ат.%, а в області концентрацій $x$ =0,40 та $x$ =0,50 спостерігаються особливості, що зв'язані зі зміною локальної структури матеріалів.

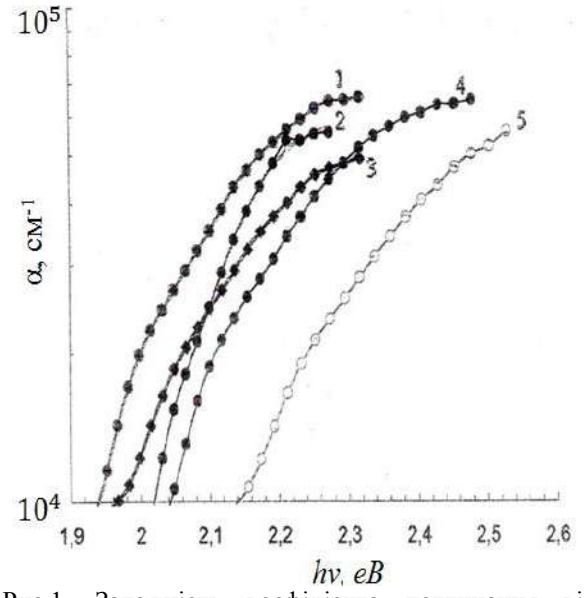



Рис.1. Залежність коефіцієнта поглинання від енергії падаючого світла тонкоплівко-вих шарів розрізу $As_XSe_{1-X}$. (1. X = 0,43; 2. X=0,18; 3. X= 0,46; 4. X=0,50; 5. X= 0,47.)

Дослідження дисперсії показника заломлення *n* в сукупності з вимірюваннями поглинання, дають додаткову інформацію про структуру аморфних плівок. Криві n(λ) для досліджуваних взірців приведені на рис.4. Як видно із рисунку, у досліджуваній області довжин хвиль дисперсія показника заломлення має нормальний хід. В області фундаментального поглинання дисперсія *n* досить добре описується одноосциля-торною моделлю [10], для якої враховується лише вклад електронного осцилятора:

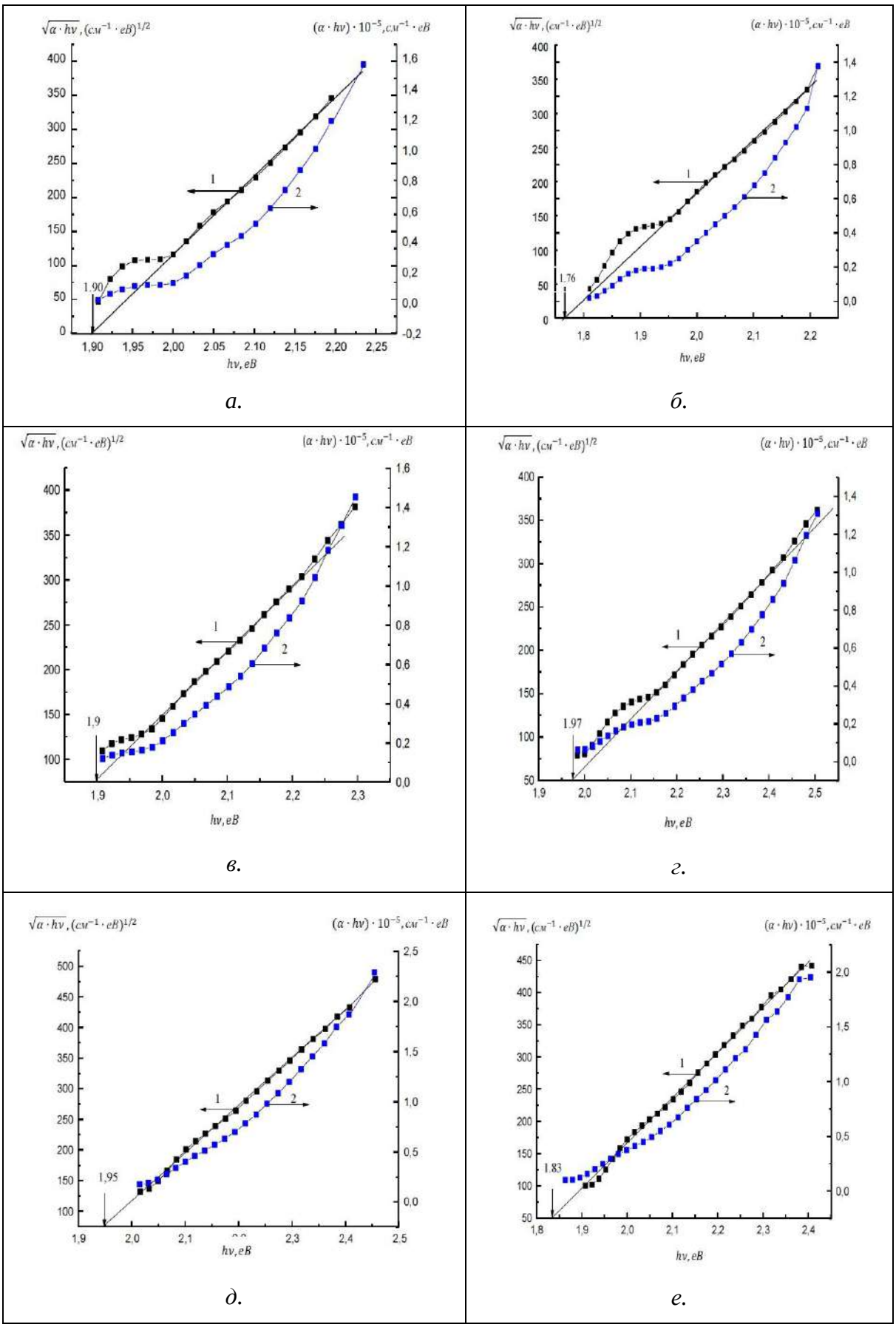



Рис.2. Залежність $\sqrt{\alpha \cdot h\nu} = f(h\nu)$ (1) і $\alpha \cdot h\nu = f(h\nu)$(2), зразка (а- $As_{0,18}Se_{0,82}$; б- $As_{0,43}Se_{0,57}$; в - $As_{0,46}Se_{0,54}$ ; г - $As_{0,47}Se_{0,53}$; д - $As_{0,50}Se_{0,50}$; е - $As_{0,64}Se_{0,36}$ ).

$$(n^2-1)^{-1} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{E^2}{E_d \cdot E_0}, \qquad (4)$$

де $E_0$- енергія власних коливань електронного осцилятора, $E_d = F/E_0$- дисперсійна енергія ($F$-сила електронного осцилятора), $E$ – енергія, що відповідає тій частоті, на якій вимірюється показник заломлення.

Значення енергії Тауца $E_\tau$, усередненої енергії власних коливань електронного осцилятора $E_0$, дисперсперсійної енергії $E_d$ приведено у табл.1.

*Таблиця 1*

| Матеріал | n, (λ=1,0 мкм) | $E_\tau$, еВ | $E_d$, еВ | $E_0$, еВ |
|---|---|---|---|---|
| $As_{0,18}Se_{0,82}$ | 2,66 | 1,90 | 16,06 | 3,15 |
| $As_{0,43}Se_{0,57}$ | 3,04 | 1,76 | 27,43 | 3,75 |
| $As_{0,46}Se_{0,54}$ | 2,96 | 1,90 | 23,26 | 3,39 |
| $As_{0,47}Se_{0,53}$ | 2,61 | 1,97 | 16,42 | 3,29 |
| $As_{0,50}Se_{0,50}$ | 2,80 | 1,95 | 19,51 | 3,29 |
| $As_{0,64}Se_{0,36}$ | 2,87 | 1,83 | 18,89 | 3,10 |

Як видно з табл. 1, при збільшенні концентрації миш'яку вздовж розрізу $As_xSe_{1-x}$ значення енергії Тауца зменшується ($E_\tau$ = 1,90 еВ для $x$ = 0,18 і $E_\tau$ = 1,76 еВ для $x$ = 0,43), а в області концентрацій $x$ = 0,40 та $x$ = 0,50 спостерігаються особливості, які зв'язані з наявністю стехіометричних сполук $As_2Se_3$ та $As_4Se_4$.

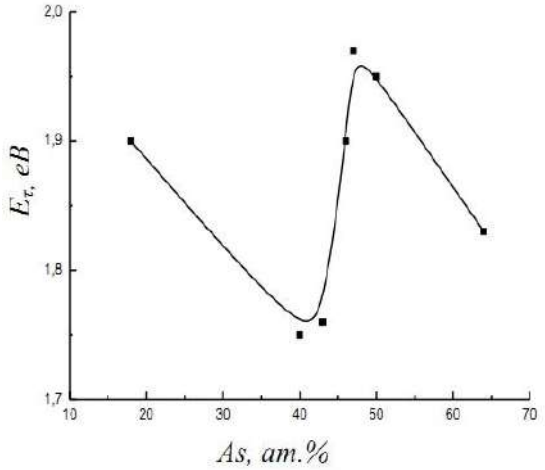



Рис.3. Концентраційна залежність енергії Тауца плівок розрізу $As_xSe_{1-x}$.

Графічне зображення $(n^2\text{-}1)^{-1}$ від $E^2$ дає пряму лінію, тангенс нахилу якої відповідає значенню $1/(E_0E_d)$, а точка перетину з віссю ординат - $E_0/E_d$ (рис.5).

Одержані результати дисперсійної залежності використовано для оцінки ступеня іонності зв'язків досліджуваних плівок згідно формули Туббса [11], значення яких приведені в табл.2 :

$$f_i^T = \sqrt{\frac{E_0}{E_d}} \qquad (5)$$

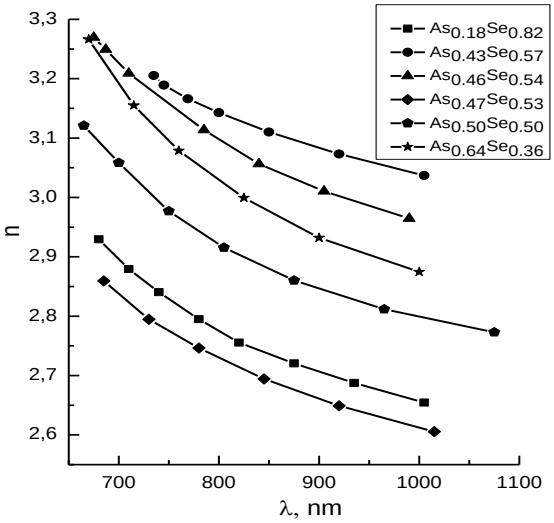



Рис.4. Дисперсія показника заломлення аморфних плівок розрізу $As_xSe_{1-x}$.

Цікавим є виявлення кореляції між змінами n та енергії Тауца $E_\tau$, плівок $As_xSe_{1-x}$. У роботах Уемпла на основі рефрактометричних вимірювань було уточнено взаємозв'язок між показни-ком заломлення і шириною забороненої зони

іонних та ковалентних кристалів, а також аморфних напівпровідників. Замість відомого рівняння Мосса [12]:

$$n^4 \cdot E_g = \text{const} \qquad (6)$$

було запропоновано співвідношення Уемпла [7]:

$$(n^2 - 1) \cdot E_t = \frac{2}{3}\beta N_c Z_a N_e, \qquad (7)$$

де $n$ – показник заломлення в довгохвильовій області спектру, $E_\tau \approx E_t$ – енергія Тауца, приблизно рівна енергетичному порогу поглинання, $N_c$ – координаційне число катіона, $Z_a$ – формально хімічна валентність аніона, $N_e$ – загальна кількість валентних електронів, $\beta$ – константа, рівна (0,37±0,04) еВ для ковалентних матеріалів і (0,26±0,04) *eB* для іонних матеріалів. Значення $n^4 \cdot E_\tau$ та ($n^2$-1) $E_\tau$ приведені в табл. 2.

*Таблиця 2*

| Матеріал | $n^4E_\tau$,*eB* | $(n^2 1)E_\tau$ *eB* | $\eta_2$ | $f_i^{OP}$, % | $f_i^T$,% |
|---|---|---|---|---|---|
| $As_{0,18}Se_{0,82}$ | 94,69 | 11,51 | 1,30 | 38,8 | 44,3 |
| $As_{0,43}Se_{0,57}$ | 150,17 | 14,50 | 1,24 | 18,8 | 37,0 |
| $As_{0,46}Se_{0,54}$ | 146,45 | 14,78 | 1,25 | 21,0 | 38,2 |
| $As_{0,47}Se_{0,53}$ | 91,67 | 11,47 | 1,30 | 38,8 | 44,8 |
| $As_{0,50}Se_{0,50}$ | 119,86 | 13,34 | 1,27 | 29,1 | 41,1 |
| $As_{0,64}Se_{0,36}$ | 124,92 | 13,29 | 1,28 | 29,8 | 40,5 |

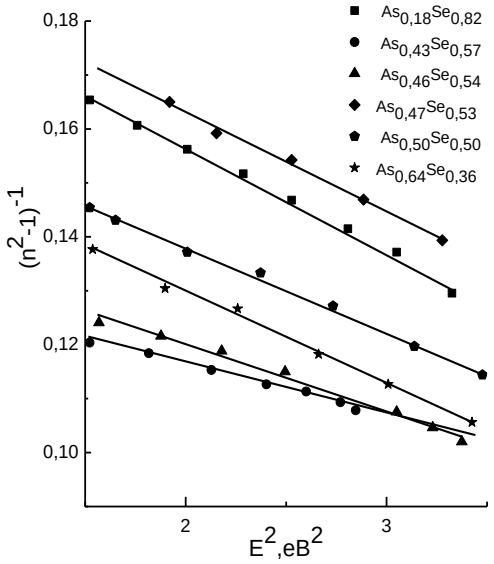



Рис.5. Залежність $(n^2\text{-}1)^{-1}$ від $E^2$ для плівок розрізу $As_xSe_{1-x}$.

Використовуючи в одноосциляторному наближенні оптико-рефрактометричне співвідношення (ОРС), яке зв'язує $E_\tau$, показник заломлення $n$ і енергію плазмових коливань електронів $E_{pv}$ [8]:

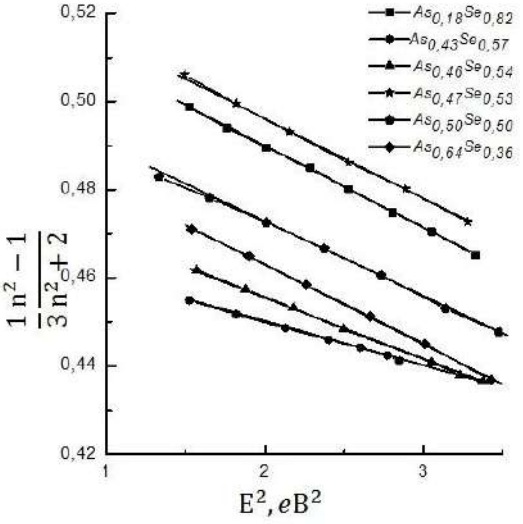



Рис.6. Залежність $\frac{1}{3}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ від $E^2$ для плівок розрізу $As_xSe_{1-x}$.

$$3\eta_2^2 \frac{n^2(h\nu)-1}{n^2(h\nu)+2} = \frac{4E_{pv}}{\left(E_{pv}+E_\tau\right)^2 - \left(\frac{2h\nu}{\eta_2}\right)^2} \qquad (8)$$

можна визначити квазіконстанту $\eta_2$, яка також характеризує ступінь іонності зв'язків. За експериментально одержаними залежностями n(hv) та значеннями $E_\tau$ досліджуваних матеріалів розрізу $As_xSe_{1-x}$ із

залежності $\frac{1}{3}\frac{n^2-1}{n^2+2} = f[(h\nu)^2]$ (рис.6) знайдено значення $\eta_2$ (див.табл.2).

За розрахованими значенням $\eta_2$ обчислено ступінь іонності зв'язків в ОР-шкалі за формулою [8]:

$$f_i^{OP} = \frac{\eta_2 - 1.18}{0.317} \qquad (9)$$

Значення $f_i^{OP}$ приведені в табл. 2. Аналіз таблиці показує, що ступінь іонності зв'язків, яка розрахована за формулою Туббса, корелює із ступенем іонності зв'язків, розрахованим в ОР-шкалі.

На рис.7. приведено концентра-ційну залежність показника заломлення досліджуваних матеріалів на довжині хвилі $\lambda$=1 мкм.

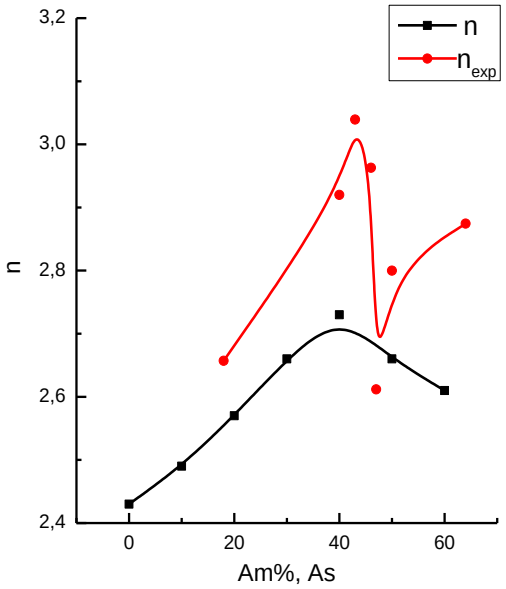



Рис.7. Залежність показника заломлення від концентрації As тонкошарових структур розрізу $As_xSe_{1-x}$ ($\lambda$=1.0 мкм – експериментальні значення) та $n_\infty$ – літературні дані [13].

Аналогічно, як і на концентраційних залежностях енергії Тауца $E_\tau$, в області стехіометричних складів $As_2Se_3$ та $As_4Se_4$ спостерігаються особливості, що підтверджують співвідношення (6)[13].

**Висновки**

При дослідженні краю власного поглинання встановлено, що для досліджуваних матеріалів виконується співвідношення Тауца, по якому було розраховано значення енергії $E_\tau$ та константу с, що відображає ступінь зростання поглинання з енергією. Одержано, що нахил кривих Тауца для досліджуваних матеріалів зменшується із збільшенням концентрації миш'яку (0,18< $x$ <0,47), а в області концентрацій $x$ =0,40 та $x$ =0,50 спостерігаються особливості, як і на концентраційних залежностях $E_\tau$ , що зв'язано із зміною локальної структури матеріалів.

Енергетичний діапазон, у якому виконується закон Тауца, зростає із збільшенням концентрації миш'яку (від 0,20 для $As_{0,18}Se_{0,82}$ до 0,40 еВ для $As_{0,64}Se_{0,36}$).

Експериментальні результати дисперсії показника заломлення досліджуваних матеріалів описано за одноосциляторними моделями Уемпла та Борця і визначено параметри цих моделей.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kolobov A. V.,Fons P.,Tominada J. Why Phase Change Media are Fast and Stable: A New Approach to an Old Problem // Jpn.J. Appl. Phys.- 2005.- Vol. 44, №5. – P. 3345 - 3349.
2. Arsenic triselende 3d modeling. http://www.snipview.com/q/Arsenic_triselenide, 05.07.2008.
3. Shpotko D., Kremers S., Woda M. Resonant bonding in crystalline phase change materials. // Nature Materials. – 2008. – Vol. 7. – P. 653.
4. Риган М.Ю., Штець П.П., Рубіш В.В. Особливості одержання та структура халькогенідних склоподібних матеріалів для оптичного запису інформації // Реєстрація, зберігання і

оброб. даних. – 2007. – №3. – С. 145-156.
5. Мікла В.В., Сливка В.Ю., Михалько І.П., Надь Ю.Ю. Край оптичного поглинання некристалічних напівпровідників $As_xSe_{1-x}$ при $x$=0÷0,15 // Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика - 1999. - №4. – С. 43-49.
6. Росола І.Й., Левко І.В. Дисперсійні властивості стекол $As_XSe_{1-X}$ // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2013. - № 33. – С. 7-14.
7. S.H. Wemple. Refractive – index behaviour of amorphour semiconductors and glasses // *Phys.Rev. B.* -1973. –V7, №8. –P.3767-3777.
8. Борец А.Н. Соответствие между шириной псевдощели и показателем переломления неметаллических веществ // *УФЖ. -1980.–Т.25, №4. - С.680-681.*
9. Техническое описание и инструкция по эксплуатации спектрофотометра СФ-46. - Л.: ЛОМО, 1989. – 31 с.
10. Семак Д.Г., Різак В.М., Різак І.М. Фото-термоструктурні перетворення халькогенідів: Монографія. - Ужгород: Закарпаття, 1999. - 392 с.
11. M.R.Tubbs. A spectroscopic interpretation of crystalline ionicity // *Phys.Stat.Sol., B.* -1970. –V41, №1. – P.K61-K64.
12. Мосс Т. Оптические свойства полупроводников. – Москва: Из-во иностр. литерат., 1961.- 304 с.
13. Pepescu M. A. Non - Crystalline Chalcogenides // Solid-State and Technology Library.-2000.-V.8.-377 p.

Стаття надійшла до редакції 22.05.2016 р.

А.М. Халус, И.Й. Росола, В.М. Ризак
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54
e-mail: alina.halus@gmail.com

# ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ И ДИСПЕРСИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СЛОЕВ $As_xSe_{1-x}$

Исследовано край оптического поглощения тонкослойных структур $As_xSe_{1-x}$ при $0,18 < x < 0,67$. Установлено, что край собственного поглощения для исследуемых материалов хорошо согласуется с известным законом Тауца. Выявлено, что наклон кривых Тауца для исследуемых материалов уменьшается с увеличением концентрации мышьяка, а в интервале концентраций $x$ = 0,40 и $x$ = 0,50 наблюдаются особенности, как и на концентрационных зависимостях энергии Тауца, что связано с изменением локальной структуры материалов.
**Ключевые слова:** энергия Тауца, показатель преломления, оптическое поглощения, степень ионности.

PACS 81.65.-q , 73.43.Cd

A.M. Khalus, I.J. Rosola, V. M. Rizak
Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, st. Voloshin, 54
e-mail: alina.halus@gmail.com

# BANDGAP AND DISPERSION OF THE REFRACTIVE INDEX GROUPS $As_xSe_{1-x}$

**Purpose:** The relevance is that the study of amorphous semiconductors today is one of the most active parts of condensed matter. No doubt that effective incentive for basic research is perspective of non-crystalline materials technology.
**Methods:** Edge optical absorption and dispersion of the refractive index was investigated using a spectrophotometer SF-46, changing the wavelength range from 450 to 1100 nm, 5 nm increments. The method evaporation of small particles of substances that fall continuous and uniformly to the surface of hot evaporator. If simultaneously evaporating large number of small particles, each of which is in various stages of evaporation, then the uniform distribution of points in time to fall on the evaporator provided average chemical composition of steam that corresponds to the composition of the starting material.
**Results:** In the investigation of absorption edge is established that the studied material Tautsa the relation in which calculated values of energy and constant Eτ s, reflecting the degree of increase in the absorption of energy. Experimental results dispersion of the refractive index of the studied materials described by single oscillators Wemple and Borez also parameters of these models.
**Conclusion:** Investigated optical absorption edge thin-layer structures $As_xSe_{1-x}$ at $0{,}18<x<0{,}67$. Established, that the absorption edge of the investigated material is consistent with the known law Tautsa. Found that Tautsa slope of curves for the investigated materials decreases with increasing concentrations of arsenic, and in the concentration range $x=0{,}40$ and $x=0{,}50$ observed features, as on the concentration dependencies $E\tau$, that is related a change in the structure of local materials.
**Keywords:** energy Tautsa, refractive index, optical absorption, the degree of ionicity.
PACS Number: 81.65.-q , 73.43.Cd

## REFERENCES

1. Kolobov A. V.,Fons P.,Tominada J. Why Phase Change Media are Fast and Stable: A New Approach to an Old Problem // Jpn.J. Appl. Phys.- 2005.- Vol. 44, №5. – P. 3345 - 3349.
2. Arsenic triselende 3d modeling. http://www.snipview.com/q/Arsenic_triselenide 05.07.2008
3. Mikla B.B., Slivka V.Y., Myhalko I.P., Nagy Y.Y.(1999) Edge optical absorption of amorphous semiconductors $As_xSe_{1-x}$ at $x=0\div0.15$ [Kray optuchnoho pohlunanna necrystalichnyh napivprovidnukiv $As_xSe_{1-x}$ pru $x=0\div0.15$] Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], No 4, pp. 43-49.
4. Shpotko D., Kremers S., Woda M. Resonant bonding in crystalline phase change materials. // Nature Materials. – 2008. – Vol. 7. – P. 653.
5. Ryhan M.Y., Sheets P.P., Rubish V.V.(2007) Features reception and structure of chalcogenide glass-like materials for optical information recording [Osobluvosti oderzanna ta structura halcohenidnux sclopodibnyh materialiv dla optuchnoho zapusy informatcii] Storage and Processing data.[ Reestracia, zberihanna i obrobka danyh], No 3, pp. 145-156.
6. Rosola I.J.,Levko I. V. (2013) The dispersion properties of glasses $As_xSe_{1-x}$ [ Duspersijny vlastuvosty stecol $As_xSe_{1-x}$ ]. Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], No 33, pp. 7-14.

7. S.H. Wemple. Refractive – index behaviour of amorphour semiconductors and glasses // *Phys.Rev. B.* -1973. –V7, №8. –P.3767-3777.
8. Borec A. N. (1980) The correspondence between the width of the pseudogap and a broken index of non-metallic substances [ Sootvetstvie mezdy syrunoj psevdoshely u pocazatelem perelomlenya nemetalichnyh vechestv] YFZ[YFZ], No 4, pp. 680-681.
9. Technical description and user manual spektrofotometri SF-46 (1989) [Technichescoe opisanie u instrucsia po ecspluatacii spectofotometra SF-46] L.: LOMO [L.: LOMO] pp. 31.
10. Semak D.G., Rizak V.M., Rizak I.M.(1999) Photo chalcogenides thermal structural transformation. [Photo termostrukturni peretvorennya halkogenidiv] Monograph. - Uzhgorod, Transcarpathia, pp. 392 p.
11. M.R.Tubbs. A spectroscopic interpretation of crystalline ionicity // *Phys.Stat.Sol., B.* -1970. –V41, №1. – P.K61-K64.
12. Moss T. (1961) Optical properties of semiconductors [Optycheskye svoijstva polyprovidnikov] Moscow: Publishing of foreign literature. [Usdatelstvo inostrannoj literatyry] pp. 304.
13. Pepescu M. A. Non-Crystalline Chalcogenides // Solid-State and Technology Library.-2000.-V.8.-377 p.

© Ужгородський національний університет

УДК 539.213;535.21
PACS 44.10.+i, 33.15.Bh, 78.30.-J.
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.66-72

В. Міца[1], О. Фегер[2], С. Петрецький[1], Р. Голомб[1], В. Ткач[2]
[1]Ужгородський національний університет, Україна, вул. Волошина 54, 88000, Ужгород.
e-mail: v.mitsa@gmail.com, f-physics@uzhnu.edu.ua
[2]Університет Павла Йозефа Шафарика в Кошіце, Словаччина, парк Ангелінум 9, Кошіце.

# НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ І БОЗОННИЙ ПІК В СКЛОПОДІБНОМУ c-$As_2S_3$

При охолодженні і нагрівання в області кріогенних температур залежність теплопровідності в склоподібному c-$As_2S_3$ від температури демонструє гістерезис.

**Ключові слова:** халькогенідні стекла, Раман спектроскопія, теплопровідність стекол, гістерезис теплопровідності.

## Вступ

За останні десятиліття в фізиці склоподібного стану основним і найбільш дискусійним є питання природи низькотемпературної теплопровідності і надлишкових низькочастотних (НЧ) коливань з енергіями меншими за 10 меВ [1-5]. На температурній кривій теплопровідності k(T) стекол нижче 1К типовою є залежність близька до $T^2$ , вище 1К в околі 10 К виявлено температурно-незалежне плато і далі , вище плато, спостерігається монотонний ріст теплопровідності [1-10]. Дослідження k(T) для склоподібного $As_2S_3$ були спочатку проведені в околі плато [2] , а в температурному інтервалі понад плато представлені в [3,5]. Метою даного дослідження, було виявлення зміни теплопровідності $As_2S_3$ в одному циклі нагрівання та охолодження в температурному інтервалі як в околі плато, так і понад плато у взаємозв'язку з положенням бозонного піку (БП) і локалізацією низькочастотних (НЧ) коливань розгалужених, кільцевих і замкнутих кластерів $As_nSm$.

## Матеріали та методика експерименту

Синтез склоподібних матеріалів системи As-S здійснювався з додатково очищених елементарних компонент чистоти "ОСЧ" В-5 в кварцевих ампулах. Вихідні компоненти зважувались з точністю до $10^{-7}$ кг і насипались у відпалені кварцеві ампули, які попередньо оброблялись концентрованою азотною кислотою і промивались дистильованою водою. Наповнені шихтою ампули за допомогою газокисневого пальника прогрівалась до температури 400-450 К для усунення парів води і запаювались під вакуумом порядку $10^{-4}$ торр.

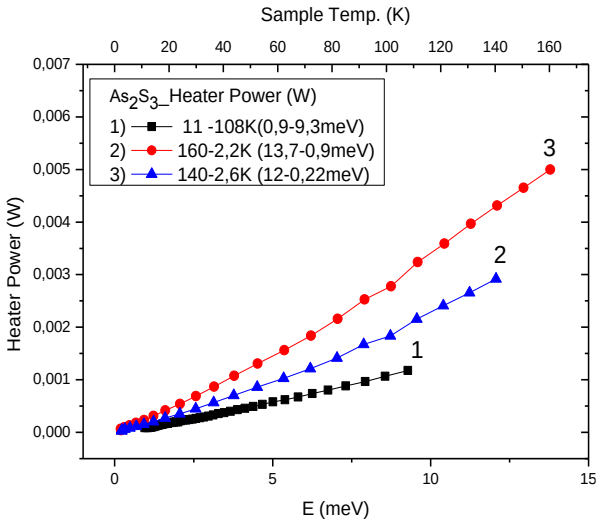



Рис. 1. Зміна потужності нагрівника в процесі охолодження та нагрівання (пояснення у вставці).

Далі проводився повільне нагріванням в трубчастій електричній печі до температури 600 °С, витримкою при цій температурі та загартовуванням на повітрі до кімнатної температури зі швидкістю 1 град/с. Всі зразки відпалювались з метою

вилучення залишкових напруг, які виникають в них при загартуванні. В першому циклі дослідження k(T) від 100 К до температури 2 К проводились при охолодженні зразка. Другий цикл вимірювань, включав в себе як охолодження від 100 К до температури 2 К, так і нагрівання в зворотному напрямку. Зміна потужності нагрівника в процесі охолодження відповідно до умов вимірів на комплексі представлена на рис.1 (криві 2,3), а процес нагрівання відображає крива 1 на рис. 1. Часова залежність різниці температур на гарячому і холодному кінцях зразка ілюструє рис.2. Запис НЧ Раман спектрів при кімнатній температурі було здійснено на експериментальній установці ДФС-24, а дані вимірювань при Т=10 К були взяті з [7]. Методика розрахунку коливань кластерів описана в [4,].

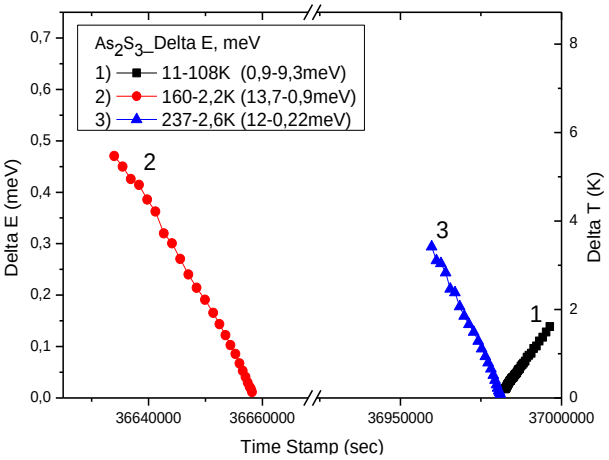



Рис.2. Часова залежність різниці температур на холодному і гарячому кінцях зразка в процесі проведення вимірів
(пояснення у вставці).

**Результати та їх обговорення**

При охолодженні зразка в обох незалежних циклах вимірювань в межах похибки, співпали як абсолютні значення k так і форма експериментальних кривих (рис.3,криві1,2). В межах від 3,6К до 10,7К (0,31-0,92 меВ, рис.3) підтверджено виявлене раніше в с-$As_2S_3$ [3,5] «плато», тангенс нахилу k(T) якого рівний нулю (tgα=0). Відрізки k(T), що знаходиться вище плато, в межах температур від 10.7К до 111К для обох залежностей k(T) з різних циклів вимірювань (рис.3,криві 1,2), мають лінійну залежність з нахилом tgα=0.0003.

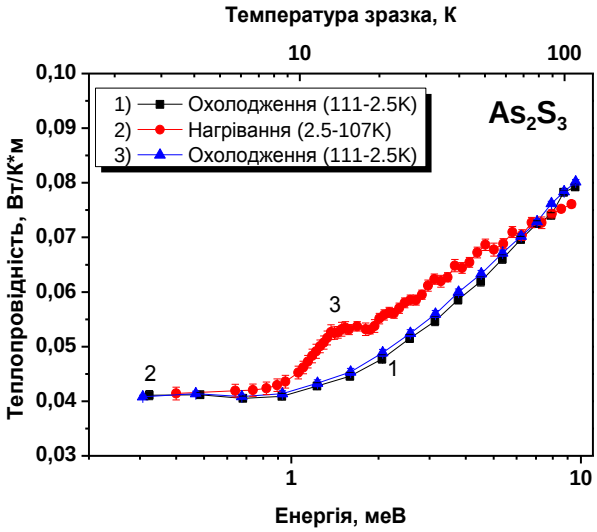



Рис.3. Залежності k(T) при охолодженні та нагріванні с-$As_2S_3$ в одному циклі вимірювань (криві 1,3) та охолодженні (крива 2).

Подібна температурна залежність k(T) вище плато була виявлена [8] для с-$GeS_2$. В одному циклі вимірювань низькотемпературної теплопровідності с-$As_2S_3$, після охолодження, в процесі нагрівання в області від 1 до 10 меВ ,було зафіксовано відмінності ходу k(T) (рис.3, крива 3) від лінійної залежності k(T) при охолодженні (рис.3,криві1,2) і виявлено явище гістерезису. Відомо, що в експериментах по дослідженню густини коливальних станів (ГКС) $g(\omega)$ склоподібного і кристалічного $As_2S_3$ за допомогою непружнього розсіювання нейтронів, в цій області для с-$As_2S_3$ спостерігається надлишок $g(\omega)/\omega^2$ з максимумом при 2,65 меВ, де теорія Дебая передбачає сталу величину [1].

На різницевих спектрах Δk(T), взятих як різниця між k(T) при нагріванні і охолодженні с-$As_2S_3$ в одному циклі вимірювань, виявлено (рис.4), що положення максимуму Δk(T) добре узгоджується з положенням максимуму $g(\omega)/\omega^2$ , виявленого [6] в с-$As_2S_3$ при нейтронографічних дослідженнях. Однак, крім складних у експеримен-тальному відношенні нейтронографічних дослід-жень, положення максимуму $g(\omega)/\omega^2$

можна оцінити із вивчення низькочастотних (НЧ) Раман спектрів [7].

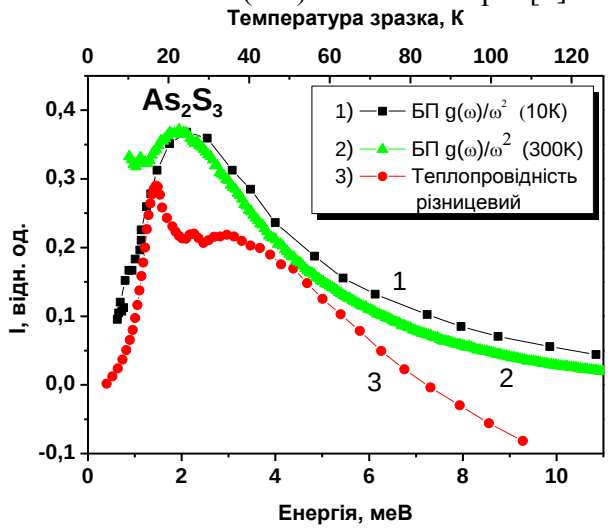



Рис.4. Різницева залежність k(T) при нагріванні і охолодженні c-$As_2S_3$ в одному циклі вимірювань (крива 3) та положення густини станів бозонного піку при 300 К (крива 2) та 10 К (крива 1) із досліджень НЧ Раман спектрів [7].

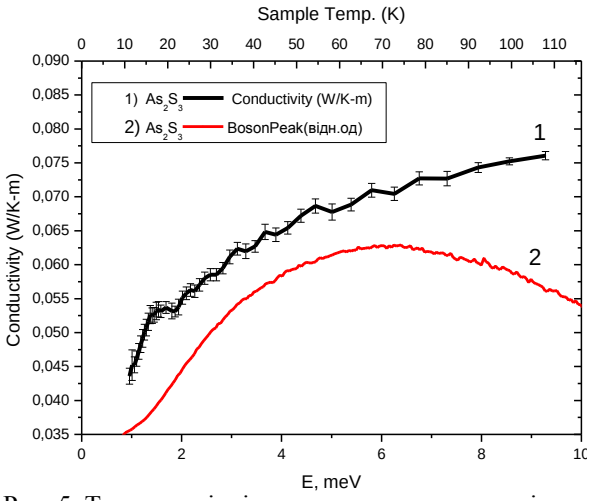



Рис. 5. Теплопровідність вище плато при нагріванні c-$As_2S_3$ (крива 1) та густина низькочастотних станів $g(\omega)$ (крива 2), розрахована із НЧ Раман спектру

Згідно з теоретичними розрахунками спостережувана $I_{експ}$ в експерименті інтенсивність в НЧ області спектру визначається співвідношенням [7]:

$$I_{експ}(\Delta\nu) = \frac{C(\Delta\nu)g(\Delta\nu)[n(\Delta\nu)+1]}{\Delta\nu}$$

де $C(\Delta\nu)$ – коефіцієнт фотон-фононного зв'язку; $g(\Delta\nu)$ – ГКС;

$$n(\Delta\nu) = \frac{1}{\exp^{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}-1}$$ – Бозе фактор.

Враховуючи це, приведений спектр:

$$I_{прив}(\Delta\nu) = \frac{I_{експ}(\Delta\nu)}{\Delta\nu[n(\Delta\nu)+1]} = \frac{C(\Delta\nu)g(\Delta\nu)}{(\Delta\nu)^2} \quad (4.2)$$

Беручи до уваги дані нейтронографічних досліджень [], можна вважати, що в області від 1 до 10 меВ (1меВ=8 $см^{-1}$) $C(\Delta\nu)\approx\Delta\nu$ . Тоді :

$$g(\Delta\nu) = \frac{I_{прив}(\Delta\nu)(\Delta\nu)^2}{C(\Delta\nu)} \approx I_{прив}(\Delta\nu)\Delta\nu = \frac{I_{експ}(\Delta\nu)}{[n(\Delta\nu)+1]}$$

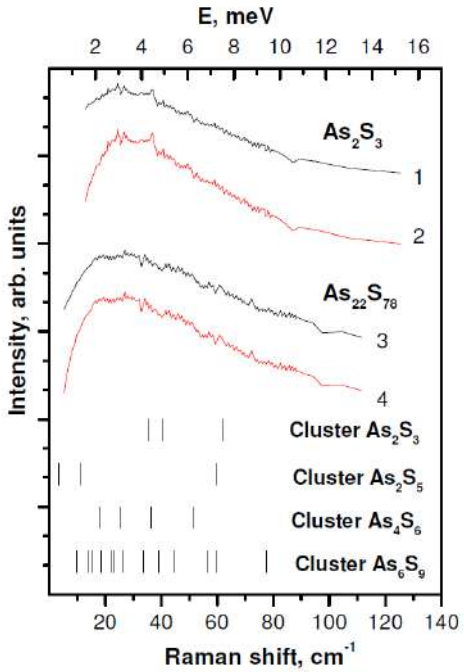



Рис.6. Спостережувані $I_{експ.}$ (криві 1,3) та приведені $I_{прив.}$ ( криві 2,4) НЧ Раман спектри c-$As_2S_3$,$As_{22}S_{78}$ і розраховані НЧ коливання розгалужених кластерів $As_nS_m$

На рис.5 приведені дані залежності k(T) вище плато при нагріванні c-$As_2S_3$ та результати розрахунку $g(\omega)$ із НЧ спектру по приведеним вище співвідношенням. Результати розрахунків $g(\omega)/\omega^2$ взяті із досліджень НЧ Раман спектрів c-$As_2S_3$ при T=10 К [7] та НЧ спектрів знятих нами при кімнатній температурі (рис.6) приведені на рис.4 (криві 1 і 2 відповідно). Положення максимуму $g(\omega)/\omega^2$ при 2,19 меВ (рис.4 крива 1) задовільно узгоджується з положенням максимуму $g(\omega)/\omega^2$, виявленого нейтронографічним методом. [6] Положення «центру ваги» і форма асиметричної складної смуги $\Delta k(T)$ і кривої $g(\omega)/\omega^2$ в області 1-5 меВ добре узгоджуються (Рис.4).

Одним із модельних підходів , що пояснює природу низькочастотних надлишкових станів, є модель локалізованих низько-

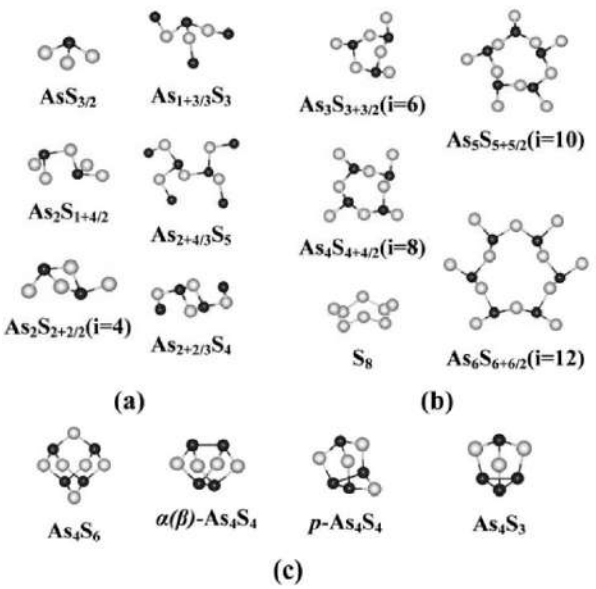



Рис.7. Молекулярні, ланцюгові, кільцеві і замкнуті кластери $As_nS_m$

частотних (НЧ) коливних мод, які можуть виникати в некристалічних матеріалах внаслідок розупорядкування [4]. Слід відмітити, що такого типу НЧ коливання відсутні для простих пірамідальних молекулярних структурних одиниць (с.о.) типу $AsS_3$ (рис.5) за допомогою яких раніше описували ближній порядок в с-$As_2S_3$ в молекулярному наближенні будови скла [12]. Перехід до концепції середнього порядку в стеклах і кластерного опису будови стекол [12] дозволив розрахувати НЧ коливання в модельних ланцюгових кластерах $As_nS_m$ [13]. Також відомо, що в кристалічному к-$As_2S_3$ 12-членні кільця на основі пірамід $AsS_{3/2}$ формують двохмірну (2D) шарувато-ланцюгову структуру кристалу [12]. Імовірнісний розрахунок формування кластерів в матриці структури с-$As_2S_3$ показав, що спільним структурним мотивом с- і к- $As_2S_3$ можуть бути 12-членні кільця (i=12, рис.7). Однак з рис.8 легко бачити, що такі коливання займають в Раман спектрі с- $As_2S_3$ по відношенню до кристалічного аналогу обмежену область частот і наявність широких «вікон» вказує на можливий вклад в незаповнені області (вікна) коливань від інших типів кластерів (рис.7), що можуть виникати в матриці структури внаслідок деполімеризації багаточленних кілець.

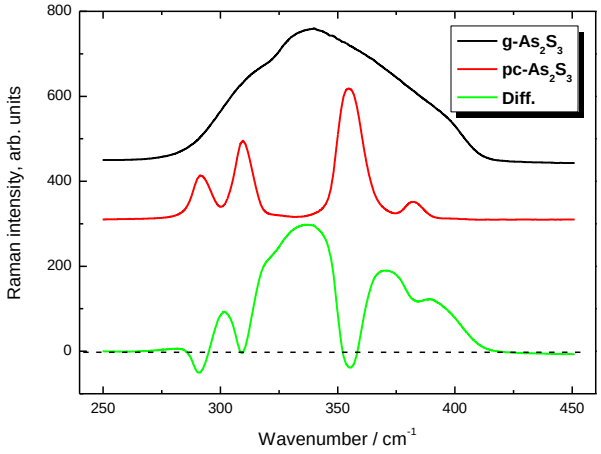



Рис. 8. Раман спектр склоподібного (с), полікристалічного (пк.) $As_2S_3$ та їх різницевий спектр

Розрахунок частот валентних коливань зв'язків As-S в кластерах $As_nS_m$ різного типу (рис.6) приведений в [13] показав, що вони можуть заповнювати весь простір від 290 до 420 $см^{-1}$. Тому далі зосередимось на аналізі розрахунків НЧ коливань кластерів $As_nS_m$. Найнижчі коливні моди 6-, 8-, 10- та 12- членних кілець (рис.7) розміщені відповідно при 33, 18, 11, and 9 $см^{-1}$ . При переході від ланцюгових $As_2S_{1+4/2}$ до розгалужених кластерів $As_{2+4/3}S_5$ спостерігається зсув НЧ коливань від 31 $cm^{-1}$ до 13 $cm^{-1}$ відповідно. Рис.6 та рис. 9 ілюструють можливий вклад торсійних коливань НЧ розгалужених $As_nS_m$ кластерів (див. рис.7), їх вклад в густину станів і надлишкові коливання . Важливо підкреслити, що з ростом числа атомів в розгалужених кластерах $(As_2S_3)_n$, n=1-3, їх енергія, виражена через атомні одиниці, зменшується від -41.5 (кл.-$As_2S_3$) до -124.6 Хартрі (кл. $As_6S_9$). Пониження енергії утворення кластерів більших розмірів вказує на збільшення імовірності їх формування в матриці структури скла. Отримані результуючі частоти коливань атомів у кластерах представлених на рис. 7 модельовались кривими Лоренца (рис.9). Напівширина кривих Лоренца складала 10 $см^{-1}$. Симульовані низькочастотні коливання кластерів $As_nS_m$ (див. рис.6) і їх вклад в $g(\omega)/\omega^2$ густину станів $g(\omega)$ і k(T) понад плато, (рис.9) можуть вносити

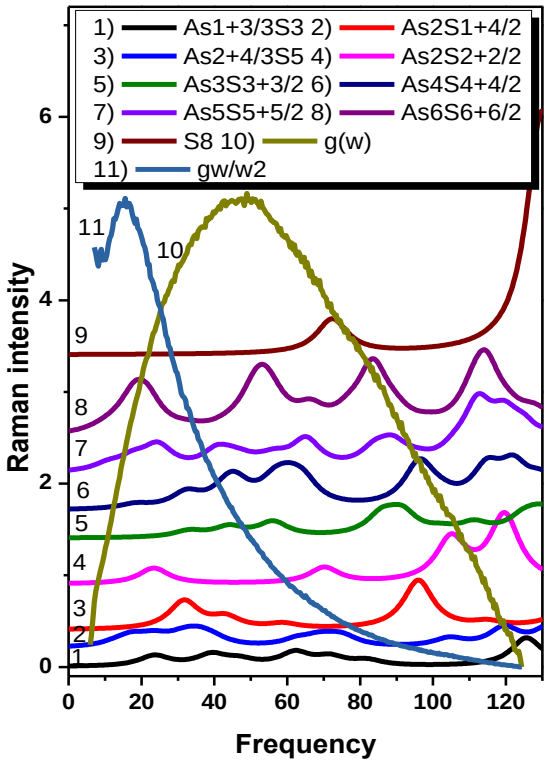



Рис.9. Частотні коливання кластерів $As_nS_m$.

торсійні коливання великих кільцевих і розгалужених кластерів, починаючи з 1 меВ (рис.9)

**Висновки**

В області кріогенних температур в с-$As_2S_3$ при нагріванні і охолодженні вперше виявлено гістерезис температурної залежності теплопровідності k(T).

В с-$As_2S_3$ на залежності k(T) в межах від 3,6 К до 10,7 К (0,31-0,92 меВ,) підтверджено наявність «плато», (tgα=0).

Залежності k(T) з різних циклів охолодження в температурному інтервалі від 10.7К до 111К , що знаходиться вище плато, в межах точності вимірювань, мають лінійну залежність з нахилом tgα=0.0003.

Вклад в теплопровідність і Бозонний пік можуть вносити торсійні коливання кільцевих і розгалужених кластерів, починаючи з енергій (частот) 1 меВ (8 $см^{-1}$).

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ


1. Bermann R. Thermal conduction in solids // Clarendon Press, Oxford. - 1976.
2. Keller R. C., Pohl R. Thermal Conductivity and Specific Heat of Non-crystalline Solids // Phys. Rev. B-4. - 1971. - PP. 2029-2041
3. Stephens R. B. Low-temperature specific heat and thermal conductivity of non-crystalline dielectric solids //Phys. Rev. B 8. - 1973. - PP. 2896-2903
4. Holomb R., Mitsa V. Boson peak of $As_xS_{1-x}$ glasses and theoretical calculations of low frequencies clusters vibrations // Solid State Commun. - Vol. 129. - 2004. - PP. 655-659.
5. Leadbetter A.J., Jeapes A.P., Waterfield C.G., Maynard R.,. Conduction thermique des verres aux basses temperatures // Journal de Physique.- Vol. 38 (1), -1977. - PP. 95-99.
6. Malinovsky V.K., Novikov V.N., Parshin P.P., Sokolov A.P., Zemlyanov M.G. Universal form of the low-energy (2-10 meV) vibrational spectrum of glasses // Europhysics Letters.- Vol. 11. -1990. - PP. 43-47.
7. Sokolov A.P, Kisliuk A., Quitmann D., Duval E. Evaluation of density of vibrational states of glasses from low-frequency Raman spectra // Phis.Rev.-48. - 1993. - PP. 7692-8002.
8. Nakayama T., Orbach R.L.. On the increase of thermal conductivity in glasses above the plateau region // Physica B. – V 263-264. - 1999. - PP.261-263.
9. Jagannathan A., Orbach R., and Entin-Wohlman O.. Thermal conductivity of amorphous materials above the plateau. // Phys. Rev. B. - V39. - 1989. – PP 13465 – 1377
10. Feher A., Yurkin I.M., Deich L.I., Orendach M., Turyanitsa I.D. The comparative analysis of some low-frequency vibrational state density models of the amorphous materials — applied to the As2S3 glass // Physica B. - Vol. 194 – 196, - 1994. - PP. 395 - 396.
11. Vateva E., Terziyska B., Arsova D.. Low-temperature specific heat and thermal conductivity of ternary chalcogenide glasses// Journal of Optoelectronics and end Advanced materials. - V9, - 2007. - PP. 1965 – 1973.

12. Mitsa V., Holomb R., Veres M., Koós M.. Raman szórás nanoszerkezetű kalkogenid üvegekben // Hungarian Academy of Sciences. Budapest: Intermix Kiadó, - 2009. - 104 p.
13. Holomb R. M., Mitsa V. M.. Simulation of raman spectra of $As_xS_{100-x}$ glasses by the results of ab initio calculations of AsnSm clusters vibrations // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. - V6, - 2004. - PP. 1177 – 1184.

Стаття надійшла до редакції 26.05.2016 р.

В. Мица[1] , О. Фегер[2], С. Петрецкий[1], Р. Голомб[1], В. Ткач[2]
[1]Ужгородский национальный университет, Украина, ул. Волошина 54, 88000, Ужгород.
e-mail: v.mitsa@gmail.com, f-physics@uzhnu.edu.ua
[2]Университет Павла Йозефа Шафарика в Кошице, Словакия, парк Ангелинум 9, Кошице.

# НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И БОЗОННЫЙ ПИК В СТЕКЛООБРАЗНОМ c-$As_2S_3$

При охолоденни и нагрев в области криогенных температур зависимость теплопроводности в стекловидном c-As2S 3 от температуры демонстрирует гистерезис.
**Ключевые слова**: халькогенидных стекла, Раман спектроскопия, теплопроводность стекол, гистерезис

PACS 44.10.+i, 33.15.Bh, 78.30.-J.

V.Mitsa[1], A. Feher[2], S.Petretskij[1], R.Holomb[1], V.Tkac[2]
[1]Uzhorod NationalUniversity, Uktraine, 54 Voloshin Str., 88000, Uzhgorod
e-mail: v.mitsa@gmail.com, f-physics@uzhnu.edu.ua
[2]P.J.Safarik University in Kosice, Institute of Physics, Park Angelinum 9

# LOW-TEMPERATURE THERMAL CONDUCTIVITY AND BOSON PEAK IN THE GLASSY g-$As_2S_3$

**Background:** Thermal conductivity and heat capacity with low temperature anomalies, the Boson peak in the in glassy materials are still not clearly understood and are matter of debate.
**Materials and methods:** We studied thermal conductivity in g-As2S3 between 2 and 100 K, depends k(T) for cycles cooling and heating.
**Results:** Thermal conductivity is weakly temperature κ (T) dependent from 2 to 10 K showing a plateau region during both cooling and heating.
The jump of value in κ (T) dependence compare with cooling κ (T) curves was found during heating g-As2S3. The values show that the jump of κ (T) is greater than the accuracy of the measurement producing an appreciable deviation from k values taken during cooling. The appearance of hysteresis of κ (T) during heating was found in range of temperature from 11 to 60 K. Difference curve of κ (T) (heating minus cooling) is complex asymmetric peak in energy range from 1 to 10 meV and reproduces the experimental low-temperature Boson peak (BP) .Intensity of it being proportional to the density of states (g (ω)) by the rule of g (ω) / ω2. Our spectroscopic theoretical and

experimental studies of glass structure in cluster approximation have shown that the nature of excitations in the low frequency region of the spectrum might be originate from rich a variety of vibrational properties clusters vibrations resulting from atomic scale disorder. In order to understand how these low frequency-modes depended on system clusters size we focus of attention in this work on the modes which might have vibrational character and be involved in measured low temperature thermal conductivity anomalies and Boson peak in g- As2S3.

**Conclusion:** In region the cryogenic temperatures in g-$As_2S_3$ when heating and cooling first discovered hysteresis temperature dependence of the thermal conductivity k (T). In g-$As_2S_3$ regardless of k(T) in the range of 3.6K to 10K (0,31-0,92 meV) confirmed the presence of «plateau» ($tg\alpha = 0$).

**Keywords:** chalcogenide glass, Raman spectroscopy, thermal conductivity of glass, Boson peak.

PACS Number: 44.10.+i, 33.15.Bh, 78.30.-J.

## REFERENCES

1. Bermann, R. (1976) "Thermal conduction in solids", Clarendon Press, Oxford.

2. Keller, R. C., Pohl, R. (1971), "Thermal Conductivity and Specific Heat of Non-crystalline Solids", Phys. Rev., B-4, pp. 2029-2041.

3. Stephens, R. B. (1973) "Low-temperature specific heat and thermal conductivity of non-crystalline dielectric solids", Phys. Rev., B-8., pp. 2896-2903.

4. Holomb, R., Mitsa, V. (2004) "Boson peak of AsxS1-x glasses and theoretical calculations of low frequencies clusters vibrations", Solid State Commun., 129, pp. 655-659.

5. Leadbetter, A.J., Jeapes, A.P., Waterfield, C.G.,. Maynard, R., "Conduction thermique des verres aux basses temperatures", Journal de Physique, 38 (1), pp. 95-99.

6. Malinovsky, V.K., Novikov, V.N., Parshin, P.P., Sokolov, A.P., Zemlyanov, M.G. (1990), "Universal form of the low-energy (2-10 meV) vibrational spectrum of glasses", Europhysics Letters, 11, pp. 43-47.

7. Sokolov, A.P., Kisliuk, A., Quitmann, D., Duval, E. (1993), "Evaluation of density of vibrational states of glasses from low-frequency Raman spectra", Phis.Rev., 48, pp. 7692-8002.

8. Nakayama, T., Orbach, R.L. (1999), "On the increase of thermal conductivity in glasses above the plateau region", Physica B, Vol. 263-264, pp. 261-263.

9. Jagannathan, A., Orbach, R., Entin-Wohlman, O. (1989), "Thermal conductivity of amorphous materials above the plateau", Phys. Rev. B, Vol. 39, pp. 13465 –1377

10. Feher, A., Yurkin, I.M., Deich, L.I., Orendach, M., Turyanitsa, I.D. (1994) ,"The comparative analysis of some low-frequency vibrational state density models of the amorphous materials — applied to the As2S3 glass" Physica B, Vol. 194 – 196, pp. 395 - 396.

11. Vateva, E., Terziyska, B., Arsova, D. (2007), "Low-temperature specific heat and thermal conductivity of ternary chalcogenide glasses", Journal of Optoelectronics and end Advanced materials, Vol. 9, pp. 1965 – 1973.

12. Mitsa, V., Holomb, R., Veres, M., Koós, M. (2009), "Raman szórás nanoszerkezetű kalkogenid üvegekben". Hungarian Academy of Sciences., Budapest: Intermix Kiadó, pp. 104.

13. Holomb, R. M., Mitsa, V. M. (2004), "Simulation of raman spectra of AsxS100-x glasses by the results of ab initio calculations of AsnSm clusters vibrations", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol. 6, pp. 1177 – 1184.

© Ужгородський національний університет

УДК 771.5:535.5
PACS 78.66.Qn
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.73-81

Д.А. Степанчиков[1], А.В. Савчук[2], О.Я. Корчемська[2,3]
[1]Житомирський державний університет імені Івана Франка, 10008, Житомир, вул. Велика Бердичівська, 40
[2]Міжнародний центр "Інститут прикладної оптики" НАН України, 04053, Київ, вул. Кудрявська, 10-г
[3]Інститут фізики НАН України, 03028, Київ, пр. Науки, 46
e-mail: elkorch@hotmail.com

# АНІЗОТРОПНА ФОТОСЕЛЕКЦІЯ МОЛЕКУЛ БАКТЕРІОРОДОПСИНУ В ПУРПУРНІЙ МЕМБРАНІ З ГЕКСАГОНАЛЬНОЮ КРИСТАЛІЧНОЮ РЕШІТКОЮ ТРИМЕРІВ

Досліджено зміну оптичної густини та наведення дихроїзму в полімерних плівках з бактеріородопсином (БР) під дією лінійно поляризованого світла. Аналіз одержаних результатів проведено в рамках моделі анізотропної фотоселекції молекул БР в пурпурній мембрані з гексагональною кристалічною решіткою тримерів з урахуванням впорядкованості БР молекул в тримері під кутами 120°. Показано, що встановлюючи спеціально підібрану інтенсивність збуджуючого світла, можна спрямовано створювати БР тримери з однією, двома чи трьома молекулами у найбільш довгоживучому інтермедіаті фотоциклу М412.

**Ключові слова:** органічний наноматеріал, бактеріородопсин, нелінійно-оптичні методи, лінійно поляризоване світло, анізотропія наноструктур.

## Вступ

Бактеріородопсин (БР) – це фоторецептор і фотоактивний протонний насос, виявлений в пурпурних мембранах екстремальних галофільних мікроорганізмів *Halobacterium salinarium* [1], який є подібним до зорового пігменту родопсину. Молекули БР впорядковані в тримери в пурпурній мембрані *Halobacterium salinarium* та формують двовимірну кристалічну структуру з комірками розміром близько 6 нм (рис.1). Така структура сприяє високій стабільності БР до теплового та хімічного впливів. БР відгукується на дію світла в широкому спектральному діапазоні від 700 до 350 нм з світлочутливістю на рівні декількох мВт/см$^2$. Працездатність БР зберігається в інтервалі температур від 80°С до температур рідкого азоту. Оптичні і функціональні властивості БР молекули зберігаються в ізольованих з клітини пурпурних мембранах і частково навіть у сухих плівках.

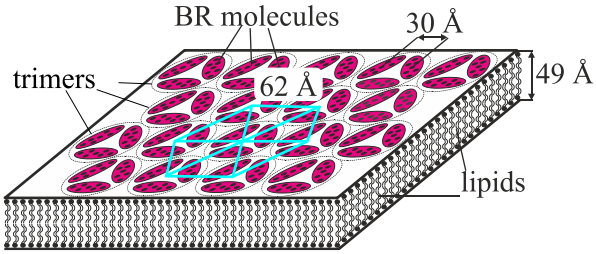



Рис.1. Фрагмент пурпурної мембрани із молекулами БР, об'єднаними у тримери.

Це дозволяє виготовлення зразків з фрагментами пурпурних мембран для оптичної обробки інформації [2, 3].

У вихідному стані молекули БР у формі bR570 з *all-trans* ізомером хромофора ретиналя характеризуються широкою безструктурною смугою поглинання з максимумом на довжині хвилі 570 нм [1, 4]. Поглинання світла призводить до оборотних фототрансформацій БР, які супроводжуються ізомеризацією ретиналя, конформаційними змінами білка опсина та переносом протона крізь мембрану. Схема фото-

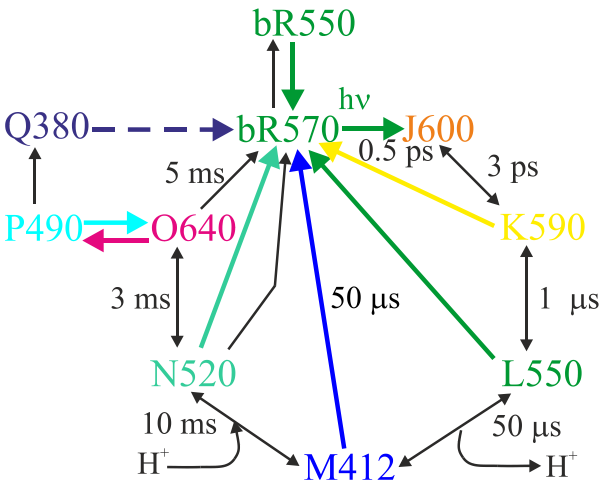



Рис.2. Схема фотохімічного циклу БР у водній суспензії.

циклу БР у водній суспензії зображена на рис.2. Один із найбільш довгоживучих інтермедіатів М412 з *13-cis* ізомером хромофора ретиналя має максимум поглинання на довжині хвилі 412 нм. Час спонтанного повернення M412→bR570 знаходиться в межах від 10 мс у суспензіях до хвилин у полімерних плівках із БР.

Хоча БР було відкрито вже 40 років тому, зараз пурпурні мембрани з кристалічною структурою БР привернули величезну увагу як перший приклад успішного використання природного наноматеріалу [4, 5].

Більшість робіт пов'язано з видаленням БР з біліпідної пурпурної мембрани за допомогою хімічних методів для подальшого використання ліпідної наноструктури [6]. Повністю поза увагою залишаються можливості використання нелінійно-оптичних методів для створення і застосування біонаноматеріалу на основі БР.

Відомо, що ймовірність поглинання лінійно поляризованого світла молекулою БР залежить від кута орієнтації диполя молекули відносно напрямку поляризації збуджуючого світла [7]. Внаслідок цього в зразках БР виникає оптична анізотропія (дихроїзм та подвійне променезаломлення).

Метою даної роботи є розробка методу спрямованої фотоактивації однієї, двох чи трьох БР молекул в тримері в залежності від інтенсивності та поляризації збуджуючого світла, що попадає в смугу поглинання вихідної форми фотоциклу БР.

## 1. Експериментальне дослідження нелінійної фотоіндукованої анізотропії зразків пурпурних мембран із вмістом БР

Для експериментального дослідження залежності оптичної густини та світлоіндукованого макроскопічного дихроїзму в желатиновій плівці з природним (WT) БР від інтенсивності збуджуючого світла була використана установка, схема якої наведена на рис.3.

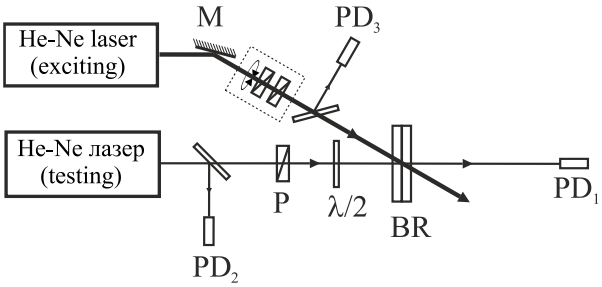



Рис.3. Схема установки по дослідженню залежності оптичної густини та фотоіндукованого дихроїзму в плівках із БР від інтенсивності збуджуючого випромінювання.

Інтенсивність лінійно поляризованого збуджуючого пучка He-Ne лазера, що випромінював на довжині хвилі λ=633 нм, могла плавно змінюватися в широких межах за допомогою системи з двох поляризаційних призм і контролювалася фотодіодом $PD_3$. Тестування здійснювалося слабким пучком іншого He-Ne лазера, інтенсивність якого до плівки ($I_2$) та після плівки з БР ($I_1$) вимірювалася за допомогою фотодіодів $PD_2$ та $PD_1$, відповідно. Оптична густина плівки визначалася як $D = \lg(I_2/I_1)$.

Площина поляризації тестуючого пучка могла повертатися за допомогою пластинки $\lambda/2$. В ході експерименту визначалася оптична густина зразка при паралельній ($D_\parallel$) та ортогональній ($D_\perp$) орієнтації поляризації тестуючого пучка відносно поляризації збудження.

На рис. 4 (точки) зображено залежність оптичної густини зразка $D_\parallel$ та $D_\perp$ від інтенсивності збуджуючого пучка. Як видно з одержаних результатів, під дією світла відбувається фотознебарвлення

желатинової плівки з WT БР, яке носить анізотропний характер.

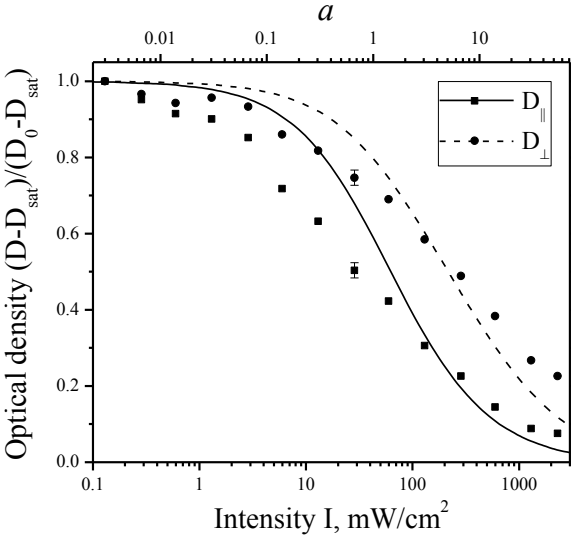



Рис.4. Залежність стаціонарних значень оптичної густини $D_{\|}$ та $D_{\perp}$ желатинової плівки з WT БР від інтенсивності збуджуючого пучка I (точки – результати експерименту, криві – результати розрахунку).

Для характеристики оптичної анізотропії зразка визначався фотоіндукований макроскопічний дихроїзм $\Delta D = D_{\perp} - D_{||}$, залежність якого від інтенсивності збуджуючого пучка зображено на рис.5 (точки). При збільшенні інтенсивності збудження дихроїзм спочатку зростає, досягаючи максимуму, а потім починає спадати внаслідок насичення середовища.

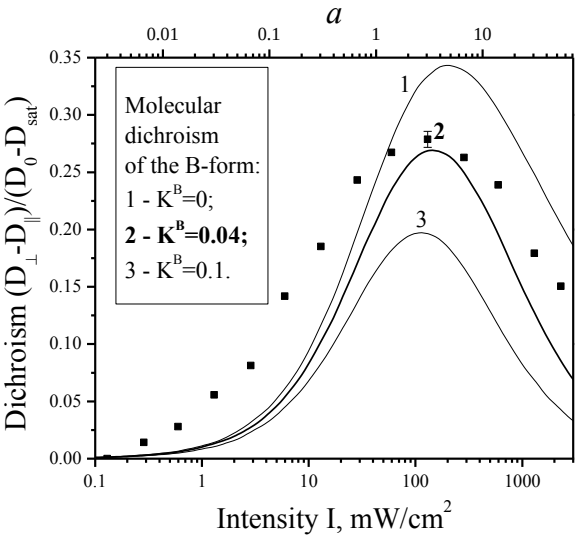



Рис.5. Залежність фотоіндукованого дихроїзму $\Delta D$ від інтенсивності лінійно поляризованого збуджуючого пучка на λ=633 нм (точки – результат експерименту, криві – результати розрахунку при різних значеннях молекулярного дихроїзму).

## 2. Модель анізотропної фотоселекції БР молекул в пурпурній мембрані з гексагональною кристалічною решіткою тримерів з врахуванням впорядкованості БР молекул в тримері під кутами 120°

Інтермедіати bR570 і M412 у полімерних плівках із БР є найбільш заселеними. Це дає можливість використовувати в більшості випадків спрощену схему фотоциклу, яка складається тільки з вихідної форми фотоциклу bR570 (B) та найбільш довгоживучого інтермедіата M412 (M) [5]. Під дією світла, що попадає тільки в смугу поглинання вихідної форми B, частина молекул переходить із форми B у інтермедіат M. Розподіл концентрації молекул між вихідною формою B ($N^B$) та інтермедіатом M ($N^M$) у цьому випадку описується наступним балансним рівнянням:

$$\frac{dN^B}{dt} = k_d N^M - kN^B, \qquad (1)$$

де $k = \sigma^B A^{B\to M} \frac{I\lambda}{hc}$ – швидкість фотоіндукованого переходу B→M ($\sigma^B$ – переріз поглинання молекул на довжині хвилі збуджуючого випромінювання для форми B; $A^{B\to M}$ – квантовий вихід переходу B→M, $I\lambda/hc$ – густина потоку фотонів), а $k_d = 1/\tau$ – швидкість темнової релаксації M→B ($\tau$ – час спонтанного переходу M→B). У довільний момент часу $N^B + N^M = N_0$, де $N_0$ – повна концентрація молекул, що беруть участь у фотоциклі.

В загальному випадку анізотропно поглинаюча молекула може бути апроксимована двома взаємоортогональними лінійними осциляторами. При збудженні лінійно поляризованим світлом залежність перерізу поглинання молекули від кута $\varphi$ між довгою віссю поглинання молекули та вектором напруженості електричного поля набуває вигляду (рис. 6):

$$\sigma^B(\varphi) = \sigma^B_{\|}\cos^2\varphi + \sigma^B_{\perp}\sin^2\varphi, \qquad (2)$$

де $\sigma_{\parallel}^{B}$ і $\sigma_{\perp}^{B}$ – перерізи поглинання світла, поляризованого паралельно та перпендикулярно до довгої осі поглинання молекули, відповідно.

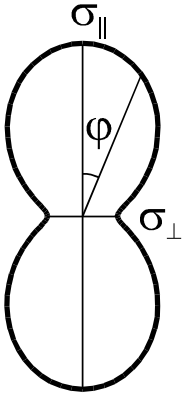



Рис.6. Переріз поглинання молекулою БР лінійно поляризованого світла.

Анізотропне поглинання молекулою описується за допомогою молекулярного дихроїзму $K^{B} = \sigma_{\perp}^{B} / \sigma_{\parallel}^{B}$.

У вихідному стані анізотропно поглинаючі молекули в формі В рівномірно розподілені за усіма можливими орієнтаціями в площині плівки (плівка ізотропна) і питома кутова концентрація молекул БР становить:

$$n_0 = \frac{\partial N^{B}}{\partial \varphi} = \frac{N_0}{2\pi}. \qquad (3)$$

Оскільки імовірність фототрансформації В→М залежить від орієнтації молекул БР в площині зразка, то під дією лінійно поляризованого світла у стаціонарному стані ($\frac{dN^{B}}{dt} = 0$) встановлюється неоднорідний розподіл питомої кутової концентрації молекул БР у формі В:

$$n_B(\varphi) = \frac{n_0}{1 + a \cdot \left(\cos^2\varphi + K^{B}\sin^2\varphi\right)}, \qquad (4)$$

де $a = k / k_d$ – безрозмірний параметр, що визначає співвідношення між швидкостями фотоіндукованого переходу В→М та темнової релаксації М→В і пропорційний інтенсивності збуджуючого випромінювання.

Таким чином імовірність знаходження молекули в вихідному стані bR570 буде визначатися орієнтацією довгої осі поглинання молекули БР відносно поляризації збудження:

$$p^{B}(\varphi) = \frac{n^{B}(\varphi)}{n_0}. \qquad (5)$$

Оскільки фрагменти пурпурних мембран, а отже і тримери в них, хаотично орієнтовані, то для розрахунку оптичної густини можна вважати, що і молекули БР хаотично орієнтовані у площині плівки. Оптична густина плівки при цьому визначається як:

$$D_{\parallel} - D_{sat} = \frac{2\left(D_0 - D_{sat}\right)}{N_0}\frac{1}{1+K^{B}} \times \times \int_0^{2\pi} n^{B}(\varphi)\left(\cos^2\varphi + K^{B}\sin^2\varphi\right)d\varphi, \qquad (6)$$

$$D_{\perp} - D_{sat} = \frac{2\left(D_0 - D_{sat}\right)}{N_0}\frac{1}{1+K^{B}} \times \times \int_0^{2\pi} n^{B}(\varphi)\left(\sin^2\varphi + K^{B}\cos^2\varphi\right)d\varphi, \qquad (7)$$

де $D_{\perp}$ і $D_{\parallel}$ – оптичні густини зразка при тестуванні променем, поляризованим перпендикулярно та паралельно до наведеної оптичної осі, відповідно; $K^{B}$ – молекулярний дихроїзм; $D_0 = N_0\sigma_{\parallel}^{B}\left(1+K^{B}\right)d_0 / \ln 10$ – оптична густина зразка в незбудженому стані ($d_0$ – товщина зразка); $D_{sat}$ – залишкове поглинання в стані глибокого насичення. Інтегрування (6) та (7) дає:

$$D_{\parallel} - D_{sat} = \frac{2\left(D_0 - D_{sat}\right)}{a\left(1+K^{B}\right)} \times \times \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\left(1+a\right)\left(1+K^{B}a\right)}}\right), \qquad (8)$$

$$D_{\perp} - D_{sat} = \frac{2\left(D_0 - D_{sat}\right)}{a\left(1+K^{B}\right)} \times \times \left(\frac{1+a+K^{B}a}{\sqrt{\left(1+a\right)\left(1+K^{B}a\right)}} - 1\right). \qquad (9)$$

На рис. 4 (криві) зображено розраховану згідно (8) та (9) залежність оптичної густини зразка $D_{\parallel}$ та $D_{\perp}$ від параметра $a$, пропорційного інтенсивності збудження. Деякі розходження між результатами розрахунку та експерименту можуть бути пов'язані із залежністю часу $\tau$ темнового спонтанного переходу М→В від

інтенсивності збуджуючого випромінювання, що попадає в смугу поглинання вихідної форми B [8].

При цьому в полімерних плівках із БР під дією лінійно поляризованого світла наводиться макроскопічний дихроїзм:

$$D_{\perp} - D_{\parallel} = \frac{4\left(D_0 - D_{sat}\right)}{a\left(1+K^B\right)} \times \times \left( \frac{2+a+K^B a}{2\sqrt{\left(1+a\right)\left(1+K^B a\right)}} - 1 \right) \cdot \quad (10)$$

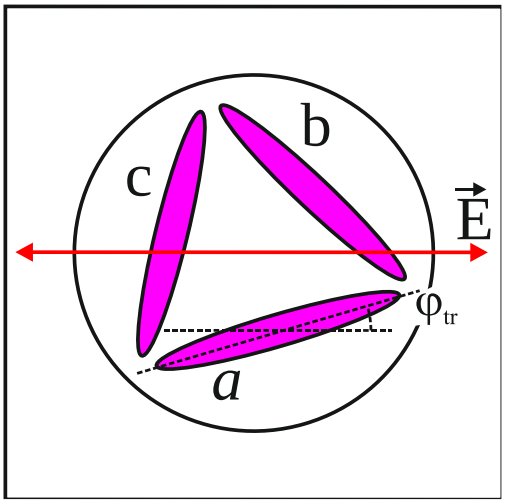



Рис.7. Орієнтація молекул тримера відносно поляризації збуджуючого світла.

На рис.5 (криві) наведено результат розрахунку залежності наведеного макроскопічного дихроїзму $D_{\perp} - D_{||}$ від параметра *a*, пропорційного інтенсивності збудження, при декількох різних значеннях молекулярного дихроїзму WT БР у вихідній формі B. Найкраще узгодження результатів розрахунку та експерименту досягається при $K^B = 0{,}04$.

### 3. Спрямоване фотоактивування однієї, двох чи трьох БР молекул в тримері

Позначимо молекули БР у тримері індексами *a*, *b* та *c* (рис. 7). Будемо визначати орієнтацію тримера за орієнтацією молекули *a*. Нехай між поляризацією збудження та напрямком довгої осі поглинання молекули *a* утворюється кут $\varphi_{tr}$. Оскільки молекули *b* та *c* будуть повернуті додатково на кути $2\pi/3$ та $4\pi/3$, то імовірність знаходження молекул *a*, *b* та *c* тримера в вихідному стані B визначається як:

$$p_x = p^B\left(\varphi_{tr} + 2\pi i/3\right), \quad (11)$$

де $i = 0{,}1{,}2$ при $x = a, b, c$, відповідно.

В плівці утворюється чотири типи тримерів – з усіма молекулами у вихідному стані B та з однією, двома та трьома молекулами в інтермедіаті M. Концентрація таких тримерів визначається як:

$$n_0^{tr}\left(\varphi_{tr}\right) = \frac{1}{3} p_a p_b p_c n_0 ; \quad (12)$$

$$n_1^{tr}\left(\varphi_{tr}\right) = \frac{1}{3}\left[p_a p_b\left(1-p_c\right) + \ldots \right. \left. \ldots + p_b p_c\left(1-p_a\right) + p_a p_c\left(1-p_b\right)\right] n_0 ; \quad (13)$$

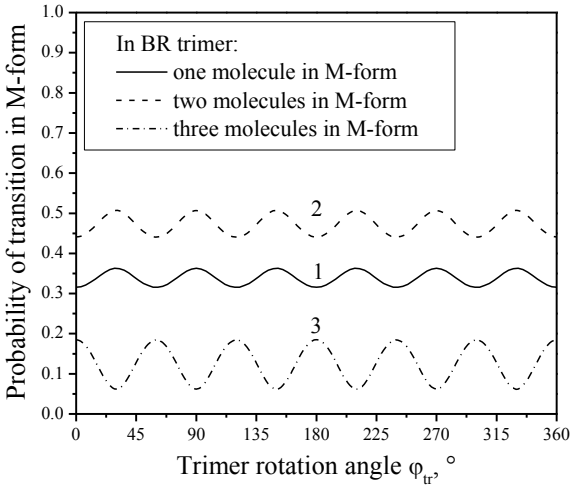



Рис.8. Залежність імовірності знаходження в тримері однієї, двох та трьох молекул в інтермедіаті M від кута повороту тримера $\varphi_{tr}$ при збудженні лінійно поляризованим пучком He-Ne лазера з інтенсивністю, що відповідає максимуму фотоіндукованого дихроїзму.

$$n_2^{tr}\left(\varphi_{tr}\right) = \frac{1}{3}\left[p_a\left(1-p_b\right)\left(1-p_c\right) + \ldots \right. \left. \ldots + p_b\left(1-p_c\right)\left(1-p_a\right) + \ldots \right. \left. \ldots + p_c\left(1-p_a\right)\left(1-p_b\right)\right] n_0 ; \quad (14)$$

$$n_3^{tr}\left(\varphi_{tr}\right) = \frac{1}{3}\left(1-p_a\right)\left(1-p_b\right)\left(1-p_c\right) n_0 . \quad (15)$$

Оскільки в різних фрагментах пурпурних мембран тримери будуть повернуті на різні кути по відношенню до напрямку поляризації збуджуючого променя, то загальна концентрація тримерів певного типу визначається як:

$$N_i^{tr} = \int_0^{2\pi} n_i^{tr}\left(\varphi_{tr}\right) d\varphi_{tr} , \quad (16)$$

де $i = 0{,}1{,}2{,}3$ – кількість молекул в інтермедіаті M у тримері.

На рис.8 наведено розрахунок залежності імовірності знаходження в тримері однієї,

двох та трьох молекул в інтермедіаті М від кута повороту тримера $\varphi_{tr}$ при збудженні лінійно поляризованим пучком He-Ne лазера з інтенсивністю, що відповідає максимуму фотоіндукованого макроскопічного дихроїзму у желатиновій плівці WT БР ($a$=3.85). Видно, що для всіх значень $\varphi_{tr}$ імовірності фотоактивування однієї, двох та трьох БР молекул в тримері суттєво відрізняються. Це надає змогу спрямованого фотоактивування однієї, двох чи трьох БР молекул в

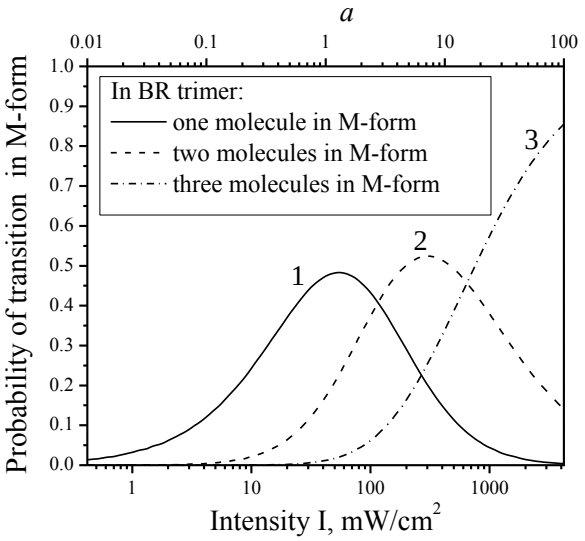



Рис.9. Розрахунок залежності імовірності знаходження в тримері WT BR однієї, двох та трьох молекул в інтермедіаті М від інтенсивності збуджуючого лінійно поляризованого пучка He-Ne лазера.

тримері за допомогою зміни інтенсивності лінійно поляризованого збуджуючого світла [9]. На рис.9 показано результат розрахунку залежності імовірності фотознебарвлення (знаходження в інтермедіаті М) однієї, двох та трьох молекул у БР тримері від інтенсивності збудження. При невеликих інтенсивностях збудження переважають тримери з однією молекулою у інтермедіаті М. Із збільшенням інтенсивності збудження загальна кількість молекул у М і відповідно імовірність появи тримерів з двома збудженими молекулами зростає. При високих інтенсивностях, що відповідають глибокому насиченню, більшість молекул переходить у М, що відповідає переважно тримерам з трьома збудженими молекулами. Дуже важливим є те, що внаслідок насичувального характеру анізотропної нелінійності можна виділити області інтенсивностей в яких виникає переважно певний тип тримерів [10]. Таким чином, встановлюючи спеціально підібрану інтенсивність світла, можна збудити в плівці з БР тримери певного типу з однією, двома чи трьома молекулами в інтермедіаті М. При збуджені плівки з WT БР лінійно поляризованим пучком He-Ne лазера з інтенсивністю до 20 мВт/см$^2$ будуть утворені переважно тримери з однією молекулою в інтермедіаті М, при збуджені з інтенсивністю близькою до 250 мВт/см$^2$ – тримери з двома молекулами в М, а при збуджені з інтенсивністю більш ніж 2000 мВт/см$^2$ – з трьома молекулами в М.

З іншого боку, безрозмірний параметр $a$ (рис.9) залежить не тільки від інтенсивності збудження, але і від швидкості темнової релаксації М→В, що визначається часом $\tau$ спонтанного темнового переходу М→В. Час темнової релаксації τ відрізняється у WT БР та його генетичних мутантах і також залежить від оточення БР молекули [11]. Таким чином, впливати на імовірність спрямованого фотоактивування однієї, двох чи трьох БР молекул в тримері можна і використовуючи генетичні мутанти БР або модифікуючи оточення БР молекули.

**Висновки**

1. Імовірність поглинання лінійно поляризованого світла молекулою БР залежить від кута орієнтації диполя молекули відносно напрямку поляризації збуджуючого світла.

2. Розроблена модель анізотропної фотоселекції БР молекул в пурпурній мембрані з гексагональною кристалічною решіткою тримерів з врахуванням впорядкованості БР молекул в тримері під різними кутами.

3. Показано, що встановлюючи спеціально підібрану інтенсивність збуджуючого світла, можна спрямовано створювати БР тримери з однією, двома чи трьома молекулами в інтермедіаті М412. Таким чином, утворюється двовимірна гексагональна кристалічна решітка з

періодом 62 Å, в вузлах якої управління кількістю фотоактивованих молекул здійснюється за допомогою випромінювання малопотужних газових чи напівпровідникових лазерів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ


1. Oesterhelt D. Rhodopsin-Like Protein from the Purple Membrane of Halobacterium Halobium / D. Oesterhelt , W. Stoeckenius W. // Nat. New Biol. – 1971. – Vol.233. – P.149-152.
2. Vsevolodov N.N. Biomolecular Electronics. An Introduction via Photosensitive Proteins / N. N. Vsevolodov. – Boston: Birkhauser, 1998. – 275 p.
3. Dyukova T. Optical and Electrical Characterization of Bacteriorhodopsin Films / T. Dyukova, B. Robertson, H. Weetall // Biosystems. – 1997. – Vol.41. – P.91-98.
4. Balashov S. P. Bacteriorhodopsin/ S. P. Balashov, J. K. Lanyi // Microbial Bionanotechnology (Edited by B. Rehm). – Horizon Press, London, 2006. – P.339-365.
5. Hampp N. Nanobiotechnology Enables New Opportunities in Material Sciences: Bacteriorhodopsin as a First Example/ N. Hampp N. // Bionanotechnology: Proteins to Nanodevices. (Eds.: V. Renugopalakrishnan, R. V. Lewis) – Springer, Dordrecht, Netherlands, 2006. – P.209-216.
6. Wu A. Simultaneous Removal of Thiolated Membrane Proteins Resulting in Nanostructured Lipid Layers/ A. Wu, Z. Jia, A.Schaper, F. Noll, N. Hampp // Langmuir. – 2006. – Vol.22. – P.5213-5216.
7. Korchemskaya E. Mechanism of Nonlinear Photoinduced Anisotropy in Bacteriorhodopsin and its Derivatives / E. Korchemskaya, D. Stepanchikov, A. Druzhko, T. Dyukova // Journal of Biological Physics. – 1999. – Vol.24. – pp.201-215.
8. Korchemskaya E.Y. Dynamic Polarization Holography for Exploring Photoinduced Reactions in Bacteriorhodopsin / E.Y. Korchemskaya, D.A. Stepanchikov // Optical Memory and Neural Networks. – 2001. – Vol.10, No.3. – P.137-146.
9. Korchemskaya E. Optical Nanobiomaterial Bacteriorhodopsin for Dynamic Information Processing / E. Korchemskaya, D. Stepanchikov, N. Burykin, A. Savchuk, S. Balashov // Scientific Works of the Eleventh International Young Scientists Conference “Optics & High Technology Material Science” – Kiev, Ukraine, 2010. – P.244.
10. Savchuk A. Adjustment of Native Nanostructure of Bacteriorhodopsin Molecules by Low-Power CW Gas Laser Irradiance/ A. Savchuk, D. Stepanchikov, N. Burykin, E. Korchemskaya // Proceedings of the XIII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. – Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2011. – Vol.2. - P. 195-196.
11. Korchemskaya E. Photoinduced Anisotropy in Chemically-modified Films of Bacteriorhodopsin and its Genetic Mutants / E. Korchemskaya, D. Stepanchikov, T. Dyukova // Optical Materials. – 2000. – Vol.14. – P.185-191.


Стаття надійшла до редакції 12.05.2016 р.

Д.А. Степанчиков[1], А.В. Савчук[2], Е.Я. Корчемская[2,3]
[1]Житомирский государственный университет, 10008, Житомир, ул. Большая Бердичевская 40
[2]Международный Центр «Институт прикладной оптики» НАН Украины, 01054, Киев, ул. Кудрявская 10г
[3]Институт физики НАН Украины, 03028, Киев, пр. Науки 46

# АНИЗОТРОПНАЯ ФОТОСЕЛЕКЦИЯ МОЛЕКУЛ БАКТЕРИОРОДОПСИНА В ПУРПУРНОЙ МЕМБРАНЕ С ГЕКСАГАНАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ ТРИМЕРОВ

Исследовано изменение оптической плотности и наведение дихроизма в полимерных пленках с бактериородопсином (БР) под действием линейно поляризованного света. Проведено анализ полученных результатов в рамках модели анизотропной фотоселекции молекул БР в пурпурной мембране с гексагональной кристаллической решеткой тримеров с учетом упорядоченности молекул БР в тримере под углами 120º. Показано, что устанавливая специально подобранную интенсивность возбуждающего света, можно целенаправленно создавать БР тримеры с одной, двумя или тремя молекулами в наиболее долгоживущем интермедиате фотоцикла М412.
**Ключевые слова:** органический наноматериал, бактериородопсин, нелинейно-оптические методы, линейно поляризованный свет, анизотропия наноструктур.

PACS 78.66.Qn
D.A. Stepanchikov[1], A.V. Savchuk[2], E.Ya. Korchemskaya[2,3]
[1]Zhytomir State University, 10008, Zhytomir, 40 Velyka Berdychivska St.
[2]International Center “Institute of Applied Optics” NAS Ukraine, 01054, Kiev, 10g Kudryavskaya St.
[3]Institute of Physics NAS Ukraine, 03028, Kiev, 46 Prospect Nauki.

# ANISOTROPIC PHOTOSELECTION OF THE BACTERIORHODOPSIN MOLECULES IN THE PURPLE MEMBRANE WITH HEXAGONAL CRYSTALLINE LATTICE OF TRIMERS

**Introduction:** In the purple membrane fragment, bacteriorhodopsin (BR) molecules are arranged at 120 degrees into trimers forming a two-dimensional hexagonal crystalline lattice with a space of 62 Å. BR has gained acceptance as the multifunctional nanomaterial. However, the potentials of a light impact on the creation of nanostructures with BR were not considered previously.
**Purpose:** The aim of this work is to develop a method of the directed photobleaching of one, two or three molecules in the BR trimer through the variation of intensity of linearly polarized light beam.
**Methods:** We experimentally studied the optical density changes and photoinduced dichroism in the BR films as a function of the intensity of linearly polarized light beam which excites the initial form of photocycle bR570.
**Results:** An experimental dependence of the macroscopic photoinduced dichroism was modeled taking into account the trimer orientation angle relatively to the direction of the exciting beam polarization. From a value of the macroscopic photoinduced dichroism, we determine a quantity of the photobleaching BR molecules in trimers at given light intensity.
**Conclusion:** Thus a probability of a transformation to the intermediate M412 of one, two or three molecules in BR trimers is a function of intensity of the linearly polarized exciting light beam. We found that control of a quantity of BR molecules

in the M412 intermediate at sites in the hexagonal crystalline lattice with a space of 62 Å could be performed by the low-power cw He-Ne laser irradiance.
**Keywords:** organic nanomaterial, bacteriorhodopsin, nonlinear optical methods, linearly polarized light, nanostructure anisotropy.
PACS Number: 78.66.Qn

REFERENCES

1. Oesterhelt, D., Stoeckenius, W. (1971), "Rhodopsin-Like Protein from the Purple Membrane of Halobacterium Halobium", Nat. New Biol, Vol.233, pp.149-152.
2. Vsevolodov, N.N. (1998), Biomolecular Electronics. An Introduction via Photosensitive Proteins, Birkhauser, Boston, 275 p.
3. Dyukova, T., Robertson, B., Weetall, H. (1997), "Optical and Electrical Characterization of Bacteriorhodopsin Films", Biosystems, Vol.41, pp.91-98.
4. Balashov, S.P., Lanyi, J.K. (2006), "Bacteriorhodopsin", Microbial Bionanotechnology (Edited by B. Rehm), Horizon Press, London, pp.339-365.
5. Hampp, N. (2006), "Nanobiotechnology Enables New Opportunities in Material Sciences: Bacteriorhodopsin as a First Example", Bionanotechnology: Proteins to Nanodevices. (Eds.: V. Renugopalakrishnan, R. V. Lewis), Springer, Dordrecht, Netherlands, pp.209-216.
6. Wu, A., Jia, Z., Schaper, A., Noll, F., Hampp, N. (2006) "Simultaneous Removal of Thiolated Membrane Proteins Resulting in Nanostructured Lipid Layers", Langmuir, Vol.22, pp.5213-5216.
7. Korchemskaya, E., Stepanchikov, D., Druzhko, A., Dyukova, T. (1999), "Mechanism of Nonlinear Photoinduced Anisotropy in Bacteriorhodopsin and its Derivatives", Journal of Biological Physics, Vol.24, pp.201-215.
8. Korchemskaya, E.Y., Stepanchikov, D.A. (2001), "Dynamic Polarization Holography for Exploring Photoinduced Reactions in Bacteriorhodopsin", Optical Memory and Neural Networks, Vol.10, No.3, pp.137-146.
9. Korchemskaya, E., Stepanchikov, D., Burykin, N., Savchuk, A., Balashov, S. (2010), "Optical Nanobiomaterial Bacteriorhodopsin for Dynamic Information Processing", Scientific Works of the Eleventh International Young Scientists Conference “Optics & High Technology Material Science”, Kiev, Ukraine, p.244.
10. Savchuk, A., Stepanchikov, D., Burykin, N., Korchemskaya, E. (2011) ″Adjustment of Native Nanostructure of Bacteriorhodopsin Molecules by Low-Power CW Gas Laser Irradiance", Proceedings of the XIII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, Ivano-Frankivsk, Ukraine, Vol.2, pp. 195-196.
11. Korchemskaya, E., Stepanchikov, D., Dyukova T. (2000), "Photoinduced Anisotropy in Chemically-modified Films of Bacteriorhodopsin and its Genetic Mutants", Optical Materials, Vol.14, pp.185-191.

© Ужгородський національний університет

УДК 539.12.01
PACS 03.65.Nk, 13.88.+e, 21.45.Bc
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.82-87

В.І. Жаба
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: viktorzh@meta.ua

# НОВІ АНАЛІТИЧНІ ФОРМИ ХВИЛЬОВОЇ ФУНКЦІЇ ДЕЙТРОНА ДЛЯ ПОТЕНЦІАЛУ Reid93

Апроксимовано хвильову функцію дейтрона в координатному представленні для потенціалу Reid93. Розрахована по хвильових функціях тензорна поляризація $t_{20}$ співрозмірна з раніше опублікованими результатами. По отриманим хвильовим функціям дейтрона в координатному та імпульсному представленнях розраховано його поляризаційні характеристики: тензор поляризованої мішені і тензор асиметрії. Теоретичні розрахунки добре узгоджуються з експериментальними даними.

**Ключові слова:** дейтрон, хвильова функція, апроксимація, тензорна поляризація, асиметрія.

## Вступ

Дейтрон є найпростішим ядром, яке складається з двох сильно взаємодіючих частинок - протона і нейтрона. Простота будови дейтрона робить його зручною лабораторією для вивчення міжнуклонних сил. На даний час розрахунки статичних характеристик дейтрона добре узгоджуються з експериментальними даними [1].

Незважаючи на досить добрий теоретичний опис експериментальних величин параметрів дейтрона, існують певні теоретичні неузгодженості. Наприклад, одна або обидві компоненти хвильової функції мають вузли [2,3] поблизу початку координат. Наявність вузлів у хвильових функціях основного (і єдиного) стану дейтрона може вказувати на існування певних неузгодженостей в реалізації чисельних алгоритмів в подібних задачах. Вплив вибору чисельних алгоритмів на розв'язки задачі приведено в роботах [4-6].

Такі потенціали нуклон-нуклонної взаємодії, як CD-Bonn [2], Moscow [3], NijmI, NijmII, Nijm93 (Неймегенської групи [7]), Argonne v18 чи Paris потенціал мають досить непросту структуру і громіздкий запис. Оригінальний потенціал Reid68 був параметризований на основі фазового аналізу Неймегенською групою і отримав назву Reid93. Параметризація була проведена для 50 параметрів потенціалу, причому $\chi^2/N_{data}$=1.03 [7].

Крім того, хвильова функція дейтрона (ХФД) може бути представлена таблично: через відповідні масиви значень радіальних хвильових функцій. Іноді при чисельних розрахунках оперувати такими масивами чисел доволі складно. І текст програм для чисельних розрахунків є перевантажений. Тому є доцільним отримання більш простих аналітичних форм представлення ХФД.

## Апроксимація ХФД

Відомі чисельні значення радіальної ХФД в координатному представленні можна апроксимувати за допомогою зручних розкладів [8] в аналітичній формі:

$$\begin{cases} u_a(r) = \sum_{i=1}^{N_a} A_i \exp(-a_i r^2), \\ w_a(r) = r^2 \sum_{i=1}^{N_a} B_i \exp(-b_i r^2), \end{cases} \quad (1)$$

асиметричного подвійного сигмоїдала [6] або апроксимацій юкавівського виду [2]:

$$\begin{cases} u_b(r) = \sum_{i=1}^{N_b} C_i \exp(-m_i r), \\ w_b(r) = \sum_{i=1}^{N_b} D_i \exp(-m_i r)\left[1 + \frac{3}{m_i r} + \frac{3}{(m_i r)^2}\right], \end{cases} \quad (2)$$

де $m_i = \beta + (i-1)m_0$, $\beta = \sqrt{ME_d}$, $m_0$=0.9 fm$^{-1}$. $M$ - нуклонна маса, $E_d$ - енергія зв'язку дейтрона.

Пошук коефіцієнтів аналітичної форми (2) був здійснений для Боннського [2] і Паризького потенціалів.

Крім (1) і (2), ХФД можна апроксимувати аналітичними формами виду [9]:

$$\begin{cases} u_c(r) = r^{3/2} \sum_{i=1}^{N_c} E_i \exp(-e_i r^3), \\ w_c(r) = r \sum_{i=1}^{N_c} F_i \exp(-f_i r^3). \end{cases} \quad (3)$$

Незважаючи на громіздкі і довготривалі розрахунки і мінімізації $\chi^2$, доводилося апроксимувати масиви 839x4 чисельних значень ХФД в інтервалі $r$=25 Фм для потенціалу Reid93. Розраховані ХФД (3) не містять надлишкових вузлів і добре корелюють із даними роботи [11]. Згідно чисельно розрахованих ХФД (3) в координатному представленні отримані його параметри [6]: вклад $D$- стану $P_D$, радіус дейтрона $r_d$, електричний квадрупольний момент $Q_d$, магнітний момент $\mu_d$. Вони добре узгоджуються з експериментальними [1] і теоретичними [7] результатами. Значення отриманих коефіцієнтів розкладу (3), форма ХФД і параметри дейтрона наведені в роботі [10]. По отриманих ХФД розраховано поляризаційні характеристики дейтрона [9].

**Тензорна поляризація дейтрона**

Експериментальне значення тензора поляризованої твердої $ND_3$ мішені визначається як [12,13]

$$R_{EXP} = 1 + P_{zz}(R_T - 1),$$

де $P_{zz}$ - тензорна поляризація дейтронів мішені. Теоретичні значення тензора поляризованої мішені і тензорної поляризації відповідно [13]

$$R_T - 1 = \frac{x + 0{,}5x^2}{1 + 2x^2}, \quad (4)$$

$$t_{20} = -\sqrt{2}\,\frac{2x + x^2}{1 + 2x^2}, \quad (5)$$

де $x = \frac{2}{3}\eta\frac{F_G}{F_C}$. Зарядовий $F_C(p)$ і квадрупольний $F_Q(p)$ формфактори містять інформацію про електромагнітні властивості дейтрона:

$$F_C = \left[G_{Ep} + G_{En}\right]\int_0^\infty \left[u^2 + w^2\right] j_0 dr;$$

$$F_Q = \frac{2}{\eta}\sqrt{\frac{9}{8}}\left[G_{Ep} + G_{En}\right]\int_0^\infty \left[uw - \frac{w^2}{\sqrt{8}}\right] j_2 dr;$$

де $\eta = \frac{p^2}{4M_D^2}$; $M_D$=1875,63 МеВ - дейтронна маса; $u$ і $w$ - радіальні ХФД в координатному представленні; $j_0$, $j_2$ - сферичні функції Бесселя від аргументу $pr/2$; $G_{Ep}$ і $G_{En}$ - протонний і нейтронний електричний формфактори.

Розраховані теоретичні значення тензора поляризованої мішені (4) і тензорної поляризації (5) та їх порівняння з експериментальними даними [13] приведено на Рис. 1 і 2 відповідно.

Як видно з Рис. 1 і 2, теоретичні розрахунки тензора поляризованої мішені і тензорної поляризації добре узгоджуються з експериментальними даними.

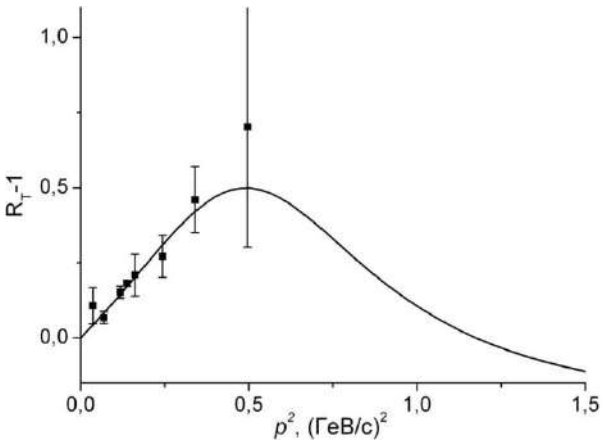



Рис. 1. Тензор поляризованої мішені

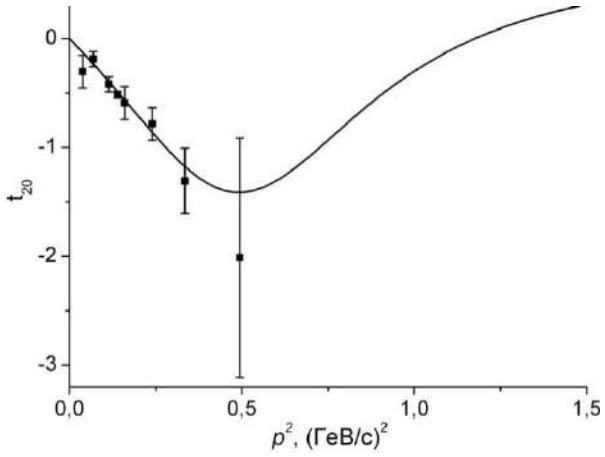



Рис. 2. Тензорна поляризація

По відомим ХФД в імпульсному представленні *u(p)* і *w(p)* можна знайти тензор асиметрії [14]

$$A_{zz} \propto \frac{\frac{1}{2}w^2(p) - \sqrt{2}u(p)w(p)}{u^2(p) + w^2(p)}. \qquad (6)$$

Значення розрахованої величини тензора асиметрії $A_{zz}$ для потенціалу Reid93 приведено на Рис. 3.

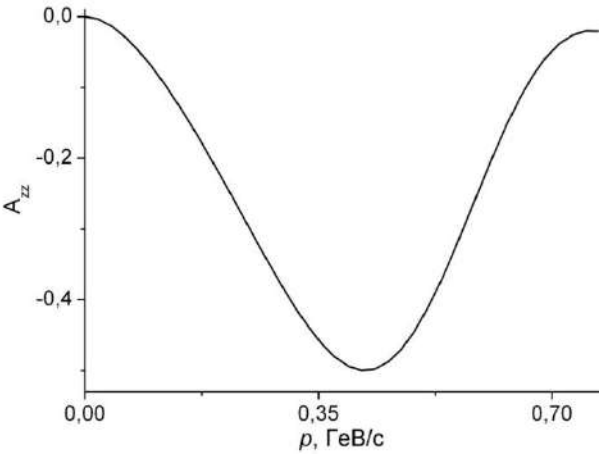



Рис. 3. Тензор асиметрії

## Висновки

Застосовано дві нові аналітичні форми (3) для хвильових функцій дейтрона в координатному представленні для реалістичного нуклон-нуклонного потенціалу Reid93. Вказано, що отримані по цим ХФД статичні характеристики добре співпадають з експериментальними результатами.

Використовуючи хвильові функції дейтрона в координатному та імпульсному представленні, було розраховано такі величини як тензор поляризованої мішені (4), тензорну поляризацію (5) і тензор асиметрії (6). При розрахунках тензорної поляризації дейтрона враховано його зарядовий, квадрупольний і магнітний формфактори, які містять інформацію про електромагнітні властивості дейтрона. Отримані результати дають певну інформацію про електромагнітну структуру дейтрона.

У науковій літературі відсутні експериментальні дані для величин тензорної поляризації $t_{21}(p)$ і $t_{22}(p)$ в широкому інтервалі імпульсів. Тому є актуальним отримання даних величин як теоретично, так і експериментально.

Доцільними є також розрахунки поляризаційних характеристик дейтрона (компоненти тензора чутливості до поляризації дейтронів $T_{20}$, поляризаційної передачі $K_0$ і тензорної аналізуючої здатності $A_{yy}$) і порівняння їх з теоретичними розрахунками, а також з наявними експериментальними даними.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Machleidt R. The nuclear force in the third millennium // Nucl. Phys. A. – 2001. – Vol. 689, Iss. 1. – P. 11–22.
2. Machleidt R. High-precision, charge-dependent Bonn nucleon-nucleon potential // Phys. Rev. C. – 2001. – Vol. 63, Iss. 2 . – P. 024001-024032.
3. Kukulin V.I., Pomerantsev V.N., Faessler A. et al. Moscow-type NN-potentials and three-nucleon bound states // Phys. Rev. C. - 1998. – Vol. 57, Iss. 2. – P. 535–554.
4. Гайсак І., Жаба В. Про вузли хвильової функції дейтрона // Вісник Львівського університету. Серія Фізика. – 2009. – №. 44. – С. 8–15.
5. Гайсак І.І., Жаба В.І. Дейтрон: хвильова функція і параметри // Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика. – 2014. – № 36. – С. 100–106.

6. Бохінюк В.С., Жаба В.І., Парлаг О.М. До питання про енергетичну залежність перерізу реакції (γ,γ') // Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика. – 2012. –№. 31. – С. 111–115.
7. Stoks V.G.J., Klomp R.A.M., Terheggen C.P.F. et al. Construction of high quality NN potential models // Phys. Rev. C. – 1994. – Vol. 49, Iss. 6. – P. 2950–2962.
8. Дубовиченко С.Б. Свойства легких атомных ядер в потенциальной кластерной модели. – Алматы: Данекер, 2004. – 247с.
9. Жаба В.І. Нові аналітичні форми хвильової функції і поляризаційні характеристики дейтрона для потенціалу Reid93 // Вісник Черкаського університету. Серія Фізико-математичні науки. – 2015. – Том. 349, № 16. – С. 50–55.
10. Zhaba V.I. New analytical forms of wave function in coordinate space and tensor polarization of deuteron // Mod. Phys. Lett. A. – 2016. – Vol. 31, No. 25 – P. 1650139.
11. Swart de J.J., Klomp R.A.M.M., Rentmeester M.C.M. et al. The Nijmegen Potentials // Few-Body Systems. – 1995. – Vol. 8. – P. 438–447.
12. Althoff K.H., Boden B., Burkert V. et al. Elastic Electron Deuteron Scattering on a Tensor Polarized Solid ND3 Target // High Energy Spin Physics: Conf. Rep. – 1990. – Vol. 1. – P. 550–557.
13. Boden B., Burkert V., Knop G. et al. Elastic electron deuteron scattering on a tensor polarized solid $ND_3$ target // Z. Phys. C: Particles and Fields. – 1991. – Vol. 49, Iss. 2. – P. 175–185.
14. Frankfurt L., Strikman M. Hard nuclear processes and microscopic nuclear structure // Phys. Rept. – 1988. – Vol. 160, No.5,6. – P. 235–427.

Стаття надійшла до редакції 07.05.2016

В.И. Жаба
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

# НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ ДЕЙТРОНА ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛА Reid93

Аппроксимирована волновая функция дейтрона в координатном представлении для потенциала Reid93. Рассчитаная по волновым функциям тензорная поляризация $t_{20}$ сопоставима с ранее опубликованными результатами. По полученным волновым функциям дейтрона в координатном и импульсном представлениях рассчитано его поляризационные характеристики: тензор поляризованной мишени и тензор асимметрии. Теоретические расчеты хорошо согласовываются с экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** дейтрон, волновая функция, аппроксимация, тензорная поляризация, асимметрия.

PACS 03.65.Nk, 13.88.+e, 21.45.Bc

V.I. Zhaba
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

# NEW ANALYTICAL FORMS OF A DEUTERON WAVE FUNCTION FOR POTENTIAL Reid93

**Introduction**: The deuteron wave function can be presented as the table, that is through the respective massifs of values of radial wave functions. But sometimes, in calculations such arrays of numbers to operate quite difficult. And therefore the text of programs for numerical calculations is overloaded. Therefore receiving simpler analytical forms is expedient.

**Purpose***:* In the received analytical forms of deuteron wave function in coordinate representation it is necessary to calculate polarization characteristics and them to compare to experimental results.

**Results***:* The deuteron wave function in coordinate representation for potential Reid93 is approximated. The tensor polarization $t_{20}$ calculated based on the wave functions is proportionate to the earlier published results. On the received deuteron wave function in coordinate and momentum representation are calculated such polarization characteristics: tensor polarization, tensor polarized target and tensor asymmetry.

**Conclusion***:* Theoretical calculations for a tensor polarized target and tensor polarization are well coordinated with experimental data. At calculations of tensor polarization of a deuteron it is considered charging, quadrupole and magnetic form factors, which contain information on electromagnetic properties of a deuteron. The received results give certain information on electromagnetic structure of a deuteron.

**Key words:** deuteron, wave function, approximation, tensor polarization, asymmetry.

PACS NUMBER: 03.65.Nk, 13.88.+e, 21.45.Bc

REFERENCES

1. Machleidt, R. (2001), "The nuclear force in the third millennium", Nucl. Phys. A, Vol. 689, No. 1, pp. 11-22.
2. Machleidt, R. (2001), "High-precision, charge-dependent Bonn nucleon-nucleon potential", Phys. Rev. C, Vol. 63, No. 2, pp. 024001-024032.
3. Kukulin, V.I., Pomerantsev, V.N. and Faessler, A. et al. (1998), "Moscow-type NN-potentials and three-nucleon bound states", Phys. Rev. C, Vol. 57, No. 2, pp. 535-554.
4. Haysak, I. and Zhaba, V. (2009), "On the nods of the deuteron wave function" ["Pro vuzly khvyl'ovoyi funktsiyi deytrona"], Visnyk Lviv Univ. Ser. Phys., No. 44, pp. 8-15.
5. Haysak, I.I. and Zhaba, V.I. (2014), "Deuteron: wave function and parameters" ["Deytron: khvyl'ova funktsiya i parametry "], Uzhhorod Univ. Scien. Herald. Ser. Phys., No. 36, pp. 100-106.
6. Bohinyuk, V.S., Zhaba, V.I. and Parlag, A.M. (2012), "On the reaction cross section energy dependence (γ,γ')" ["Do pytannya pro enerhetychnu zalezhnist' pererizu reaktsiyi (γ,γ')"], Uzhhorod Univ. Scien. Herald. Ser. Phys., No. 31, pp. 111-115.
7. Stoks, V.G.J., Klomp, R.A.M. and Terheggen, C.P.F. et al. (1994), "Construction of high quality NN potential models", Phys. Rev. C, Vol. 49, No. 6, pp. 2950-2962.
8. Dubovichenko, S.B. (2004) Properties of light atomic nuclei in the potential cluster model [Svoystva legkih atomnyih yader v potentsialnoy klasternoy modeli], Daneker, Almaty, 247 p.
9. Zhaba, V.I. (2015), "New analytical forms of the deuteron wave function and polarization characteristics for potential

Reid93" ["Novi analitychni formy khvyl'ovoyi funktsiyi i polyaryzatsiyni kharakterystyky deytrona dlya potentsialu Reid93"], Cherkasy Univ. Bull.: Phys. and Mathem. Sciences, Vol. 349, No. 16, pp. 50-55.

10. Zhaba, V.I. (2016), "New analytical forms of wave function in coordinate space and tensor polarization of deuteron", Mod. Phys. Lett. A, Vol. 31, No. 25, pp. 1650139.
11. de Swart, J.J., Klomp, R.A.M.M. and Rentmeester, M.C.M. et al. (1995), "The Nijmegen Potentials", Few-Body Syst. Suppl., No. 8, pp. 438-447.
12. Althoff, K.H., Boden, B. and Burkert, V. et al. (1990), "Elastic Electron Deuteron Scattering on a Tensor Polarized Solid ND3 Target", High Energy Spin Physics: Conf. Rep., No. 1, pp. 550-557.
13. Boden, B., Burkert, V. and Knop, G. et al. (1991), "Elastic electron deuteron scattering on a tensor polarized solid $ND_3$ target", Z. Phys. C: Particles and Fields, Vol. 49, No. 2, pp. 175-185.
14. Frankfurt, L. and Strikman, M. (1988), "Hard nuclear processes and microscopic nuclear structure", Phys. Rept., Vol. 160, No. 5,6, pp. 235-427.

© Ужгородський національний університет

УДК 539.19
PACS 87.15.-v
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.88-92
І.І. Шафраньош, Ю.Ю. Свида, М.І. Суховія, В.Ю. Шкиндя,
М.І. Шафраньош

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: svida09@meta.ua

# СПЕКТР СВІЧЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНОГО РОЗРЯДУ В ПАРАХ ЦИТОЗИНУ

Виконані експериментальні дослідження люмінесценції постійного тліючого електричного розряду в парах цитозину. Отримані спектри свічення разряду в області довжин хвиль 200− 500 нм. В спектрі люмінесценції виявлені більше 25 спектральних смуг. Для частини молекулярних смуг приведена їх найбільш ймовірна ідентифікація.
**Ключові слова:** цитозин, тліючий розряд, збудження, спектр, спектральні смуги.

## Вступ

Інформація про фізичну структуру біомолекул необхідна для розуміння ролі первинних фізичних процесів у забезпеченні функціювання біосистем та впливу на них різних чинників навколишнього середовища. Серед цих чинників особлива увага відводиться природній та штучній радіації. Взаємодія високоенергетичної радіації з живими клітинами, в основному, не призводить прямо до деградації біополімерних молекул, зокрема, до розривів ковалентних зв'язків у первинній структурі нуклеїнових кислот. Цю функцію виконують вторинні електрони, які утворюються у значній кількості при проходженні скрізь біоструктури потоку високоенергетичного випромінювання. Більшість вторинних електронів є повільними з енергіями від долей до десятків еВ. Саме повільні електрони вносять основну частину деструктивних змін на молекулярному рівні біоструктур, елементарними «цеглинками» яких є азотисті основи нуклеїнових кислот та амінокислоти. Таким чином дослідження взаємодії повільних електронів з молекулами азотистих основ нуклеїнових кислот є актуальними. Метою даної роботи є дослідження процесів люмінесценції молекул цитозину електронним ударом в умовах постійного електричного тліючого розряду. Енергія електронів в позитивному стовпі розряду є достатньою для збудження молекул цитозину внаслідок чого виникає свічення (люмінесценція) розряду.

Дослідження процесів збудження молекул цитозину представлені одиничними роботами. Зокрема, в роботі [1] оптичним методом в умовах електронного та молекулярного пучків, що перетинаються вперше було отримано спектр люмінесценції молекули цитозину під дією електронного пучка з енергією 100 еВ. Авторами [1] була здійснена ідентифікація молекулярних смуг в отриманому спектрі.

## Експериментальна установка та методика дослідження

Для спостереження явища люмінесценції парів молекул цитозину під дією електронів в даній роботі було використано метод розряду. Молекули цитозину є чутливими до явища фрагментації під дією високої температури

(термодифрагментація). Як свідчать дані роботи [2] явище термодифрагментації проявляється при температурі вищій 400 К. Тому потужність, яка вводиться в пари цитозину не повинна приводити його до температури вище вказаної. Реальна потужність, яка вводиться в розрядну трубку з парами цитозину, має дві складові: потужність, яка необхідна для утворення тиску парів цитозину~ $10^{-2}$ Па та потужність самого розряду. Тип розряду мінімальної потужності, який дозволяє спостерігати явище люмінесценції є тліючий розряд. За визначенням, тліючий розряд це один з видів стаціонарного, самостійного, електричного розряду в газах. Відбувається при низькій температурі катода, відрізняється порівняно малою щільністю струму на катоді і великим катодним падінням потенціалу U. Тліючий розряд може виникати при малому тиску газу аж до атмосферного, проте переважна більшість досліджень тліючого розряду проведена при тиску від сотих долей до декількох одиниць Па. Із наведених вище міркувань було вибрано нормальну (оптимальну) форму тліючого розряду. Розроблена конструкція розрядного пристрою схематично представлена на рис. 1. Основними елементами пристрою є: розрядна трубка з кварцовим віконцем для вивода випромінювання; термостат в якому розміщувалася сама розрядна трубка; блоки електроживлення трубки і термостата.

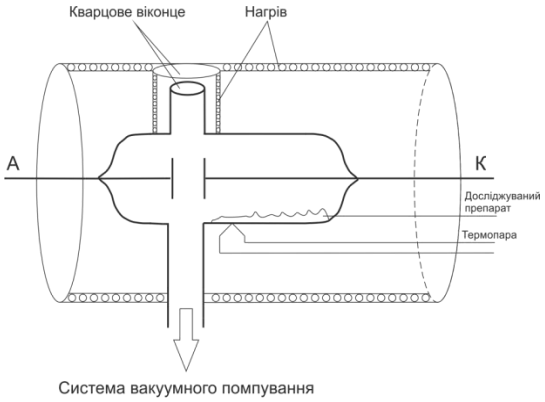



Рис. 1. Розрядний пристрій.

На осьовій лінії трубки розміщувалися молібденові електроди – катод (К) і анод (А), а в найбільш холодному місці трубки термопарний датчик температури (хромель-алюмель). Температура термостата встановлювалася резистивною біфілярною обмоткою через яку проходив постійний електричний струм. Препарат цитозину поміщався в трубку, яка попередньо піддавалася процедурі вакуумного знегажування та очистки. Щоб унеможливити конденсації парів цитозину на кварцовому віконці його поміщали в додатковий термостат, температура якого на 20 К була вище за температуру основного термостату.

При досягненні тиску в трубці ~ $10^{-4}$ Па здійснювалося її від'єднання від системи вакуумного помпування.

## Результати досліджень та їх обговорення

В результаті проведених експериментів були отримані спектри випромінювання розряду в парах молекул цитозину, в області довжин хвиль 200 − 500 нм, при різній температурі парів. Параметри експерименту були наступними:струм розряду − 10 мА, напруга в області розрядного проміжку складала 540 В, тиск парів ~ $10^{-2}$ Па.

На рис. 2 представлені спектри свічення розряду при температурі парів цитозину 330 і 360 К.

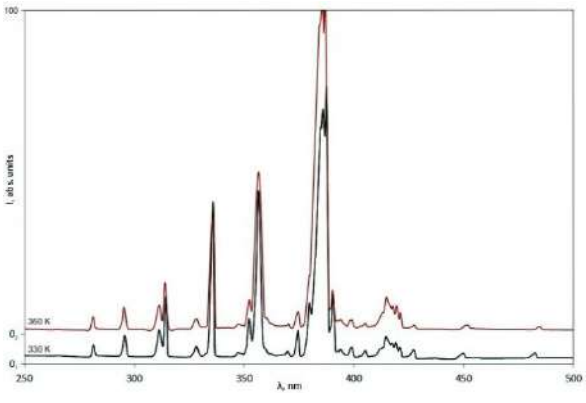



Рис. 2. Спектр розряду при температурі парів цитозину 330 і 360 К.

У наведених спектрах не враховано спектральну чутливість фотоелектронного помножувача та пропускання монохроматора. Як видно, спектр має

достатньо складну структуру. При аналізі цих спектрів були виявлені спектральні лінії та смуги з максимумами при довжин хвиль: 281, 295, 311 − 316, 328, 336, 348, 352 − 357, 375. 380 − 387, 390, 398, 413 − 421, 427, 452 і 485 нм. Ідентифікація спектральних смуг була проведена на основі робіт [1, 3-5].

Найбільш інтенсивна смуга випромінювання з максимумом 380−387 нм може бути свіченням групи CN (перехід $B^2\Sigma$ – $A^2\Pi$), у цій же області випромінює фрагмент CNC (перехід $^2\Delta$ – $^2\Pi$). Виникнення смуги при 311 −316 нм можуть вносити вклад такі процеси: свічення піримідинового кільця (перехід $\tilde{A}$ – $\tilde{X}$) та іона $CO^+$ (перехід $B^2\Sigma$–$^2\Sigma$), також може,в даній області, виникати смуга OH (перехід $X^2\Pi$ – $A^2\Sigma^+$), свічення якої спостерігається при 309 нм. Свічення групи NCN (перехід $^3\Pi_u$ – $^3\Sigma_{g-}$), а також $CN^+$ (перехід $c^1\Sigma$ – $a^1\Sigma$) спостерігається біля 328 нм. В смузі з максимумом при 336 нм імовірне випромінювання фрагменту NCN (перехід $^3\Pi_u$ – $^3\Sigma_g$), слід зауважити, що в даній області може спостерігатися і свічення молекули азоту $N_2$ (перехід C $^3\Pi_u$ – $B^3\Pi_q$). В області 352 – 357 нм може спостерігатися свічення групи HNCN (перехід $\tilde{A}$ – $\tilde{X}$), а група CNC (перехід $^2\Sigma$ – $^2\Pi$) при 375 нм. В смузі з максимумом 390 нм імовірне випромінювання молекулярного іону азоту $N_2^+$ (перехід B $^2\Sigma$ – $X^2\Pi$). Свічення при 413–421нм може формуватися за рахунок груп CO (перехід $B^1\Sigma$ – $A^1\Pi$) і $N_2CN_2$ (перехід $\tilde{A}$ – $\tilde{X}$), можливе також, в даній області, свічення CH (перехід $A^2\Delta$ – $X^2\Pi$). В області 427 нм можливе свічення групи $N_2CH_2$ (перехід $\tilde{A}$ – $\tilde{X}$), а при 485 нм, скоріш за все, спостерігається випромінювання $H_\beta$.

Деякі смуги в спектрах не вдалося розшифрувати на основі відомої літератури. Зокрема це смуги з максимумами при 281, 295, 348, 398 і 452 нм. Можливо в даних спектрах зафіксоване свічення фрагментів молекул або кластеризованих молекул цитозину, яке не спостерігається в експериментах у високому вакуумі, методами електронного і молекулярного пучків, що перетинаються або паронаповненої комірки.

Отримані нами дані варто співставити з даними робіт [1, 6].

Найбільш повне узгодження даної роботи має місце з результатами роботи [1], яка була виконана методом електронного та молекулярного пучків, що перетинаються. Поряд з цим, нами в умовах розряду було виявлено декілька нових молекулярних смуг. Автори роботи [6] досліджували люмінесценцію цитозину під дією електронного пучка в умовах паронаповненої комірки. Отриманий ними спектр представлений 9 смугами, які за довжинам хвиль співпадають з смугами в спектрі нашої роботи. Поряд з цим в частині ідентифікації окремих смуг ми не згодні з думкою авторів роботи [6]. Зокрема, йдеться про молекулярну смугу з максимумом при 295 нм. Ми вважаємо, що дана смуга належить молекулярному іону цитозину. Смуга в області довжин хвиль 311-316 нм, яку автори [6] представляють як результат випромінювання групи OH, насправді включає в себе випромінювання піримідинового кільця молекули цитозину та молекулярного іона оксиду вуглецю. При цьому, на нашу думку, внесок випромінювання групи OH не є визначальним.

## Висновки

Взаємодія повільних електронів з молекулами цитозину в умовах газового тліючого розряду супроводжується виникненням у діапазоні 200-500 нм спектру люмінесценції складної форми, що свідчить про інтенсивну фрагментацію молекул. Спектр люмінесценції цитозину формують процеси дисоціативного збудження молекул, дисоціативного збудження з іонізацією, збудження електронних рівнів вихідної молекули. Експериментально встановлено, що електрони розряду ефективно руйнують молекулу цитозину продукуючи при цьому атомарний водень. Отримані дані можуть бути використані для оцінки радіаційних змін у молекулах ДНК і РНК при внутрішньому β – опроміненні біоб'єктів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ


1. Sukhovija M.I., Slavik V.N., Shafranyosh I.I., Shimon L.L. Interaction of nucleic acid bases molecules with low-energy electrons // Biopolym. Cell. – 1991. – V. 7. – №. 6. – pp. 77-82.
2. Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I., Shafranyosh M.I. Absolute cross sections of positive- and negative-ion production in electron collision with cytosine molecules // J. Phys. B. – 2006. − V. 39. − № 20. − pp. 4155-4162.
3. Huber K.P., Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules. − New York: Van Nostrand Reinhold, 1979. − 716 p.
4. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules. − New Jersey: Van Nostrand, 1966. – 745 p.
5. Pearse R.W., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. − London: Chapman, 1963. – 562 p.
6. Shpenik V., Erdevdy M., Zvenihorodsky V. Electron impact excitation of the gas phase cytosine molecule // IEP-2015. International conference of young scientists and post-graduates. – Uzhhorod, 18-22 May 2015. – P 133.


Стаття надійшла до редакції 01.06.2016

И.И. Шафраньош, Ю.Ю. Свида, М.И. Суховия, В.Ю. Шкиндя, М.И. Шафраньош
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

# СПЕКТР СВЕЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА В ПАРАХ ЦИТОЗИНА

Выполнены экспериментальные исследования люминесценции постоянного тлеющего электрического разряда в парах цитозина. Получены спектры свечения разряда в области длин волн 200 - 500 нм. В спектре люминесценции обнаружены более 25 спектральных полос. Для части молекулярных полос приведена их наиболее вероятная идентификация.
**Ключевые слова:** цитозин, тлеющий разряд, возбуждение, спектр, спектральные полосы.

PACS 87.15.-v
I.I. Shafranyosh, Yu.Yu. Svyda, M.I.Sukhoviya, V.Yu. Shkyndia, M.I. Shafranyosh
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

# RADIATION SPECTRA OF ELECTRIC DISCHARGE INCYTOSINE VAPORS

**Background:** Various actions on bioinformational DNA and RNA molecules can cause uncontrollable changes in a genotype of living organisms. One such external

factor is high-energy ionizing radiation, which generates intracellular powerful flows of low-energy secondary electrons with energies from 0.1 to tens of electronvolts. The molecules of nitrogen bases, i.e., pyrimidine derivatives (cytosine, thymine, and uracil) and purine derivatives (adenine and guanine) are the important components of the architecture of nucleic acids. Secondary electrons can later initiate dissociative capture, excitation, and ionization of base molecules, which, in their turn, trigger a chain of destructive changes in DNA and RNA macromolecules.

**Materials and methods:** The experimental study of the luminescence vapors cytosine under the conditions of electrical discharge. The technique of the experiment is to obtain and study optical spectra of the luminescence of electric discharge which light up the tube, filled with vapors of cytosine molecules. Experimental conditions were as follows: pressure of molecules vapors ~ $10^{-2}$ Pa, the current intensity of discharge $I_p$ = 10 mA, voltage in the discharge gap – 540V. Class of discharge − smoldering.

**Results:** The resulting luminescence spectra of discharge in the wavelength range from 200 up to 500 nm were obtained. Spectral lines and bands with maxima at wavelengths of 281, 295, 311 − 316, 328, 336, 348, 352 − 357, 375, 380 − 387, 390, 398, 413 − 421, 427, 452 and 485 nm were detected in analyzing of these spectra. For some molecular bands was shown their most likely identification.

**Conclusion:** Experiments on excitation of molecules cytosine in electrical discharge were executed. The luminescence spectrum of cytosine in electrical discharge is forming by the processes of dissociative excitation of molecules, dissociative excitation with ionization, excitation of electronic levels of the original molecule. The experimental approach used in this study made it possible to obtain new data on the electron impact excitation of cytosine molecules.

**Keywords:** cytosine, glow dischange, excitation, spectrum, spectral bands.
PACS NUMBER: 87.15.-v

## REFERENCES

1. Sukhovija M.I., Slavik V.N., Shafranyosh I.I., Shimon L.L. Interaction of nucleic acid bases molecules with low-energy electrons // Biopolym. Cell. – 1991. – V. 7. – №. 6. – pp. 77-82.
2. Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I., Shafranyosh M.I. Absolute cross sections of positive- and negative-ion production in electron collision with cytosine molecules // J. Phys. B. – 2006. − V. 39. − № 20. − pp. 4155-4162.
3. Huber K.P., Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules. − New York: Van Nostrand Reinhold, 1979. − 716 p.
4. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules. − New Jersey: Van Nostrand, 1966. – 745 p.
5. Pearse R.W., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. − London: Chapman, 1963. – 562 p.
6. Shpenik V., Erdevdy M., Zvenihorodsky V. Electron impact excitation of the gas phase cytosine molecule // IEP-2015. International conference of young scientists and post-graduates. – Uzhhorod, 18-22 May 2015. – P 133.

© Ужгородський національний університет

УДК 537.52:621.327
PACS 52.80.-s, 51.50.+v, 52.80.Tn
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.93-99

О.Й. Миня, О.К. Шуаібов, З.Т. Гомокі, В.В. Данило, М.М. Чаварга, Л.Е. Кукрі
Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000
e-mail: bandzigel@gmail.com

# ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСЕКУНДНОГО РОЗРЯДУ НА СУМІШІ ПОВІТРЯ З ПАРАМИ ЦИНКУ

Наведено спектральні та енергетичні характеристики високовольтного наносекундного розряду між електродами з цинку в повітрі атмосферного тиску при малих віддалях між електродами (0,5-3 мм). Представлено будову розрядної комірки з високою неоднорідністю розподілу напруженості електричного поля в розрядному проміжку, в якому за рахунок «втікаючих» електронів та супутнього рентгенівського випромінювання запалюється однорідний розряд малого об'єму. Досліджувана плазма є селективним джерелом випромінювання в спектральному діапазоні 200-270 нм, що може бути використано для розробки безвіконної, ультрафіолетової, «точкової» лампи.

**Ключові слова:** високовольтний наносекундний розряд, цинк, повітря, спектр випромінювання, ультрафіолет.

## Вступ

Дослідження оптичних характеристик плазми наносекундного розряду у повітрі атмосферного тиску при сантиметрових віддалях між металевими електродами показало, що в спектрах УФ випромінювання превалюють смуги другої додатної системи молекули азоту (280-390 нм), радикалів гідроксилу (OH), окислів азоту (NO), електронно-коливні смуги молекули (CN) та окремі спектральні лінії атомарних радикалів (NI, NII, OI, OII) [1]. При зменшенні віддалі між електродами до 0,5-2,0 мм в спектрах випромінювання наносекудного розряду в повітрі появляються спектральні лінії атомів та іонів матеріалу електродів. В цих розрядах створюються умови для значної перенапруги міжелектродного проміжку, при якому частина електронів переходить в режим неперервного прискорення («втікаючі електрони»), досягаючи енергій на рівні амплітуди імпульсу напруги, що прикладений до проміжку. Режим втечі електронів добре задовольняє як нелокальному [2], так і локальному критерію втечі електронів [3]. Пучок «втікаючих» електронів генерується на передньому фронті імпульсу струму і має тривалість меншу за 1 нс. Під дією цього пучка електронів і супутнього йому рентгенівського випромінювання, які виконують роль передіонізації, в проміжках з неоднорідним розподілом напруженості електричного поля в проміжку формується однорідний розряд, який може бути використаний для розробок нових УФ-ламп з малим об'ємом плазмового середовища ($V < 10$ мм$^3$). Такі «точкові» УФ-лампи з короткими імпульсами випромінювання необхідні для застосувань в спектроскопії, фотохімії і фотобіологію.

В працях [4-6] наведені деякі оптичні та енергетичні характеристики «точкових» УФ-ламп на парах заліза, вольфраму, ванадію та міді при віддалі між електродами 0,5 мм і застосуванні імпульсів струму амплітудою близько 20-100 А і тривалістю 2-50 нс.

Оскільки наносекундний розряд відбувається в парах матеріалу електродів та продуктів деструкції молекул повітря, то імовірним є утворення при цих умовах молекул оксидів металів, які в подальшому об'єднуються між собою в наноструктури [7] і можуть бути синтезованими (за межами плазми) на діелектричній підкладці. На даний час такі плівки знаходять застосування в

мікроелектроніці.

В даній статті наведено перші результати дослідження характеристик «точкової» УФ лампи на парах цинку, розряд у якій запалювався в повітрі атмосферного тиску. Така лампа є безвіконною і може бути зроблена без оптичних елементів (віконець).

## 1. Техніка і умови експерименту

Конструкція системи електродів, між якими запалювався наносекундний розряд атмосферного тиску в повітрі, включала розрядну комірку, виготовлену з оргскла товщиною 30 мм і систему цинкових електродів. Розміри комірки складали 125×60 мм (рис.1). З метою зменшення впливу електромагнітних завад на систему реєстрації характеристик розряду, останній було поміщено в екран з металевої сітки. Діаметр циліндричних цинкових електродів складав 5 мм, а радіус заокруглення робочої торцевої частини електродів був рівним 3 мм. Для локалізації розряду між кінчиками цинкових електродів вони розміщувались всередині діелектричних трубок з фторопласту.

Для запалювання розряду на електроди розрядної комірки подавались біполярні імпульси високої напруги тривалістю 50-100 нс амплітудою ±(20-40) кВ. При цьому, між кінчиками цинкових електродів запалювався однорідний розряд тривалістю 50-100 нс з амплітудою імпульсів струму 50-170 А і об'ємом плазми меншим за 10 мм$^3$. При міжелектродній віддалі 2,0 мм розрядний проміжок сильно перенапружений, що створює сприятливі умови для формування пучка електронів високої енергії, які вступають в режим неперервного прискорення і залишають розрядний проміжок [3]. Наносекундний розряд атмосферного тиску навіть при нерівномірному розподілі напруженості електричного поля в міжелектродному проміжку є досить однорідним, як і в працях [4-6], що зумовлено дією системи попередньої іонізації, роль якої в розряді виконує пучок «втікаючих» електронів та супутнє йому рентгенівське випромінювання.

Імпульси напруги на розрядному проміжку і струму високовольтного наносекундного розряду вимірювались за допомогою широкосмугового ємнісного дільника, пояса Роговського та широкосмугового осцилографа 6-ЛОР 04. Часове розділення цієї системи реєстрації складало 2-3 нс. Дослідження просторових характеристик розряду проводилось з використанням цифрового фотореєстратора. Частота слідування імпульсів змінювалась в діапазоні f = 35-1000 Гц. Для реєстрації спектрів випромінювання плазми використовувався монохроматор МДР-2, фотоелектронний помножувач ФЭУ-106, підсилювач постійного струму та електронний потенціометр КСП-4. Випромінювання плазми розряду аналізувалось в спектральній області 200-650 нм. Система реєстрації випромінювання розряду калібрувалась за випромінюванням дейтерієвої лампи в спектральному діапазоні 200-400 нм та банд-лампи в діапазоні 400-650 нм.

Вимірювання абсолютної потужності випромінювання точкової лампи проводилось за допомогою ультрафіолетового вимірювача абсолютної потужності випромінювання «ТКА-ПКМ», який був налаштований на вимірювання в спектральному діапазоні 200-400 нм.

## 2. Оптичні характеристики

На рис.2 наведено апаратний спектр випромінювання плазми наносекундного розряду між цинковими електродами в повітрі атмосферного тиску. Оскільки спектральна чутливість системи ФЭУ-106 + монохроматор МДР-2 при зменшенні довжини хвилі з 300 до 200 нм зменшується більше ніж на порядок, то основними в спектрі випромінювання є група інтенсивних спектральних ліній атома та іона цинку на ділянці 200-215 нм.

На рис.3 ця група ліній приведена з врахуванням відносної спектральної чутливості системи реєстрації випромінювання плазми. З спектральних ліній атома цинку виділялись наступні лінії згідно нумерації на рис.3: 1 - 207,0

нм; 2 - 207,9 нм; 3 - 208,7 нм; 4 - 209,8 нм; інтенсивними іонними лініями цинку в цій групі були група нерозділених ліній 7 - (201,2+202,5+203,9 ) нм; 8 - (206,2+206,4) нм; 9 - 207,9 нм; 10 - 209,9 нм; 11 - 210,2 нм Zn II.

В другій за інтенсивністю випромінювання групі спектральних лінії плазми цинку (ділянка 240-255 нм) найбільш інтенсивними були атомарні лінії 242,6 нм; 247 нм, а спектральні лінії 250,2; 255,8 нм Zn I, характерні для лампи низького тиску [8], були малоінтенсивними. В порівнянні з даними праці [8], УФ спектр випромінювання в цій ділянці спектру включав значно більше інтенсивних спектральних ліній. В ближній УФ і видимій ділянках спектру спектральні лінії цинку випромінювались на фоні широких смуг з максимумами при довжинах хвилі 380 нм і 450 нм, шо може бути зумовлено випромінюванням молекули оксиду цинку (ZnO).

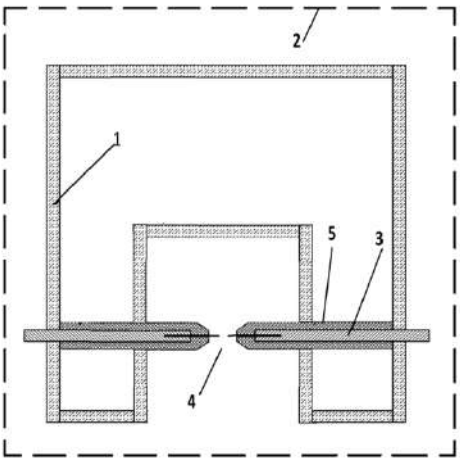



Рис.1. Будова УФ-випромінювача на парах цинку: 1 – корпус випромінювача з оргскла, 2 – екран з металевої сітки, 3 – система утримання електродів і регулювання міжелектродної віддалі, 4 – цинкові електроди, 5 – ізолятори з фторопласту.

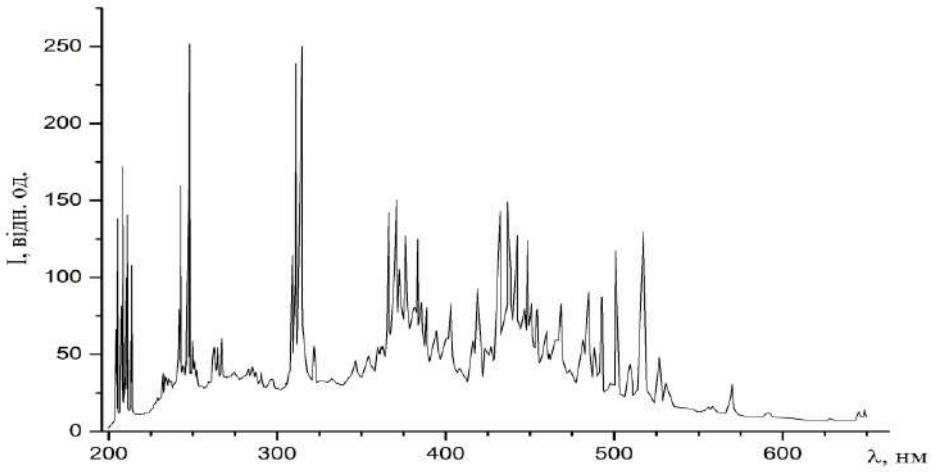



Рис.2. Апаратний спектр випромінювання плазми наносекундного розряду з цинковими електродами в повітрі при міжелектродній віддалі d = 2 мм.

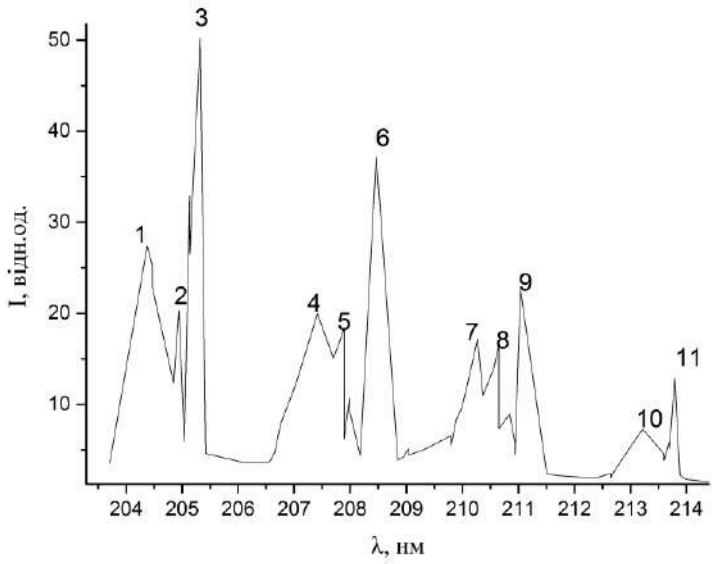



Рис.3. Ділянка спектру випромінювання наносекундного розряду (приведена до відносної спектральної чутливості фотопомножувача та монохроматора) в парах цинку з найбільш інтенсивними спектральними лініями

На рис.4 наведено залежності відносної інтенсивності УФ-випромінювання плазми цинку в спектральному діапазоні 200-280 нм від частоти слідування імпульсів та величини напруги на робочій ємності високовольтного модулятора. Найбільший вплив на інтенсивність УФ випромінювання мало збільшення частоти слідування імпульсів, особливо в діапазоні 500-1000 Гц (рис.4.). Величина абсолютної потужності УФ випромінювання змінюється у цьому діапазоні в межах 10 - 100 мВт.

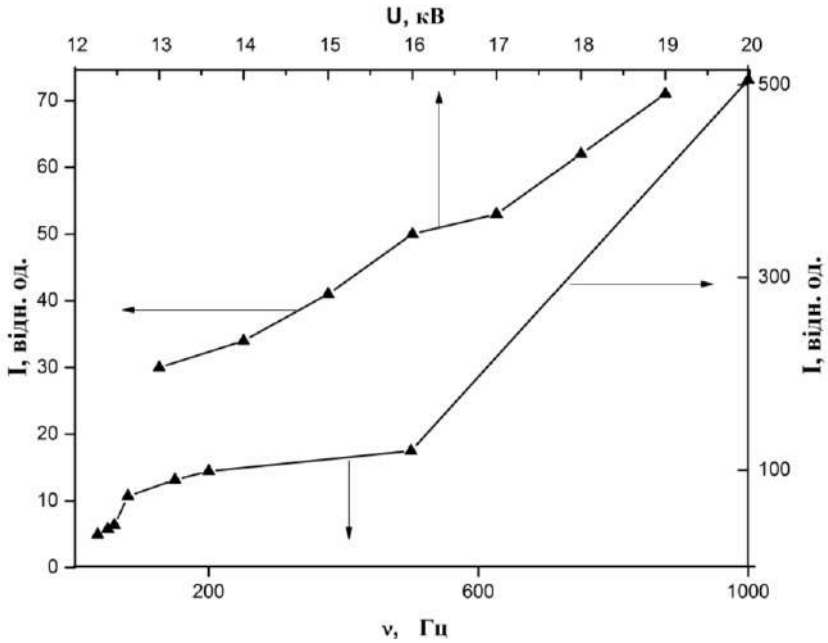



Рис.4. Залежність середньої потужності УФ-випромінювання (діапазон 200-280 нм) наносекундного розряду від частоти слідування імпульсів (при напрузі U = 13 кВ, верхня крива) та від напруги на робочому конденсаторі високовольтного імпульсного модулятора (при частоті ν = 35 Гц, нижня крива).

Оцінки густини електронів в подібній плазмі показують, що густина електронів та іонів плазми велика і знаходиться в діапазоні $10^{15} – 10^{17}$ см$^{-3}$. При таких умовах найбільш імовірними процесами заселення верхніх збуджених станів атомів і іонів цинку можуть бути електрон-іонна рекомбінація [9] та збудження іонів цинку електронами. Ефективні перерізи таких процесів досить великі і знаходяться для цинку в діапазоні $10^{-16} – 10^{-17}$ см$^2$.

Таким чином, дослідження характеристик сильнострумового наносекундного розряду між електродами з цинку в повітрі атмосферного тиску показало, що на його основі може бути розроблена селективна, безвіконна ультрафіолетова лампа для застосувань в спектроскопії та мікро-нанотехнологіях.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ


1. Pai D. Z. Nanosecond repetitively pulsed discharge in air at atmospheric pressure - the spark regime / D. Z. Pai, D. L. Lacoste, - Plasma Souces Sci. Technol. 2010. V.19. 065015 (10 pp).
2. Бабич Л.П. Высоковольтный нано-секундный разряд в плотных газах при больших перенапряжениях, разви-вающийся в режиме убегания электронов / Л. П. Бабич, Т. В Лойко, В. А. Цукерман.- УФН. 1990. Т.160, № 7. С.49-72.
3. Tarasenko V. F. Electron ruway mechanism in dense gases and the production of high power subnanosecond electrons beams / V. F. Tarasenko, S. I. Yakovlenko. - UFN. 2004. V.174. N 9, P.953-971.
4. Точечный источник УФ излучения с частотой 1 кГц и короткой длительно-стью импльса / Е. Х. Бакшт, В. Ф. Тарасенко, Ю. В. Шутько, М. В. Ерофеев. - Изв. ВУЗов. Физика. 2011. № 11. С.91-94.
5. Point-like pulse-periodic UV radiation Source wich short pulse duration / E. Kh. Bakst, V. F. Tarasenko, Yu. V. Shut'ko, M. M. V. Erofeev. - Quantum Electronics - 2012. V.42, N 2. P.153-156.
6. Shuaibov A. K. Emission Characteristics of the Catode Region of nanosekond Discharge in Atmospheric-Pressure Air / A. K. Shuaibov, G. E. Laslov, Ya. Yu. Kozak. - Optics and Spektroscopy. 2014. V.116, №.4. P.552-556.
7. Itina T. E. Nanoparticle formation by laser ablation in air and by spark disharge at atmospheric pressure / T. E. Itina, A. Voloshko. - Appl. Phys. B. DOI 10. 1007/s00340-o13-5490-6.
8. Комбинированный излучатель для спектрофотометров на область спектра 200-1000 нм / С. И. Максимов, А. В. Кретинина, Н. С Фомина, Л. Н. Галль.- Научное приборостроение. 2015. Т.25, № 1. С.36-41.
9. Гомонай А.Н. Радиационній распад автоионизационніх состояний в про-цессе диєлектронний рекомбинации ионов $Zn^+$ и $Cd^+$ // ЖПС. 2015. Т82. N №1. С.17-22.


Стаття надійшла до редакції 19.05.2016 р.

А.И. Миня, А.К. Шуаибов, З.Т. Гомоки, В.В. Данило, М.М. Чаварга, Л.Е. Кукри
Ужгородский национальный университет, г. Ужгород, ул. Пидгирна 46, Украина, 88000
e-mail: bandzigel@gmail.com

# ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСЕКУНДНОГО РАЗРЯДА НА СМЕСИ ВОЗДУХА С ПАРАМИ ЦИНКА

Приведены спектральные и энергетические характеристики высоковольтного наносекундного разряда между электродами из цинка в воздухе атмосферного давления при малых расстояниях между электродами (0,5-3 мм). Представлены строение разрядной ячейки с высокой неоднородностью распределения напряженности электрического поля в разрядном промежутке, в котором за счет «убегающих» электронов и сопутствующего рентгеновского излучения зажигается однородный разряд малого объема. Исследуемая плазма является селективным источником излучения в спектральном диапазоне 200-270 нм, что может быть использовано для разработки безоконные, ультрафиолетовой, «точечной» лампы.
Ключевые слова: высоковольтный наносекундный разряд, цинк, воздух, спектр излучения, ультрафиолет.

PACS 52.80.-s, 51.50.+v, 52.80.Tn
O.Y. Minya, O.K. Shuaibov, Z.T. Homoki, V.V. Danylo,
M.M. Chavarga, L.E. Kukri
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Pidhirna Str., 46
e-mail: bandzigel@gmail.com

# OPTICAL CHARACTERISTICS OF NANOSECOND DISCHARGE ON A MIXTURE OF AIR WITH VAPORS ZINC

**Introduction:** Research optical characteristics of plasma nanosecond discharge in the air between metal electrodes showed that UV spectra prevail band molecules of $N_2$, OH, NO, CN and spectral lines NI, NII, OI, OII. As the distance between the electrodes to 0.5-2.0 mm in the spectra of radiation level in the air appear spectral lines of atoms and ions electrode material. These "point" UV lamp with short pulses of radiation needed for applications in spectroscopy, photochemistry and photobiology.
**Purpose:** This article presents the results of research performance "point" UV lamps based on zinc electrodes at atmospheric pressure.
**Methods:** Investigated spectral, electrical and optical properties. At the lamp electrodes submitted bipolar pulses of high voltage 50-100 ns duration, amplitude of ± (20-40) kV. Thus, between the zinc electrode ignited uniform discharge duration of 50-100 ns, pulse amplitude current 50-170 A and plasma volume less than 10 $mm^3$. An spectral and power characteristics of high-voltage nanosecond discharge between the zinc electrodes in air atmospheric pressure at small distances between the electrodes. This plasma is a selective source of radiation in the spectral range 200-270 nm.
**Conclusion:** Thus, the study of characteristics nanosecond discharge between the zinc electrodes in air of atmospheric pressure showed that based on it can be developed selective, windowless ultraviolet lamps for applications in spectroscopy and micro-nanotechnologies.
**Keywords:** high-voltage nanosecond discharge, zinc, air, emission spectrum, ultraviolet.
PACS NUMBER: 52.80.-s, 51.50.+v, 52.80.Tn

REFERENCES

1. Pai D. Z. (2010) Nanosecond repetitively pulsed discharge in air at atmospheric pressure - the spark regime / D. Z. Pai, D. L. Lacoste, C.O. Laux. - Plasma Souces Sci. Technol. 2010. V.19. 065015 (10 pp).
2. Babich L. P, Loiko T. V, Tsukerman V. A, (1990), "High-voltage nanosecond discharge in a dense gas at a high overvoltage with runaway electrons", Sov. Phys. Usp. 33 (7) pp. 521–540.
3. Tarasenko V. F. (2004), “Electron runaway mechanism in dense gases and the production of high-pover subnanosecond electrons beams”. UFN. Volume.174. No. 9, pp. 953-971.
4. Baksht E. H, Tarasenko V. F, Shut'ko Ju. V, Erofeev M. V, (2011), “Spot UV light source with a frequency of 1 kHz and a short pulse duration” [“Tochechnyj istochnik UF izluchenija s chastotoj 1 kGc i korotkoj dlitel'nost'ju impul'sa”], - Izv. VUZov. Fizika. No 11, pp. 91-94.
5. Bakst E. Kh., Tarasenko V. F. (2012), “Point-like pulse-periodic UV radiation Source wich short pulse duration”, Quantum Electronics. Volume. 42, No. 2. pp. 153-156.
6. Shuaibov A. K. (2014), “Emission Characteristics of the Catode Region of nanosekond Discharge in Atmospheric-Pressure Air”, Optics and Spektroscopy. Volume. 116, No. 4. pp. 552-556.
7. Itina T. E. (2009) Nanoparticle formation by laser ablation in air and by spark disharge at atmospheric pressure / T. E. Itina, A. Voloshko. - Appl. Phys. B. DOI 10. 1007/s00340-o13-5490-6.
8. Maksimov S. I, Kretinina A. V, Fomina N. S,. Gall L. N, (2015), “Combined radiator for spectrophotometers for the spectral region 200-1000 nm” [“Kombinirovannyj izluchatel' dlja spektrofotometrov na oblast' spektra 200-1000 nm”], Nauchnoe priborostroenieT.25, No 1. pp. 36-41.
9. Gomonai, A.N, (2015), “Radiative Decay of Autoionizing $np^2$-States During Dielectronic Recombination of $Zn^+$ and $Cd^+$ Ions”, J Appl Spectrosc , Vol. 82, No. 1, pp. 17–22.

© Ужгородський національний університет

УДК 533.9
PACS 52.80.-s, 51.50.+v, 52.80.Tn
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.100-105

В.В. Данило, І.В. Шевера, О.Й. Миня, З.Т. Гомокі, Д.А. Калімулліна, О.К. Шуаібов, М.М. Чаварга.
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: igor.shevera@uzhnu.edu.ua

# ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ІМПУЛЬСНОГО РОЗРЯДУ НАД ПОВЕРХНЕЮ ВОДНОГО РОЗЧИНУ ХЛОРИСТОГО ЦИНКУ

Досліджено просторові, спектральні та електричні характеристики наносекундного розряду над поверхнею дистильованої води та водяного розчину хлористого цинку. В спектрі випромінювання плазми спостерігалося випромінювання другої позитивної системи молекул азоту та випромінювання радикалів OH*. Імпульс струму амплітудою 170 А, тривалістю 60 нс формувався імпульсом напруги амплітудою близько 30 кВ та забезпечував пікове значення потужності на рівні 4 МВт та енергетичний внесок за імпульс ~ 0,13 Дж.

**Ключові слова**: наносекундний розряд, дистильована вода, водяний розчин хлористого цинку.

## Вступ

Серед нових ефективних способів синтезу наноструктур важливе місце належить методу, заснованому на електричному розряді в рідинах. До переваг цього методу слід віднести можливість регулювання параметрів синтезованих часток шляхом варіації режимів розряду, досить висока продуктивність з можливістю масштабування процесу синтезу, порівняно проста конструкція реактора та нескладний процес підготовки вихідних матеріалів [1]. Недоліком таких реакторів є швидке розпорошення електродів і не керована зміна віддалі між електродами. Тому більш перспективним є використання наносекундного розряду над поверхнею води і розчинів солей металів у воді [2]. Високі показники очищення води наносекундним коронним розрядом обумовлені, в першу чергу, наявністю в розрядному проміжку сильного електричного поля, напруженість якого значно перевищує порогове значення при якому починає протікати більшість корисних для очищення води плазмохімічних реакцій в повітрі.

Також відомо, що при наносекундному розряді з рідинним електродом виникають хімічно активні частки, що володіють більшим окислювальним потенціалом, ніж озон який утворюється при очищені води методом озонування. До хімічно більш активних частинок ніж озон, відносяться радикал OH і атомарний кисень. Радикал OH ефективно утворюється, наприклад, при протіканні імпульсних коронного або бар'єрного розрядів у вологому повітрі [3,4]:

$$e + H_2O \rightarrow e + H + OH \quad (1)$$

$$O(^{\prime}D) + H_2O \rightarrow 2OH\,. \quad (2)$$

Перші результати дослідження наносекундного розряду над поверхнею електроліту нами приведені в праці [5].

В даній статті наведені результати розробки вдосконаленого газорозрядного плазмохімічного реактора з електролітичним електродом підвищеної площі, який призначений для синтезу наноструктур оксидів металів в повітрі атмосферного тиску.

## 1. Техніка та умови експерименту

Одним з елементів експериментальної установки є розрядна комірка, схема якої наведена на рис. 1. В комірці запалювався імпульсно-періодичний наносекундний розряд над поверхнею водяного розчину хлористого цинку, що відбувався між системою електродів: «лезо-лезо».

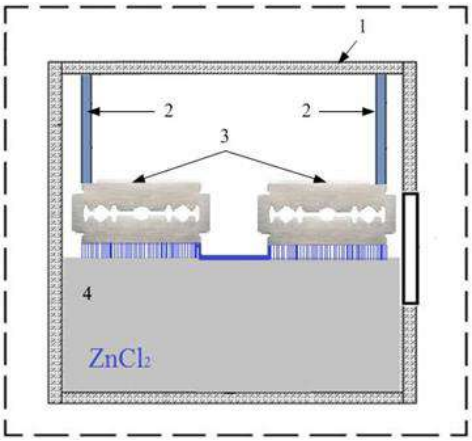



Рис.1. Будова розрядної комірки з поворотними електродами: 1 – кювета з органічного скла; 2 – регулювальні електродні гвинти; 3 – леза; 4 – водний розчин хлористого цинку.

На верхньому фланці комірки змонтована електродна система типу «лезо-лезо». Відстань між електродами можна було варіювати за допомогою поворотних кріплень електродів.

В експерименті віддаль між лезами та поверхнею розчину варіювалась в межах 0…5 мм. Рівень робочої рідини підтримувався за допомогою крапельної системи. Робочою рідиною був водяний розчин хлористого цинку. Для збудження розряду використовувався наносекундний блок живлення з частотою слідування імпульсів 35…1000 Гц та напругою 25…40 кВ. За рахунок повороту лез навколо осі кріплення відстань між ними змінювалась в межах 3…80 мм.

Іншими не менш важливими елементами експериментальної установки є високовольтне імпульсно-періодичне джерело живлення, що живило розрядку комірку. Також для реєстрації оптичного випромінювання та електричних характеристик (сили струму та напруги) використовувався спектральний прилад ДФС-12 та МДР-2 та багатоканальний наносекундний осцилограф 6-ЛОР. На рис. 2 наведено схему експериментальної установки.

Випромінювання плазми, що реєструвалося у спектральному діапазоні λ=196-663 нм надходило через вхідну щілину спектрометра з дифракційною решіткою 1200 штрихів/мм. На виході спектрометра для детектування випромінювання використовувався фотоелектронний помножувач ФЕП-106, підключений до підсилювача постійного струму. Сигнал з останнього надходив на аналого-цифровий перетворювач і далі подавався для обробки на персональний комп'ютер.

Осцилограми струму фіксувалися на фотокамеру, а вже пізніше були оцифровані за допомогою відповідного програмного забезпечення.

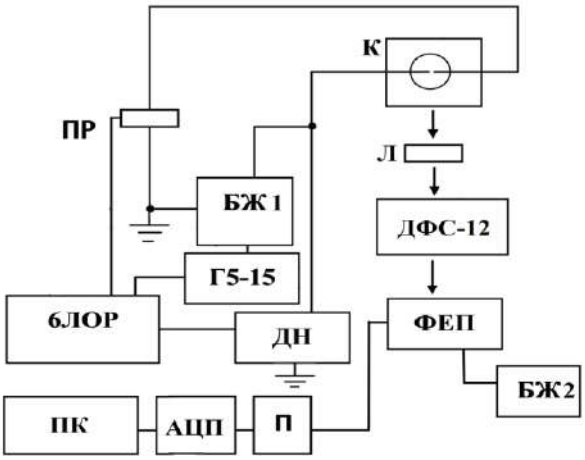



Рис.2. Блок-схема експериментальної установки: БЖ1 – блок живлення розряду; К – розрядна комірка; Л – збиральна лінза; ДФС-12 – спектрометр; ФЕП – фотоелектричний помножувач; БЖ2 – блок живлення ФЕП; П – підсилювач; АЦП – аналого-цифровий перетворювач сигналу; ПК – персональний комп'ютер; ПР – пояс Роговського; ДН – дільник напруги для визначення спаду напруги в колі; Г5-15 – генератор імпульсів; 6ЛОР – осцилограф.

Дослідження розряду (з різним розміщенням електродів, а саме з міжелектродною віддаллю 3, 10, 25 та 80 мм) над поверхнею дистильованої води та водного (10 % та 20 %) розчину солі хлористого цинку. Схеми розміщення електродів наведено на рис. 3.

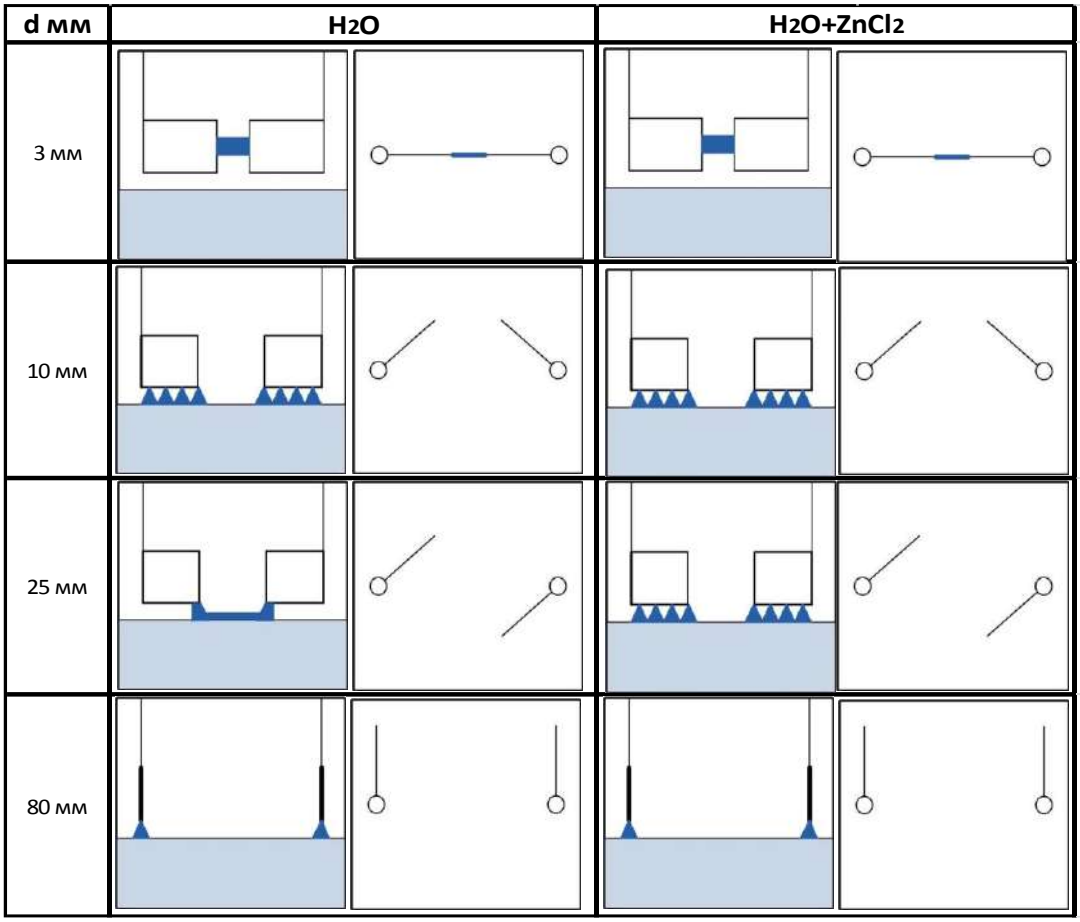



Рис. 3. Схеми електродних систем розрядної комірки.

## 2. Характеристики розряду

При міжелектродній віддалі в 3 мм реалізовувався іскровий розряд між лезами в повітряному проміжку. Вигляди розрядів над дистильованою водою та водним розчином солі практично не відрізнялися. При міжелектродній віддалі в 10 мм розряд над дистильованою водою поширювався у вигляді іскри по поверхні води, тоді як над водним розчином солі іскра не спостерігалася, а мали місце тоненькі стрімери між лезами та поверхнею розчину по всій довжині лез. Схожий стрімерний вигляд мав місце при міжелектродній віддалі в 80 мм над поверхнями як дистильованої води, так і над поверхнею розчину солі. Свічення розряду мало синьо-фіолетовий відтінок і заповнювало майже весь проміжок між лезами та поверхнею рідин. У цьому випадку проходження електричного струму відбувалося наступним шляхом: від леза на рідину через приповерхневий повітряний шар (3 мм), далі в рідині та знову через приповерхневий повітряний шар на лезо.

Кожний окремий експеримент з дослідження спектральних характеристик тривав від 30 до 60 хвилин. Дослідження спектрів проводилось системою реєстрації МДР-2 з ФЕП-106 в області 196…663 нм.

Спектр випромінювання іскрового розряду через повітряний проміжок (3 мм) був майже ідентичним для випадків з дистильованою водою та розчином солі хлористого цинку. Спостережуваний континуум пов'язаний з іскровим режимом протікання розряду (рис.4).

На рис. 5. представлено спектр випромінювання розряду, який представляв собою набір тоненьких стрімерів вздовж обох лез. На відміну від іскрового режиму інтенсивність смуг у спектрі була меншою. Аналогічно у спектрі домінували смуги випромінювання молекули азоту.

Використовуваний наносекундний імпульсний блок живлення розряду дозволяв фіксовано змінювати частоту слідування імпульсів розряду зі значеннями 35, 80, 150, 350, 1000 Гц.

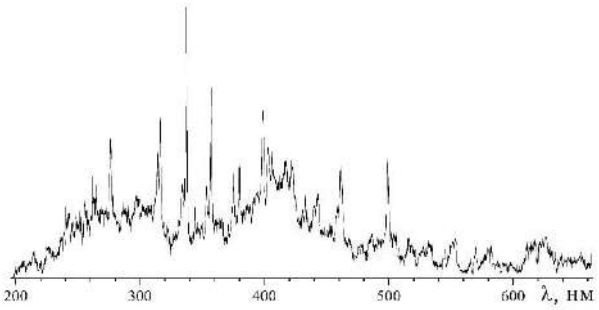



Рис. 4. Спектр випромінювання іскрового розряду при міжелектродній віддалі 3 мм через повітряний проміжок.

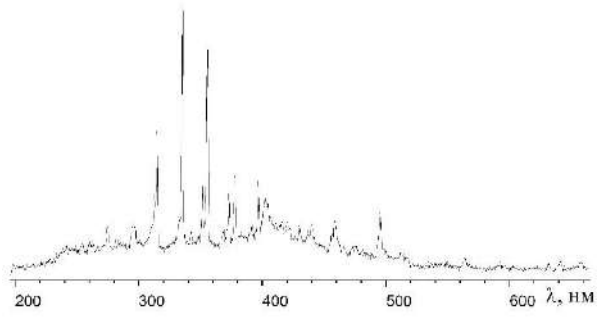



Рис. 5. Спектр випромінювання стрімерного розряду над поверхнею водного розчину хлористого цинку при міжелектродній віддалі 80 мм.

За допомогою багатоканального осцилографа проводився запис часових залежностей струму розряду і напруги на розрядному проміжку. Запис залежностей здійснювався для випадків з дистильованою водою (рис.6) та водним розчином хлористого цинку (рис.7) при різних між-електродних віддалях (рис.8) і, як наслідок, різних режимах протікання розряду. За осцилограмами струму та напруги розраховувались часові залежності потужності та величина вкладуваної в розряд енергії.

Амплітуда першого імпульсу напруги визначається початковим опором розрядного проміжку, який складається з шару повітря та рідини. Збільшення величини повітряного шару викликало зниження амплітуди струму. Початок імпульсу струму починався на спаді першого імпульсу напруги. Наявність різких спадів на імпульсі напруги можна пояснити присутністю стрімерів – іскрових канальців у розряді, які виникають внаслідок іонізації розрядного проміжку упродовж першого імпульсу.

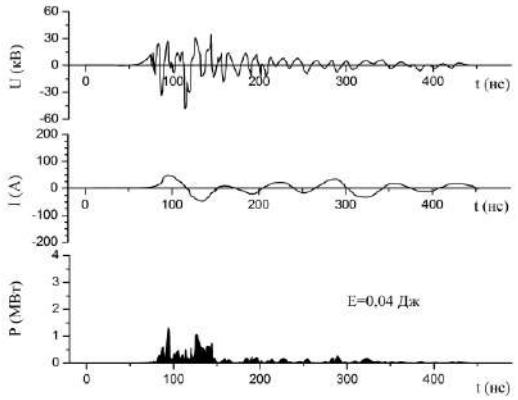



Рис. 6. Часові залежності напруги, сили струму та потужності розряду (іскровий режим в повітрі) над поверхнею дистильованої води при відстані між лезами 10 мм.

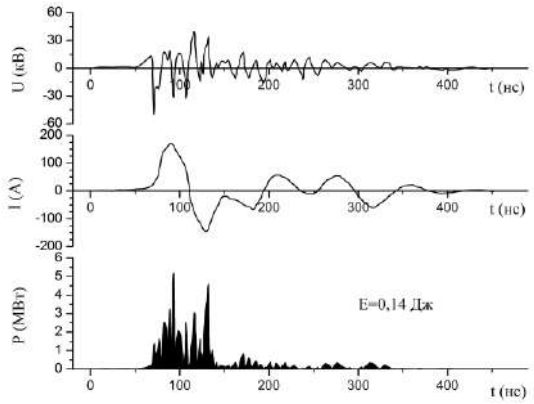



Рис. 7. Часові залежності напруги, сили струму та потужності розряду (стрімерний режим) над поверхнею водного розчину хлористого цинку при відстані між електродами 10 мм.

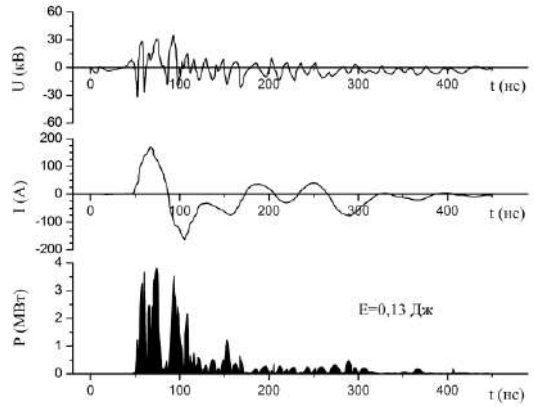



Рис. 8. Часові залежності напруги, сили струму та потужності розряду (стрімерний режим) над поверхнею водного розчину хлористого цинку при відстані між електродами 80 мм.

Аналіз струму та напруги для розряду над поверхнею водного розчину хлористого цинку в стрімерному режимі при між електродній віддалі 80 мм виявив, що струм амплітудою 170 А, тривалістю першого півімпульсу близько 40 нс і повною тривалістю близько 60 нс формувався імпульсом напруги амплітудою біля 30 кВ та забезпечував пікове значення потужності в основній частині імпульсів напруги і струму на рівні 4 МВт, а енерговклад за імпульс сягав ~ 0,13 Дж. Аналіз осцилограм струму в дистильованій воді та на водному розчині хлористого цинку показав, що сила струму в розряді над поверхнею останнього зростає, що пов'язане з утворенням носіїв заряду у рідині.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ


1. Ротберг Ф.Г., Гусаров В.В., Коликов В.А., Воскресенская И.П, и др Исследование физико-химических свойств наночастиц, полученных с помощью импульсных электрических разрядов в воде // ЖТФ. 2012. Т.82 , вып.12 . С. 33-36.
2. Божко И.В., Фальковский Н.И. Коронный разряд на поверхность электропроводящей жидкости и его использование для обработки воды. //Технічна електро-динаміка. 2007. №2. С. 9-14.
3. Pokryvailo A., Wolf M., Jankelevich J. High – power pulsed corona for treatment of pollutans in heterogenous melia //IEEE transactions plasma science. – 2006. – V.34. – № 5. – PP. 1731–1743.
4. Ono R., Oda T. Dynamics of ozone and OH radicals generated by pulsed corona discharge in humid-air flow reactor measured by laser spectroscopy // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93. – № 10. – PP. 5876–5882.
5. A.K.Shuaibov, I.V.Shevera, Ya.Yu.Kozak, G.V.Kentesh. Characteristics of a nanosecond discharge in atmospheric air with a liquid electrolytic electrode. /Technical Physics. 2014, Volume 59, Issue 6, PP 928-931.


Стаття надійшла до редакції 31.05.2016.

В.В. Данило, И.В. Шевера, А.И. Миня, З.Т. Гомоки,
Д.А. Калимуллина, А.К. Шуаибов, М.М. Чаварга
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

# ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРИСТОГО ЦИНКА

Исследованы пространственные, спектральные и электрические характеристики наносекундного разряда над поверхностью дистиллированной воды и водного раствора хлористого цинка. В спектре излучения плазмы разряда наблюдалось излучение второй положительной системы молекул азота и излучения радикалов ОН*. Импульс тока (170 А, 60 нс) формировался импульсом напряжения (~30 кВ) и обеспечивал пиковое значение мощности на уровне 4 МВт и энерговклад за импульс ~ 0,13 Дж.

**Ключевые слова:** наносекундный разряд, дистиллированная вода, водный раствор хлористого цинка.

PACS 52.80.-s, 51.50.+v, 52.80.Tn

V.V. Danylo, I.V. Shevera, O.Y. Minya, Z.T. Homoki, D.A. Kalimullina, O.K. Shuaibov, M.M. Chavarga,
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

# INVESTIGATION OF CHARACTERISTICS OF PULSE DISCHARGE ABOUT SURFACE WATER SOLUTION OF ZINC CHLORIDE

**Introduction:** Among the new effective methods of synthesis of nanostructures important place belongs method based on electric discharge in liquids. The advantages of this method include the ability to adjust the parameters of the synthesized particles by variations in discharge mode, high performance, simple design of the reactor, the process of preparation of raw materials.
**Purpose:** This article presents the results of the development of gas-discharge plasma chemical reactor with electrolytic electrode is designed for the synthesis of nanoparticles of metal oxides.
**Methods:** Investigated spatial, spectral and power characteristics nanosecond discharge about surface of distilled water and solution of zinc chloride.
**Results:** In the emission spectrum of plasma emission observed the second positive system of nitrogen molecules and radiation radical OH*. Current pulse amplitude of 170 A, a duration of 60 ns shaped pulse voltage amplitude of about 30 kV and provide peak power of 4 MW and an energy payment for pulse ~ 0.13 J.
**Conclusion:** In the spectrums dominated by emission band of nitrogen molecules. Analysis of current oscillograms in distilled water and solution showed that the increase of current in the discharge above the surface of solution of zinc chloride associated with the formation of the charge carriers in the liquid.
**Keywords:** nanosecond discharge, distilled water, a water solution of zinc chloride.
PACS NUMBER: 52.80.-s, 51.50.+v, 52.80.Tn

REFERENCES

1. Rotberh F.H. (2012), “analysis of physicochemical properties of nanoparticles obtained by pulsed electric discharges in water”, J. JTF. No. 12, pp. 33-36.
2. Bozhko I.V., (2007), “Corona discharge on the surface of conductive liquids and its use for the treatment of water.” [“Koronnyi razriad na poverkhnost elektroprovodiashchei zhidkosti i eho ispolzovanie dlia obrabotky vody.”], J. Tekhnichna elektrodynamika. No.2, pp. 9-14.
3. Pokryvailo A., Wolf M., Jankelevich J. (2006), “High – power pulsed corona for treatment of pollutans in heterogenous melia”, IEEE transactions plasma science. Volume.34. No 5. pp. 1731–1743.
4. Ono R., Oda T. (2003), “Dynamics of ozone and OH radicals generated by pulsed corona discharge in humid-air flow reactor measured by laser spectroscopy”, J. Appl. Phys. Volume. 93. No. 10. – pp. 5876–5882.
5. A.K.Shuaibov, I.V.Shevera, Ya.Yu.Kozak, G.V.Kentesh. (2014), “Characteristics of a nanosecond discharge in atmospheric air with a liquid electrolytic electrode”. Technical Physics., Volume 59, Issue 6, pp 928-931.

© Ужгородський національний університет

УДК 539.19
PACS 87.15.-v
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.106-112
Ю.Ю. Свида, М.І. Шафраньош, Е. Шамудовський, І.І. Перчак,
М.О. Маргітич, М.І. Суховія, М.М. Чаварга, І.І. Шафраньош
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: ivanshafr@gmail.com

# ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ МОЛЕКУЛ ГУАНІНУ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ ПІД ДІЄЮ ПУЧКА ЕЛЕКТРОНІВ

Отримано спектри люмінесценції ізольованих молекул гуаніну в області довжин хвиль 250-500 нм під дією пучка повільних електронів. У спектрі спостерігаються біля 19 спектральних смуг і ліній. Показано, що спектр випромінювання гуаніну формують процеси дисоціативного збудження молекул, дисоціативного збудження з іонізацією, збудження електронних рівнів вихідної молекули. Спостерігається явище трансмутації азотистої основи гуаніну. Обговорюються біофізичні наслідки отриманих результатів.
**Ключові слова:** електронний пучок, паронаповнена комірка, гуанін, спектр, спектральні смуги, фрагменти.

## Вступ

Азотисті основи: аденін, гуанін, тимін, урацил і цитозин є найважливішими складовими макромолекул ДНК і РНК. Природний енергетичний стан і нативна структура цих компонентів зумовлює функціонування нуклеїнових кислот як генетичних біомолекул, а також забезпечує синтез білків і регуляторні процеси на молекулярному і клітинному рівнях. Водночас, характеристики енергетичного стану нуклеотидних основ і їх цілісність можуть бути зміненими зовнішніми факторами. До таких факторів відносяться, зокрема, потоки повільних електронів, які у великій кількості утворюються в біоструктурах при проходженні через них високоенергетичного випромінювання. Повільні електрони при зіткненнях з нуклеїновими кислотами збуджують їх енергетичні стани, іонізують або ж взагалі руйнують (фрагментують) молекули. Фізична картина цих процесів може бути отримана в дослідженнях люмінесценції азотистих основ під дією електронів, що і є метою даної роботи. Зазначимо, що подібні дослідження молекул гуаніну у відомій нам літературі відсутні.

## Експериментальна установка та методика дослідження

У роботі був використаний оптичний метод дослідження. Газова фаза молекул гуаніну формувалася шляхом нагрівання полікристалічного порошку гуаніну в окремому металевому контейнері (див. рис. 1). Зазначимо, що цей етап досліджень виявився складним і представляв собою окрему задачу. Визначальною вимогою для розв’язання цієї задачі є уникнення термічної фрагментації гуаніну. Успіху в цьому етапі досліджень було досягнуто спеціальною методикою тривалого вакуумного помпування та повільним зростанням температури контейнера. Температура контейнера з порошком гуаніну контролювалася заздалегідь прокаліброваною термопарою з похибкою ± 1 К. При досягненні температури, при якій концентрація газової фази гуаніну дозволяла реєструвати свічення, починалась реєстрація спектрів люмінесценції гуаніну із поступовим підвищенням температури контейнера на 10 К. Температурний діапазон, в якому відносні інтенсивності молекулярних смуг в оптичних спектрах були незмінними, а також аналіз мас-спектрів гуаніну,

отриманих нами раніше [1], дозволили визначити робочу температуру, при якій термічна фрагментація була нехтовно мала. У дослідженнях використовувався препарат гуаніну фірми Sigma-Aldrich (чистота 99 %). Температура, при якій проводилися дослідження, становила 390 К.

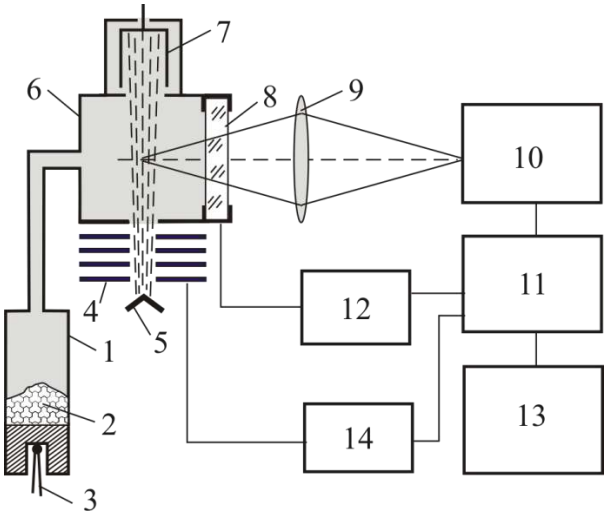



Рис. 1. Блок-схема експерименту для дослідження люмінесценції молекул гуаніну
1 – контейнер з кристалічним гуаніном; 2 – препарат гуаніну; 3 – термопара; 4 – електронна гармата; 5 – вольфрамовий катод; 6 – паронаповнена комірка; 7 − циліндр Фарадея; 8 – кварцове віконце; 9 – конденсор; 10 – спектрофотометр; 11 − блок реєстрації та управління експериментом; 12 − джерело скануючого потенціалу електронного пучка; 13 – принтер; 14 – джерело модуляції електронного пучка.

Утворена газова фаза гуаніну по паропроводу поступала у замкнену комірку (кубічної форми) об'ємом ~ 2 см$^3$. Випромінювання крізь кварцове віконце виходило із комірки і за допомогою конденсора фокусувалося на вхідну щілину дифракційного монохроматора МДР-23, обернена лінійна дисперсія якого становить 1,3 нм/мм (у діапазоні $\lambda$ = 200 – 800 нм). Виділене монохроматором випромінювання детектувалося фотоелектронним помножувачем (ФЕП) типу ФЕУ-106, вихідний сигнал якого поступав у блок реєстрації та управління експериментом.

Пучок електронів формувався триелектродною гарматою з вольфрамовим катодом. На одній із зовнішніх граней комірки монтувалася діафрагма (діаметр 1,5 мм) для вводу електронного пучка та його електронно-оптична система, а на протилежній – приймач пучка електронів (циліндр Фарадея). Комірка поміщалась у магнітне поле так, що його силові лінії були паралельними електронному пучку. Калібрування шкали енергій електронів здійснювалося за величиною енер-гетичного порогу збудження спектральної лінії з довжиною хвилі $\lambda$ = 486,1 нм ($H_\beta$ серія Бальмера) з точністю ± 0,3 еВ.

Індукція магнітного поля становила ~ 1,2 · 10$^{-2}$ Тл. Експерименти проводились при таких умовах: сила струму пучка електронів складала ~ 4 · 10$^{-5}$ А при енергетичній неоднорідності електронів на пів-висоті їх енергетичного розподілу $\Delta E_{½}$ ~ 0,3 еВ; тиск залишкових газів у камері, де розміщалася комірка з парами гуаніну, становив ~ 1 · 10$^{-5}$ Па. Для уникнення конденсації парів гуаніну на віконцях та електродах електронної гармати комірка нагрівалася до температури 430 К.

## Результати досліджень та їх обговорення

У даній роботі вперше отримано спектри люмінесценції молекул гуаніну в газовій фазі в діапазоні довжин хвиль 250 – 500 нм під дією пучка електронів різних енергій. Результати експериментальних вимірів для енергій електронів 100 еВ приведені на рис 2, де по осі ординат відкладена інтенсивність випромінювання у відносних одиницях, а по осі абсцис – довжини хвиль у нанометрах (нм). У приведеному спектрі враховано спектральну чутливість спектрофотометра. Як видно з рис. 2, у спектрі препарату гуаніну виразно проявляються 19 молекулярних смуг і ліній, максимуми яких знаходяться при таких довжинах хвиль: $\lambda_м\lambda_м$ = 289,2; 304,2; 307,2; 315,9; 326,5; 337; 355,3; 357,7; 362; 367,1; 386,1; 388,2; 391,6; 395,7; 415,5; 430,5; 434,4; 447,3; 486,1 нм. Кількість і форма спектральних смуг свідчать про те, що

природа їх походження пов'язана із збудженням електронних станів як цілої молекули, так і її іонізованих чи нейтральних фрагментів (дисоціативне збудження, дисоціативне збудження з іонізацією). Практично всі смуги мають складний характер, що свідчить про їх суперпозиційну природу.

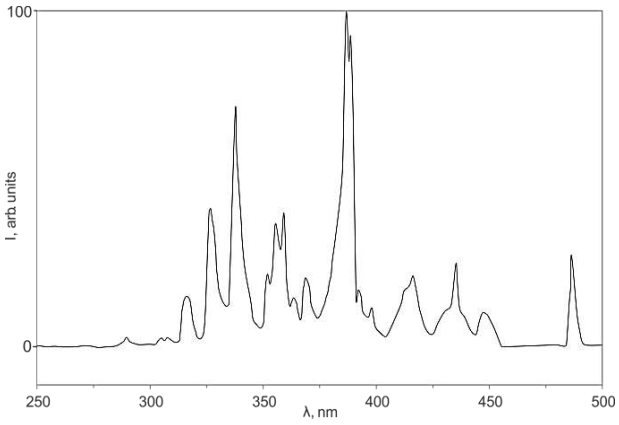



Рис. 2. Спектр люмінесценції молекул гуаніну для енергії електронів 100 еВ.

Відзначимо, що наведений на рис. 2 спектр істотно відрізняється від спектрів люмінесценції молекул гуаніну в розчинах або полікристалічних плівках [2].

Здійснити повну коректну ідентифікацію спектральних смуг, базуючись на існуючій базі літературних даних, досить складно. Однак, незважаючи на це, нам вдалося провести наступний аналіз природи походження смуг у спектрі люмінесценції гуаніну. Для цієї мети були використані отримані нами у роботі [1] результати мас-спектрометричних досліджень молекул гуаніну та аденіну, дані про ефективні перерізи повної та дисоціативної іонізації електронним ударом обох пуринових основ [1], проаналізовані фотоемісійні спектри багатоатомних хімічних сполук [3-6].

Спекральна лінія з довжиною хвилі λ = 486,1 нм належить атому гідрогену ($H_\beta$ серія Бальмера) і, до речі, спостерігається у спектрах інших азотистих основ [7]. Звідси випливає важливий фізичний висновок, що під дією електронів у біоструктурах утворюється значна кількість атомів гідрогену. Смуги з довжинами хвиль λ = 447,3; λ = 430,5 нм ймовірно належать групі CO ($B\ ^1\Sigma^+ \rightarrow A\ ^1\Pi$). У формуванні смуги з λ = 434,4 нм можуть брати участь збуджені фрагменти CH ($A\ ^2\Delta \rightarrow X\ ^2\Pi$), $N_2$ ($C\ ^3\Pi_u \rightarrow B\ ^3\Pi_g$), $H_2CN_2$ ($\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$). Ми схиляємося до думки про переважний внесок фрагменту $H_2CN_2$, а вузька лінія при λ = 434,1 належить Hγ серії Бальмера. Широку смугу з максимумом при λ = 415,5 нм формують декілька груп: зокрема, CO ($B\ ^1\Sigma^+ \rightarrow A\ ^1\Pi$), з довжиною хвилі λ = 412,4 нм і $CO^+$ ($B\ ^2\Sigma^+ \rightarrow A\ ^2\Pi$), λ = 395,4 нм. Інтенсивна смуга з λ = 388,2 нм формується фрагментами CO ($C\ ^1\Sigma^+ \rightarrow A\ ^1\Pi$) і CN ($B\ ^2\Sigma \rightarrow A\ ^2\Pi$). Тут основний внесок слід віддати групі CO, оскільки ефективний переріз збудження електронного переходу ($C\ ^1\Sigma^+ \rightarrow A\ ^1\Pi$) в CO є значний [6]. Інтенсивна смуга з λ = 386,6 нм формується фрагментами CN ($B\ ^2\Sigma \rightarrow A\ ^2\Pi$) і CNC ($\Delta^2 \rightarrow {}^2\Pi$). Внесок від радикалу CN можна вважати переважаючим. Незначної інтенсивності смуга з λ = 368,7 нм належить $CO^+$ ($B\ ^2\Sigma^+ \rightarrow A\ ^2\Pi$). Смугу з λ = 359,2 нм може утворювати фрагмент $HCN_2$. Смуга з λ = 355,5 нм, ймовірно формується фрагментами HNCN ($\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$) та $N_2$ ($C\ ^3\Pi_u \rightarrow B\ ^3\Pi_g$), причому внесок кожного з них у формування цієї смуги поки що невідомий. Смугу з λ = 337,6 нм слід ідентифікувати як суперпозицію переходів ($C\ ^3\Pi_u \rightarrow B\ ^3\Pi_g$) $N_2$ та ($^3\Pi_u \rightarrow {}^2\Sigma_g^-$) NCN. Смуга з λ = 326,8 нм може формуватися фрагментами $CN^+$ та NCN ($\Delta^2 \rightarrow {}^2\Pi$), однак внесок кожного на даний час ще не визначений. Звертаємо увагу, що випромінювання в діапазоні довжин хвиль 368,7 нм – 395,4 нм знаходиться на дуже широкій смузі, яка для них є своєрідною підкладкою. На нашу думку, ця широка смуга є проявом люмінесценції внаслідок збудження π − електронів молекул гуаніну.

Гуанін і аденін – це похідні пурину, а тому логічним є порівняння їхніх спектрів люмінесценції за подібних фізичних умов. Спектр аденіну ініційований електронами вперше був отриманий в роботі [8] в умовах електронного та молекулярного пучків, що перетинаються, при енергії електронів 100 еВ. Авторами цього дослідження була також виконана ідентифікація отриманого спектру.

Порівняльний аналіз вказує на загальну подібність спектрів гуаніну та аденіну. Зокрема, смуги з $\lambda_м\lambda_м$ = 308; 326,5; 337; 354; 388,2; 434,4 нм виявлені у люмінесцентних спектрах обох пуринових основ.

Має також зміст порівняння оптичного спектру гуаніну з його мас-спектром (див. рис. 3).

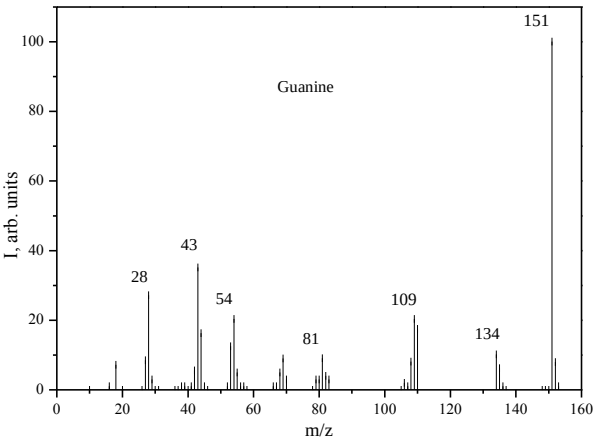



Рис. 3. Мас-спектр молекул гуаніну для енергії електронів 100 еВ [1].

В першу чергу таке порівняння є допоміжним кроком в непростій ідентифікації спектру гуаніну. Виконаний аналіз свідчить, що більшість смуг належать нейтральним фрагментам. Важливо звернути увагу на лінію m/z = 135 у мас-спектрі гуаніну. Ця лінія, є ніщо інше як молекулярний іон аденіну, який утворюється в процесі фрагментації молекулярного іону гуаніну на заряджений фрагмент $C_5H_5N_5$ (молекулярний іон аденіну) та нейтральний атом оксигену. При цьому, утворений атом оксисену може бути в збудженому стані, а отже випромінити фотон відповідної частоти. І дійсно в спектрі гуаніну, є лінія яка по довжині хвилі належить атому оксигену λ=398 нм [9]. З цього випливає, що при непружній взаємодії гуанін може трансформуватися в молекулярний іон аденіну. Тобто має місце явище трансмутації азотистої основи. На винятково радіобіологічну значимість цього явища було вказано в роботах [10-12].

## Висновки

Взаємодія повільних електронів з молекулами гуаніну в газовому стані супроводжується виникненням у діапазоні 250-500 нм спектру люмінесценції складної форми, що свідчить про інтенсивну фрагментацію молекул. Спектр люмінесценції гуаніну формують процеси дисоціативного збудження молекул, дисоціативного збудження з іонізацією, збудження електронних рівнів вихідної молекули. Експериментально встановлено, що електрони з енергіями 100 еВ ефективно руйнують молекулу гуаніну продукуючи при цьому атомарний гідроген. Спостерігається явище трансмутації азотистої основи гуаніну. Отримані дані можуть бути використані для оцінки радіаційних змін у молекулах ДНК і РНК при внутрішньому β – опроміненні біоб'єктів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Minaev B.F., Shafranyosh M.I., Svida Yu.Yu., Sukhoviya M.I., Shafranyosh I.I., Baryshnikov G.V., Minaeva V.A. Fragmentation of the adenine and guanine molecules induced by electron collisions // J. Chem. Phys. − 2014. − V. 140. − №. 17. − pp. 175101-15.
2. Vinogradov I. P., Zemskikh V., Dodonova N. Ya. Absorption spectra of nucleic acid bases (110-300 nm) and their luminescence excited in VUV spectral region // Opt. Spectrosc. – 1974. − V. 34. pp. 596-599.
3. Huber K.P., Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules. − New York: Van Nostrand Reinhold, 1979. − 716 p.
4. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules. − New Jersey: Van Nostrand, 1966. – 745 p.

5. Pearse R.W., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. − London: Chapman, 1963. – 562 p.
6. Skubenich V.V., Zapesochnyi I.P. Excitation of diatomic molecules by collisions with monoenergetic electrons // High Energy Chem. – 1975. – V. 9. − № 5. – pp. 339-346.
7. Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I. Inelastic collisions of the uracil molecules with electrons // J. Chem. Phys. − 2012. − V. 137. – №. 18. – pp. 184303-9.
8. Sukhovija M.I., Voshchepinec E.I., Shafranyosh M.I., Shimon L.L. Electron-impact excitation and ionization of the adenine // Biopolym. Cell. – 1996. – V. 12. – №. 3. – pp. 97-100.
9. Стриганов А.Р., Свентицький Н.С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов – Москва: Атомиздат, 1966. − 899 с.
10. Шафраньош І.І., Петрушко І.А., Славік В.М., Суховія М.І. Структурні зміни азотистих основ нуклеїнових кислот, викликані низькоенергетичними електронами // Науковий вісник УжНУ, серія: Фізика. – 2000. – №. 6. – С. 259-263
11. Sukhoviya M.I., Shafranyosh M.I., Margitich M.O., Shafranyosh I.I. Negative ions formation of the cytosine molecule by electron impact // Biopolym. Cell. – 2005. – V. 21. – №. 6. – pp. 531-535.
12. Стецович В.В., Павлючок–Гогерчак О.В., Суховія М.І., Шваб Р.Л., Шафраньош І.І. Про радіобіологічне значення повільних електронів // Науковий вісник УжНУ, серія: Біологія. – 2010. – №27. − С. 198–201.

Стаття надійшла до редакції 30.06.2016

Ю.Ю. Свида, М.И. Шафраньош, Е. Шамудовський, И.И. Перчак, Н.А. Маргитич, М.И. Суховия, Н.Н. Чаварга, И.И. Шафраньош
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

# ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОЛЕКУЛ ГУАНИНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ

Получены спектры люминесценции изолированных молекул гуанина в области длин волн 250-500 нм под действием пучка медленных электронов. В спектре наблюдаются у 19 спектральных полос и линий. Показано, что спектр излучения гуанина формируют процессы диссоциативного возбуждения молекул, диссоциативного возбуждения с ионизацией, возбуждение электронных уровней исходной молекулы. Наблюдается явление трансмутации азотистого основания гуанина. Обсуждаются биофизические последствия полученных результатов.
**Ключевые слова:** электронный пучок, паронаполненная ячейка, гуанин, спектр, спектральные полосы, фрагменты.

PACS 87.15.-v

Yu.Yu. Svyda, M.I. Shafranyosh, E. Shamudovskyi, I.I. Perchak,
M.O. Margitych, M.I. Sukhoviya, M.M. Chavarga, I.I. Shafranyosh
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

# THE LUMINESCENCE OF GUANINE MOLECULES IN THE GAS PHASE UNDER THE ELECTRON BEAM

**Background:** Information about the physical structure of molecules is necessary for understanding of the role of primary physical processes in ensuring the functioning of biological systems and for identification of the mechanisms of influence of the various environmental factors. Among these factors, special attention is given to natural and artificial radiation. The interaction of high-energy radiation with living cells, mostly does not lead directly to degradation of biopolymer molecules, in particular, to the breaking of covalent bonds in the primary structure of nucleic acids. This feature performs secondary electrons, which are produced in great quantity in biological matter.

**Materials and methods:** Optical method of investigation was used in experiments. The gas phase of guanine molecules was formed by heating of guanine polycrystalline powder in a separate metal container. The temperature at which the research was conducted was 390 K. The electron beam was formed by three-electrode gun with tungsten cathode.

**Results:** The luminescence spectra of isolated guanine molecules in the wavelength region from 200 nm to 500 nm under the beam of slow electrons were obtained. Near 19 spectral bands and lines were observed in the spectrum. Spectral bands were identified based on existing literature data. Experimentally was found that 100 eV energy electrons effectively destroy the guanine molecule with producing of atomic hydrogen. The phenomenon of transmutation of nucleic acid base is observing.

**Conclusion:** The interaction of slow electrons with guanine molecules in the gas state is accompanied by the occurrence of a complicated emission spectrum in the range of 200–500 nm, which is indicative of an intense fragmentation of molecules. The emission spectrum of guanine is formed by processes of dissociative excitation of molecules, dissociative excitation with ionization, and excitation of electronic levels of the initial molecule. The obtained data can be used to estimate radiation changes in DNA and RNA molecules upon internal β irradiation of bioobjects.

**Keywords:** electron beam, vapor filled cell, guanine, spectrum, spectral bands, fragments.
PACS NUMBER: 87.15.-v

REFERENCES

1. Minaev B.F., Shafranyosh M.I., Svida Yu.Yu., Sukhoviya M.I., Shafranyosh I.I., Baryshnikov G.V., Minaeva V.A. Fragmentation of the adenine and guanine molecules induced by electron collisions // J. Chem. Phys. − 2014. − V. 140. − №. 17. − pp. 175101-15.
2. Vinogradov I. P., Zemskikh V., Dodonova N. Ya. Absorption spectra of nucleic acid bases (110-300 nm) and their luminescence excited in VUV spectral region // Opt. Spectrosc. – 1974. − V. 34. pp. 596-599.
3. Huber K.P., Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules. − New York: Van Nostrand Reinhold, 1979. − 716 p.
4. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules. − New Jersey: Van Nostrand, 1966. – 745 p.
5. Pearse R.W., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. − London: Chapman, 1963. – 562 p.

6. Skubenich V.V., Zapesochnyi I.P. Excitation of diatomic molecules by collisions with monoenergetic electrons // High Energy Chem. – 1975. – V. 9. − № 5. – pp. 339-346.
7. Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I. Inelastic collisions of the uracil molecules with electrons // J. Chem. Phys. − 2012. − V. 137. – №. 18. – pp. 184303-6.
8. Sukhovija M.I., Voshchepinec E.I., Shafranyosh M.I., Shimon L.L. Electron-impact excitation and ionization of the adenine // Biopolym. Cell. – 1996. – V. 12. – №. 3. – pp. 97-100.
9. Striganov, A.R., Sventitskii, N.S. (1966), Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms [Tablitsy spektralnykh linii nyeitralnykh i ionizovannykh atomov], Atomizdat, Moscow, 899 p.
10. Shafranyosh, I.I., Petrushko, I.A., Slavik, V.M., Sukhoviya, M.I. (2000), "Structural changes of nucleic acid bases under influence of low energetic electrons", ["Strukturni zminy azotystykh osnov nukleyinovykh kyslot, vyklykani nyzkoenerhetychnymy elektronamy"], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.], № 6, pp. 259-263.
11. Sukhoviya M.I., Shafranyosh M.I., Margitich M.O., Shafranyosh I.I. Negative ions formation of the cytosine molecule by electron impact // Biopolym. Cell. – 2005. – V. 21. – №. 6. – pp. 531-535.
12. Stetsovych, V.V., Pavlyuchok-Gogerchak, O.V., Sukhoviya, M.I., Shvab, R.L., Shafranyosh, I.I. (2010), "About radiobiological importance of slow electrons", ["Pro radiobiolohichne znachennia povilnykh elektroniv"], Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Biology [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Boil.], № 27, pp. 198-201.

© Ужгородський національний університет

УДК 621.373.826.038.823
PACS 52.80.Yr
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.113-119

А.О. Малініна, О.М. Малінін
Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000
e-mail: ant.malinina@yandex.ua

# ПАРАМЕТРИ ГАЗОРОЗРЯДНОЇ ПЛАЗМИ БАР'ЄРНОГО РОЗРЯДУ НА СУМІШАХ ПАРІВ ДИЙОДІДУ РТУТІ, АЗОТУ ТА ГЕЛІЮ

Чисельним моделюванням визначено функції розподілу електронів за енергіями, транспортні характеристики, питомі втрати потужності розряду на електронні процеси, концентрація і температура електронів, а також константи швидкостей процесів пружного і не пружного розсіяння електронів на компонентах робочої суміші і їх залежності від величини приведеної напруженості електричного поля в газорозрядній плазмі на сумішах парів дийодіду ртуті, азоту та гелію.
Ключові слова: газорозрядна плазма, випромінювання ексиплексних молекул, видимий спектральний діапазон, параметри плазми, дийодід ртуті.

## Вступ

Газорозрядна плазма на суміші парів дийодіду ртуті з газами є робочим середовищем джерел когерентного і спонтанного випромінювання в фіолетово-синій - спектральній області з довжиною хвилі в максимумі інтенсивності (λ=444 нм) [1-5].

В наших дослідженнях було встановлено, що в плазмі бар'єрного розряду на суміші парів дийодіду ртуті з гелієм та азотом відбувається утворення ексиплексних молекул монойодіду ртуті [6,7]. Емісія цих молекул відбувається в фіолетово - синьому спектральному діапазоні ($\lambda_{макс.}$=444 нм). Потужність випромінювання в суміші парів дийодіду ртуті з гелієм при цьому була в 2 рази більшою порівняно з потужністю при застосуванні добавки азоту до суміші. Було зроблено припущення, що підвищення потужності випромінювання в розряді на суміші парів дийодіду ртуті з гелієм порівняно із сумішшю парів дийодіду ртуті, гелію та азоту викликано зміною параметрів плазми. Ця обставина була мотивацією для визначення параметрів плазми на сумішах парів дийодіду ртуті, гелію та азоту в умовах нашого експерименту, що представлено у статті [7].

Визначалися наступні параметри: функція розподілу електронів за енергіями, транспортні та енергетичні характеристики, частки потужності розряду на електронні процеси, концентрація і температура електронів, а також константи швидкостей процесів пружного і не пружного розсіяння електронів на компонентах робочої суміші залежно від величини приведеного електричного поля (E/N - відношення напруженості електричного поля до загальної концентрації компонент робочої суміші), а також встановлювались закономірності в параметрах плазми і значення E/N при якому спостерігалася максимальна потужність випромінювання в експерименті.

## Методика визначення параметрів плазми

Через те, що експериментальна фізика не має задовільних методів діагностики щільної газорозрядної плазми, параметри плазми бар'єрного розряду

визначалися чисельно на основі функції розподілу електронів за енергіями (ФРЕЕ) в розряді [8]. ФРЕЕ визначалася шляхом розв'язку кінетичного рівняння Больцмана в двочленному наближенні з використанням відомої програми "Bolsig+"[9]. На основі ФРЕЕ були визначені: середня енергія електронів, рухливість електронів, питомі втрати потужності електричного розряду та константи швидкостей пружного та не пружного розсіювання електронів на молекулах дийодіду ртуті, азоту та атомів гелію в залежності від величини приведеного електричного поля. Діапазон змін параметру E/N=1-100 Тд ($1\cdot10^{-17}$ - $1\cdot10^{-15}$ В·см$^2$) та включав величини параметру E/N, які були реалізовані в експерименті.

Всі розрахунки проводилися для парціального тиску дийодіду ртуті 0.1 кПа, азоту 1 кПа та гелію 170 кПа, при яких досягалася максимальна величина яскравості випромінювання в експерименті [7].

В інтегралі зіткнень електронів з атомами гелію, молекулами азоту і дийодіду ртуті враховані такі процеси: пружне розсіяння, збудження енергетичних рівнів атома He ($2^3S$, $2^1S$, $2^3P$, $2^1P$, 3SPD, 4SPD, 5SPD), іонізація атома гелію; пружне розсіяння і збудження енергетичних рівнів молекул азоту: коливальних υ1-υ8, нижніх електронних $A^3\Sigma^+_u$ υ=0-4, υ=5-9, υ=10, $B^3\Pi_g$, $B^3\Sigma^-_g$, $A^1\Sigma^-_u$, $A^1\Pi_g$,, $W^1\Delta_u$, $C^3\Pi_u$, $E^3\Sigma^+_g$, $A^1$ (поріг 12.25 еВ), сума синглетних станів вище порога 13 еВ, іонізація молекули азоту і дийодіду ртуті, дисоціативне збудження електронного $B^2\Sigma^+_{1/2}$ - стану монойодіду ртуті. Дані за абсолютними величинами ефективних перерізів цих процесів, а також їх залежностей від енергій електронів взяті з робіт [9-11].

Концентрація електронів ($N_e$) розраховувалася за відомою формулою 12]:

$$N_e=j/e\cdot V_{др.},$$

де j-щільність струму в розряді, e-заряд електрона, $V_{др.}$- дрейфова швидкість електронів.

Швидкість дрейфу електронів визначалася із виразу [12]:

$$V_{др.}=\mu_e\cdot E,$$

де $\mu_e$ - рухливість електронів, E-напруженість електричного поля на плазмі.

Напруженість електричного поля на плазмі E розраховувалася за формулою:

$$E=U_{пл.}/d,$$

де $U_{пл.}$ - напруга на плазмі, d-розрядний проміжок.

Напруга на плазмі визначалося за другим правилом Кірхгофа з використанням експериментально вимірюваних величин часового руху напруги, яка прикладена до електродів газорозрядної кювети U, а також падіння напруги на ємності діелектрика $U_{дл.}$ [13]:

$$U_{пл.}= U- U_{дл.},$$

Напруга $U_{дл.}$ обчислювалась за переміщенням заряду Q і ємності діелектричного бар'єра $C_д$:

$$U_{дл} = Q/C_д .$$

Переміщений у колі заряд визначався інтегруванням струму з урахуванням початкових умов:

$$Q(t) = \int_0^t I(t)dt + Q_0,$$

де $Q_0 = Q(t=0)$

## Результати моделювання та їх обговорення

На рис.1 наведено характерний вид ФРЕЕ при зміні параметра E / N в діапазоні 1-100 Тд для суміші $HgJ_2$- He. Збільшення параметра E/N приводить до зростання кількості «швидких» електронів в розряді і зменшення щільності електронів в діапазоні роботи випромінювача. Середня енергія електронів розряду найбільш сильно залежить від параметра E/N = 1 - 18 Тд.

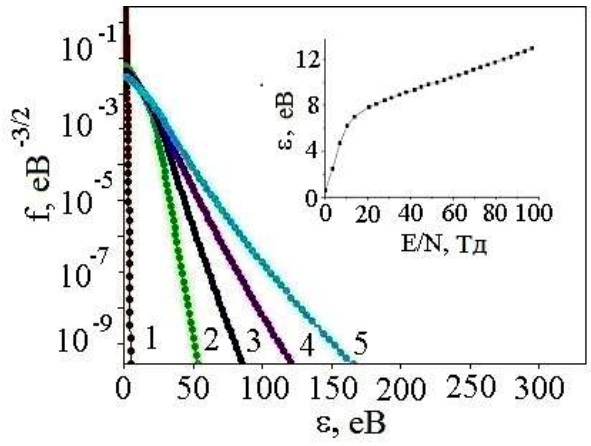



Рис. 1. Функції розподілу електронів за енергіями в розряді на суміші $HgJ_2$-He для значень параметра E/N: 1 (1), 25.8 (2), 50.5 (3), 75.3 (4), 100 (5) Тд; на вставці - залежність середньої енергії електронів від параметра E/N

при цьому вона лінійно збільшується від 0.6 до 7.5 еВ. В діапазоні параметра E/N = 18 - 100 Тд середня енергія електронів також збільшується від 7.5 до 13.25 еВ, але з меншою швидкістю.

В суміші $HgJ_2$-$N_2$-He середня енергія електронів розряду має подібні закономірності. Вона найбільш сильно залежить від параметра E/N = 1 - 18 Тд, при цьому вона лінійно збільшується від 0.6 до 6.2 еВ. В діапазоні параметра E/N = 18 - 100 Тд середня енергія електронів також збільшується від 6.2 до 12.8 еВ, але з меншою швидкістю.

Результати чисельного розрахунку середніх енергій електронів дозволяють визначити їх температуру в газорозрядної плазмі випромінювача з відомої формули [26]:

$$\varepsilon=3/2\cdot kT,$$

де ε - енергія електронів, k-постійна Больцмана, Т-температура в градусах Кельвіна.

Вона збільшується від 6960 К до 153700 К при зміні параметра E/N від 1 до 100 Тд відповідно для суміші дийодіду ртуті і гелію і збільшується від 6960 К до 148 480 К при зміні параметра E/N від 1 до 100 Тд відповідно для суміші дийодіду ртуті, азоту і гелію.

Рухливість електронів, як випливає з даних чисельного розрахунку для обох сумішей, змінюється в межах $4.9\cdot10^{24}\cdot N$ - $2.4\cdot10^{24}\cdot N$ (1/м/В/с) при зміні параметра E/N в діапазоні 1-100 Тд, що дає значення швидкості дрейфу електронів $2.9\cdot10^6$ м/с та $1.4\cdot10^6$ м/с відповідно для напруженості поля на плазмі $17.2\cdot10^6$ В/м і значення концентрації електронів $2.2\cdot10^{18}$ $м^{-3}$ – $4.5\cdot10^{18}$ $м^{-3}$ при щільності струму $100\cdot10^4$ $А/м^2$ на поверхні внутрішнього електрода джерела випромінювання ($2.5\cdot10^{-4}$ $м^2$).

Для процесу дисоціативного збудження молекул монойодіду ртуті (стан $B^2\Sigma^+_{1./2}$) питомі втрати потужності розряду в суміші $HgJ_2$- He збільшуються із зростанням параметра E/N, досягають максимуму 12%, для E/N = 9, і при подальшому підвищенні параметра E/N зменшуються (рис.2).

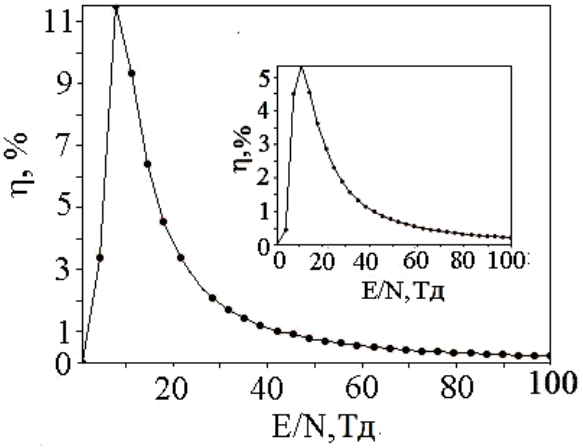



Рис.2. Залежність питомих втрат потужності розряду на дисоціативне збудження $B^2\Sigma^+_{1/2}$-стану молекул монойодіду ртуті в суміші $HgJ_2$ - He. На вставці залежність питомих втрат потужності розряду на дисоціативне збудження $B^2\Sigma^+_{1/2}$-стану молекул монойодіду ртуті електронами від параметра E/N в суміші $HgJ_2$ - $N_2$ - He. Загальний тиск суміші P = 171,1 кПа.

Швидкість зростання і падіння втрат потужності розряду на цей процес і його величина пов'язана з характером залежності ефективного перерізу збудження $B^2\Sigma^+_{1./2}$ - стану, від енергій електронів, їх абсолютних величин, із залежністю функції розподілу електронів для різних значень параметра E/N і величини порогової енергії дисоціативного збудження $B^2\Sigma^+_{1./2}$ стану молекули монойодіду ртуті [12].

В суміші $HgJ_2$-$N_2$-He (рис.2, вставка) питомі втрати потужності розряду для процесу дисоціативного збудження молекул монойодіду ртуті (стан $B^2\Sigma^+_{1./2}$) збільшуються із зростанням параметра E/N, досягають максимуму 5.5%, для E/N = 12 Тд, і при подальшому підвищенні параметра E/N зменшуються в закономірності подібній для суміші дийодіду і гелію і досягає значення 0.25% для параметра E/N = 100 Тд.

На рис. 3 представлені результати чисельного розрахунку константи швидкості процесу дисоціативного збудження молекул монойодіду ртуті в суміші $HgJ_2$- He для співвідношення парціальних тисків в суміші, при яких спостерігається максимальна потужність випромінювання спектральної смуги $\lambda_{макс}$ = 444 нм ексіплексної молекули HgJ*.

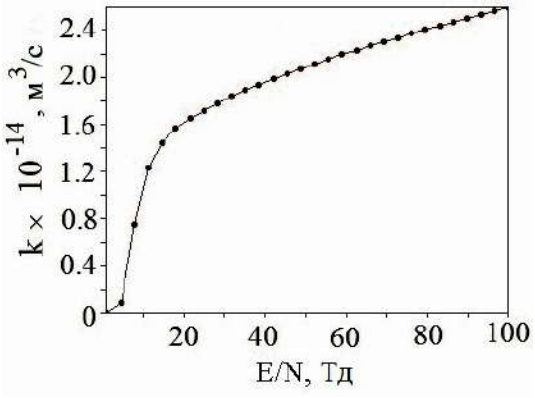



Рис.3. Залежність константи швидкості дисоциативного збудження $B^2\Sigma^+_{1/2}$-стану молекул монойодіду ртуті електронами від параметра E/N в суміші $HgJ_2$ - He. Загальний тиск суміші P = 170.1 кПа .

Константа швидкості характеризується високим значенням $k\approx10^{-14}$-$10^{-15}$ $м^3/с$, що пов'язано з високими значеннями абсолютних ефективних перерізів відповідного процесу. В області значень параметра E/N = 25-75 Тд, в якій працює джерело випромінювання, для суміші парів дийодіду ртуті і гелію константа швидкості збудження $B^2\Sigma^+_{1/2}$ - стану молекули монойодіду ртуті має значення (1.6·-2.4) $10^{-14}$ $м^3/с$, а для суміші парів дийодіду ртуті, азоту і гелію константа швидкості збудження $B^2\Sigma^+_{1/2}$ - стану молекули монойодіду ртуті знаходиться в області значень (1.4 - 2.3) $10^{-14}$ $м^3/с$.

**Висновок**

Встановлені: функції розподілу електронів за енергіями, транспортні характеристики, питомі втрати потужності розряду на електронні процеси, а також константи швидкостей процесів: пружного і не пружного розсіяння електронів на компонентах робочої суміші в залежності від величини приведеного електричного поля. Для суміші парів дийодіду ртуті, гелію та азоту максимальні значення концентрації електронів змінюється в межах $2.2\cdot 10^{18}$ $м^{-3}$ – $4.5\cdot 10^{18}$ $м^{-3}$ при зміні величини параметра E/N від 1 Тд до 100 Тд. Температура електронів збільшувалася від 6960 K до 148480 K. Частка потужності розряду, що йде на процес збудження електронами молекул монойодіду ртуті досягала максимуму 5.5% при значенні параметра E/N рівному 12 Тд для електронного стану $B^2\Sigma^+_{1/2}$. Константа швидкості збудження $B^2\Sigma^+_{1/2}$ стану складає значення (1.4-2.3) $10^{-14}$ $м^3/с$ для приведеного електричного поля E/N = 25-75 Тд, при якому в умовах експерименту спостерігалася максимальна потужність випромінювання в фіолетово-синьої спектральної області ($\lambda_{макс.}$= 444 нм).

Для суміші парів дийодіду ртуті і гелію середні енергії електронів, частки потужності розряду на процеси збудження електронами ексиплексних молекул монойодіду ртуті, константа швидкості процесу, що призводить до утворення молекул монойодіду ртуті є вищими, тому потужність випромінювання ексиплексних молекул монойодіду ртуті в сумішах парів дийодіду ртуті з гелієм, що була виміряна в експериментальних дослідженнях [6], є більшою (у два рази), ніж у суміші парів дийодіду ртуті, гелію з азотом.

Газорозрядне джерело випромінювання фіолетово - синього спектрального діапазону, робочим середовищем якого є плазма бар'єрного розряду на сумішах парів дийодіду ртуті, азоту і гелію, може бути застосовано в наукових дослідженнях в галузі біотехнології, фотоніки, медицини, а також для створення індикаторних газорозрядних панелей.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ


1. Burnham, R. (1978), “Discharge pumped mercuric halide dissociation lasers”, Appl. Phys.Lett.,V.33, No 2, pp. 152-156.
2. Gavrilova, Yu E, Zrodnikov, V S, Klenentov, A D and Podsosonnyi, A S. (1980) “Excimer HgJ* Laser Excited by an Electric Discharge”, Quant. Electron, Vol. No. 7, pp. 2495-2497.
3. Konoplev, A N, Kelman, V A and Shevera, V S. (1983), “Investigation into Pulse Discharge Emission in ZnI2, $CdI_2$ and $HgI_2$ Mixtures with Helium and Neon”, Journal of Applied Spectroscopy, Vol. No. 39, pp. 315-317.
4. Malinin, A.N. (1997), “Excitation of Mercury Monohalides in the Plasma of Pulse-Periodic Discharge in Mixtures of Mercury Dihalides and Rare Gases”, Laser Physics, V.7, No 5, pp. 1032-1040.
5. Malinin, A N, Polyak A V, Guivan, N N, Zubrilin, N G and Shimon, Lyudvik L. (2002), “Coaxial HgI excimer lamps”, Quantum Electronics,Vol. No. 32pp.155-159.
6. Malinina, Antonina (2015), “Diagnostics of Optical Characteristics and Parameters of Gas-Discharge Plasma Based on Mercury Diiodide and Helium Mixture”, Open Journal of Applied Science, No 5, pp. 826-832.
7. Malinina, A.A., Malinin, A.N. (2016), “Optical Characteristics of a Gas Discharge Plasma Based on a Mixture of Mercury Diiodide Vapor, Nitrogen, and Helium”, Journal of Applied Spectroscop, Vol. No. 83б, pp.592-597.
8. Hagelaar, J.M. and Pitchford, L.C. (2005), “Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models”, Plasma Sources Sci. Technol.,V. 14, pp. 722-733.
9. http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/
10. Kushawaha, V., Mahmood, M. (1987), ”Electron impact dissociation of $HgX_2$ (X=Cl, Br, I)”, J. Appl. Phys., V.62, No 6, pp. 2173-2177.
11. Malinin, A.N. (1997), “Excitation of the - state of mercury monohalides by electron impact”, Laser Physics, V.7, No 6, pp.1168-1176.
12. Raizer Yu. P. (1991), Gas Discharge Physics (Moscow: Nauka).
13. Ломаев, М.И. (2001), “Определение энерговвода в эксилампах с возбуждением барьерным разрядом”, Оптика атмосферы и океана, Т. 14, № 11, сс. 1091-1095.


Стаття надійшла до редакції 30.06.2016

А.А. Малинина, А. Н. Малинин
Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

# ПАРАМЕТРЫ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА СМЕСИ ПАРОВ ДИЙОДИДА РТУТИ, АЗОТА И ГЕЛИЯ

Численным моделированием определены функции распределения электронов по энергиям, транспортные характеристики, удельные потери мощности разряда на электронные процессы, концентрация и температура электронов, а также константы скоростей процессов упругого и не упругого рассеяния электронов на компонентах рабочей смеси и их зависимости от величины приведенной напряженности электрического поля в газоразрядной плазме на смесях паров дийодида ртути, азота и гелия.

**Ключевые слова:** газоразрядная плазма, излучение эксиплексных молекул, видимый спектральный диапазон, параметры плазмы, дийодид

PACS 52.80.Yr

A.A. Malinina, A.N. Malinin
Uzhgorod National University, Voloshin Str, 54, Uzhgorod, 88000

# PARAMETERS OF BARRIER DISCHARGE PLASMA BASED ON MERCURY DIIODIDE VAPOR, NITROGEN AND HELIUM MIXTURE

**Introduction:** In our previous studies have been found that in barrier discharge plasma based on mercury diiodide vapor with helium and nitrogen mixture mercury monoiodide exciplex molecules are formed. Emission of these molecules is occurring in violet - blue spectral range ($\lambda_{max.}$ = 444 nm) and have been revealed that only a mixture of mercury diiodide vapor with helium is more efficient (radiation power in spectral band with a peak wavelength 444 nm was two times higher than in a mixture with the addition of nitrogen). It has been suggested that the reason of radiation power decrease was due to changing parameters of gas- discharge plasma at the addition to the mixture of nitrogen.

**Purpose:** The aim of research was to determine the plasma parameters in mixtures as mercury diiodide vapor with helium as well as nitrogen addition for the values of mixture components partial pressures at which in the experiment the maximum value of the radiation power was obtained.

**Methods:** Barrier discharge plasma parameters were determined numerically based on the electron energy distribution function (EEDF) in discharge. EEDF was determined by solving the kinetic Boltzmann equation in two-terms approximation using well-known program "Bolsig +". Based on EEDF: mean electron energies, electron mobility, specific power losses of electrical discharge and rate constants of elastic and inelastic scattering of electrons on mercury diiodide, nitrogen molecules and helium atoms as a function of the reduced electric field were identified.

**Results:** Established: electron energy distribution functions, transport characteristics, specific losses of discharge power on electronic processes and rate constants of processes: elastic and inelastic scattering of electrons on the components of the mixture depending on the value of the reduced electric field. For mercury diiodide vapor, helium and nitrogen mixture maximum values of the electron density vary from $2.2\cdot 10^{18}$ $m^{-3}$ to $4.5\cdot 10^{18}$ $m^{-3}$ by changing the value of the parameter E/N from 1 Td to 100 Td. Electron temperature increased from 6960 K to 148,480 K. Portion of discharge power, that is spent on the process of mercury monoiodide molecules excitation reached a maximum of 5.5% at the value of the parameter E/N equal to 12 Td for $B^2\Sigma^+_{1/2}$ electronic state. The rate constant of $B^2\Sigma^+_{1/2}$ –state excitation is equal to (1.4-2.3) $10^{-14}$ $m^3/c$ for the reduced electric field E/N = 25-75 Td, at which in experimental conditions maximum radiated power in violet - blue spectral region ($\lambda_{max.}$ = 444 nm) was observed. For the mixture without nitrogen was significant difference in the portion of discharge power that is spent on the process of excitation of mercury monoiodide molecules by electrons. It reached a maximum of 12% at the value of the parameter E / N equal to 9 Td.

**Conclusion:** For a mixture of mercury diiodide vapor and helium mean electron energies, portions of discharge power on processes of mercury monoiodide exciplex molecules excitation by electrons, rate constant of the process that leads to the formation of mercury monoiodide molecules are higher because the radiation power of mercury monoiodide exciplex molecules in the mixtures of mercury diiodide vapor with helium, which was measured in experimental studies is higher (twice) than in mercury diiodide vapor , helium and nitrogen mixture.

Gas- discharge radiation source of violet-blue spectral range, the working medium of which is barrier discharge plasma based on mercury diiodide vapor, nitrogen and helium mixture can be used in scientific researches in biotechnology, photonics, medicine, as well as for discharge indicator panels creation.

**Keywords**: gas-discharge plasma, radiation of exciplex molecules, visible spectral range, plasma parameters, diiodide.
PACS NUMBER: 52.80.Yr

REFERENCE

1. Burnham, R. (1978), “Discharge pumped mercuric halide dissociation lasers”, Appl. Phys.Lett.,V.33, No 2, pp. 152-156.
2. Gavrilova, Yu E, Zrodnikov, V S, Klenentov, A D and Podsosonnyi, A S. (1980) “Excimer HgJ* Laser Excited by an Electric Discharge”, Quant. Electron, Vol. No. 7, pp. 2495-2497.
3. Konoplev, A N, Kelman, V A and Shevera, V S. (1983), “Investigation into Pulse Discharge Emission in ZnI2, $CdI_2$ and $HgI_2$ Mixtures with Helium and Neon”, Journal of Applied Spectroscopy, Vol. No. 39, pp. 315-317.
4. Malinin, A.N. (1997), “Excitation of Mercury Monohalides in the Plasma of Pulse-Periodic Discharge in Mixtures of Mercury Dihalides and Rare Gases”, Laser Physics, V.7, No 5, pp. 1032-1040.
5. Malinin, A N, Polyak A V, Guivan, N N, Zubrilin, N G and Shimon, Lyudvik L. (2002), “Coaxial HgI excimer lamps”, Quantum Electronics,Vol. No. 32pp.155-159
6. Malinina, Antonina (2015), “Diagnostics of Optical Characteristics and Parameters of Gas-Discharge Plasma Based on Mercury Diiodide and Helium Mixture”, Open Journal of Applied Science, No 5, pp. 826-832.
7. Malinina, A.A., Malinin, A.N. (2016), “Optical Characteristics of a Gas Discharge Plasma Based on a Mixture of Mercury Diiodide Vapor, Nitrogen, and Helium”, Journal of Applied Spectroscop, Vol. No. 83б, pp.592-597.
8.Hagelaar, J.M. and Pitchford, L.C. (2005), “Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models”, Plasma Sources Sci. Technol.,V. 14, pp. 722-733.
9. http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/
10. Kushawaha, V., Mahmood, M. (1987), ”Electron impact dissociation of $HgX_2$ (X=Cl, Br, I)”, J. Appl. Phys., V.62, No 6, pp. 2173-2177.
11. Malinin, A.N. (1997), “Excitation of the - state of mercury monohalides by electron impact”, Laser Physics, V.7, No 6, pp.1168-1176.
12. Raizer Yu. P. (1991), Gas Discharge Physics (Moscow: Nauka).
13. Ломаев, М.И. (2001), “Определение энерговвода в эксилампах с возбуждением барьерным разрядом”, Оптика атмосферы и океана, Т. 14, № 11, сс. 1091-1095.

© Ужгородський національний університет

УДК 539.1.08, 539.198
PACS 34.80.Dp, 34.80.Gs
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.120-127

Л.О. Бандурина[1], С.В. Гедеон[2], А.-К.В. Долинай[2], Є.А. Нодь[2]
[1] ІЕФ НАН України, вул. Університетська, 21, 88000, Ужгород
e-mail: lusiabandurina@mail.ru
[2] Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, 88000, Ужгород
e-mail: gedsv@narod.ru, anna-kristina@ukr.net, nagy-liz@yandex.ru

# ОДНОЧАСТИНКОВИЙ ПІДХІД ДО ПРОБЛЕМИ $C_2$-ФРАГМЕНТАЦІЇ ІОНІВ ФУЛЕРЕНУ $C_{60}^{q+}$ ($q$ = 1, 2, 3) ЕЛЕКТРОННИМ УДАРОМ

У даній роботі оцінена можливість пояснення $C_2$-фрагментації іонів фулерену $C_{60}^{q+}$ ($q$ = 1, 2, 3) електронним ударом у рамках „одночастинкового” підходу, на основі розрахунків перерізів розсіяння e − C. При цьому перерізи прямої іонізації обчислювалися за формулою Лотца для оболонок 2*p*, 2*s* та подвійної іонізації з 2*p*-оболонки. Сумарний переріз збудження з основного стану вуглецю $2s^2 2p^2\ ^3P$ у 27 вище розміщених станів був розрахований методом *R*-матриці з *B*-сплайнами.
**Ключові слова**: $C_2$-фрагментація, іони фулерену $C_{60}^{q+}$, атом вуглецю, розсіяння електронів, метод *R*-матриці з *B*-сплайнами, перерізи розсіяння.

## Вступ

Унікальні властивості фулеренів у цілому і, зокрема, повністю алотропної форми вуглецю $C_{60}$, з часу відкриття цих об’єктів привертають підвищену увагу експериментаторів і теоретиків. Одним з основних предметів дослідження є їх виключно висока стабільність. Остання з необхідністю вимагає вивчення механізмів, які призводять до збудження і релаксації фулеренів. Зокрема процеси збудження досліджувалися методами однофотонного або багатофотонного поглинання, теплового нагріву, електронного удару, шляхом зіткнення з поверхнями, кластерними, молекулярними і атомними іонами, а також з нейтральними частинками. „Охолодження” збуджених фулеренів може відбуватися через радіаційні втрати енергії, випаровування електронів (термоіонізація) і викид нейтральних або заряджених частинок (фрагментація) (детальніше див. [1]). Відносне значення перерахованих способів охолодження сильно залежить від енергії збудження.

Всебічне вивчення „бакмінстерського” фулерену $C_{60}$ дозволило встановити кілька важливих параметрів і принципів, які будуть потрібні нам для подальшого обговорення. Так, загальноприйняте значення енергії зв'язку фрагменту $C_2$ до $C_{58}^{q+}$ (для $q$ = 0, 1, 2, ...) видається близьким до 11 еВ [2]. Доведено також, що домінуючим процесом для формування невеликих фрагментів з іонів фулерену є послідовна втрата ним молекулярної „зв’язки” $C_2$ [3]. Але тоді незрозуміло чому в мас-спектрах так багато великих багатозарядних іонних фрагментів у порівнянні з відповідними материнськими іонами [4]. Відомо також, що для фрагментації в мілісекундному режимі часу необхідно близько 38 еВ [5]. Як стверджується в [1], найбільш ефективним способом „внесення” такої кількості енергії є колективне збудження фулерену шляхом утворення плазмона.

На противагу більшості попередніх досліджень фрагментації фулеренів, що базувалися на дисоціативних процесах іонізації нейтральних фулеренів, в експерименті [1] вивчалася чиста $C_2$-фрагментація електронним ударом масово

відібраних катіонів $C_{60}^{q+}$ ($q$ = 1, 2, 3). Абсолютні перерізи втрати фрагменту $C_2$ були визначені в [1] у діапазоні енергії електронів від відповідного порогу і до 1 кеВ. Проблеми, які проявилися в результаті досліджень [1], якраз і є предметом розгляду даної роботи. Ми зосереджуємося на порівнянні характерних особливостей перерізів розсіяння e − C та $C_2$-фрагментації іонів фулерену $C_{60}^{q+}$ ($q$ = 1, 2, 3) електронним ударом. При цьому перерізи зіткнення електронів з атомом вуглецю беруться з нашої зі співавторами роботи [6], а також з недавньої праці [7].

## Методи дослідження

В роботі [1] вперше було детально вивчено на експерименті процес $C_2$-фрагментації іонів фулерену $C_{60}^{q+}$ ($q$ = 1, 2, 3) електронним ударом. Згідно [1], енергетичні залежності перерізів втрати фрагмента $C_2$ молекулою фулерену вказують на наявність двох різних процесів, відповідальних за фрагментацію. При низьких енергіях електрона, що налітає, відбувається пряме збудження гігантського резонансу плазмону. При енергіях електронів більше 100 еВ фрагментація іонів фулерену може бути описана як невдала іонізація. Тільки ця друга частина перерізу вказує на його залежність від заряду $q$ початкового іона.

Експериментальні перерізи викликаної електронним ударом $C_2$-фрагментації $C_{60}^{q+}$, що виміряні в роботі [1], для всіх трьох виміряних зарядових станів ($q$ = 1, 2, 3) мають одну і ту ж форму залежності від енергії. При енергіях нижче 100 еВ спостерігається явно виражена пікоподібна структура, а при вищих енергіях перерізи поводяться подібно до типового перерізу іонізації. Щоб обчислити вказані дві фракції, високоенергетична частина була підігнана в [1] за формулою Лотца [8], що зазвичай використовується для розрахунку перерізів іонізації електронним ударом. На відміну від всіх попередніх досліджень фрагментації фулеренів, які розглядали комбіновані процеси іонізації та фрагментації, в [1] була досліджена чиста фрагментація. Щоб виокремити її внесок, підігнані „за Лотцом” перерізи, віднімали від виміряного перерізу. Подібність отриманого піку до гігантського резонансу плазмона, що спостерігався в інших дослідженнях, дала авторам роботи [1] підстави вважати, що при низьких енергіях налітаючого електрона домінуючою причиною процесу фрагментації є збудження плазмона. Причому форма цього піку, як показано в [1], не залежить від заряду іона.

Хороше узгодження другої частини перерізів з підгонкою Лотца вказує, що фрагментація в цьому енергетичному діапазоні фактично викликається процесом іонізації. Однак, оскільки заряд системи не змінюється, один з двох електронів, що вилетіли, повинен бути „повернений” у молекулу фулерену. Енергія відриву для цього процесу, згідно з методом підгонки в [1], приймалася рівною ~35 еВ і, таким чином, добре узгоджується з положенням максимуму головного піку, який може бути приписаний плазмонному резонансу. При вищих енергіях налітаючого електрона, переважно повільний вибитий електрон буде непружно зіштовхуватися з іоном фулерену у процесі їх розділення. Якщо енергія електрона, вибитого під час зіткнення, досить низька, то електрон попаде в поле притягання іонізованого фулерену і рекомбінує з подальшим вивільненням енергії.

Що стосуються розрахунку структури атома вуглецю та перерізів розсіяння e − C, то у даній роботі нами використовуються результати праці [6], Тому ми не зупиняємося на деталях методики проведених розрахунків спектроскопічних характеристик та перерізів розсіяння. Зазначимо тільки, що розрахунки процесів розсіяння електронів на атомі вуглецю здійснювалися в [6] методом $R$-матриці з $B$-слайнами (див. також працю [9]). Застосований у [6] розклад сильного зв'язку включав 28 спектроскопічних станів атома вуглецю, складених із конфігурацій $1s^2 2s^2 2p^2$, $1s^2 2s^2 2p 3l$ ($l$ = 1, 2, 3), $1s^2 2s^2 2p 4s$, $1s^2 2s 2p^3$ і $1s^2 2p^4$, та був доповнений вісьмома псевдостанами для повного врахування поляризації основного

стану атома вуглецю електроном, що налітає.

На рис. 1 наведена схема розрахованих у [6] рівнів енергії атома С. Біля кожного рівня, крім спектроскопічного позначення, простав-лений його порядковий номер на шкалі енергій. Суцільними лініями на рис. 1 позначені рівні для непарних станів, штрих-пунктирними – парних. Загальне узгодження структурних даних [6] з експериментом є хорошим, з відхиленнями по енергії не більше ~0.1 еВ для більшості станів.

В розрахунках як структури С I, так і розсіяння e − C $R$-матричний радіус брався рівним 50 $a_0$, де $a_0$ − борівський радіус. Він є достатньо великим, аби всі зв'язані орбіталі ефективно занулялися на границі. В чисельних розрахунках враховувалися $L$=15 парціальних хвиль, зі 100 $B$-сплайнами для розкладу континуальних орбіталей. Для спін-дозволених переходів була застосована процедура оцінки вкладу в перерізи від парціальних хвиль з великими $L$, що не були розраховані безпосередньо. Розрахунки у зовнішній області були здійснені за допомогою асимптотичного $R$-матричного пакету FARM [10].

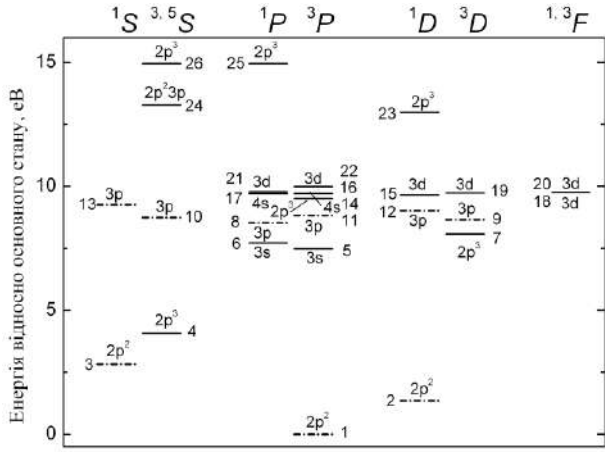



Рис. 1. Схема розглядуваних рівнів енергії атома вуглецю [6].

## Результати й обговорення

Зрозумілість загальної картини зіткнення при реалізації описаної вище схеми, не дозволяє, однак, зробити ті чи інші припущення про конкретні механізми, які призводять до збудження і релаксації фулеренів і забезпечують їх виключно високу стабільність. Фулерен $C_{60}$ сам по собі є досить складним об'єктом і теоретичне ви-значення точних значень його енергетичних параметрів є досить важким. При роз-гляді розсіювання електронів на іонах фулерену, з подальшою фрагментацією оста-нніх, завдання ще більше ускладнюється.

Тому становить інтерес порівняння експериментальних перерізів $C_2$-фрагментації іонів фулерену $C_{60}^{q+}$ електронним ударом [1] з BSR-перерізами збудження станів атома вуглецю C ($1s^2 2s^2 2p^2$) [6] і перерізами прямої іонізації C I електронним ударом, розрахованими нами за формулою Лотца [8].

На рис. 2 показані енергетичні залежності інтегральних перерізів збудження

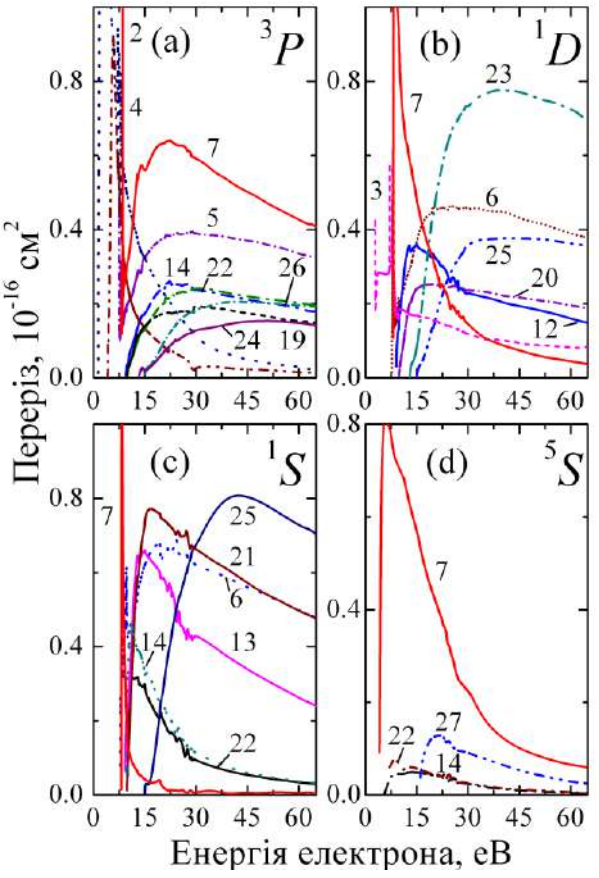



Рис. 2. Порівняння перерізів збудження електронним ударом атома вуглецю в основному стані $1s^2 2s^2 2p^2\ ^3P$ та в трьох нижніх збуджених станах $2s^2 2p^2\ ^1D$, $2s^2 2p^2\ ^1S$ і $2s2p^3\ ^5S$, отриманих у наближенні BSR28 [6]. Представлені тільки переходи з найбільшими перерізами збудження.

атома вуглецю електронним ударом. Розглянуто випадки розсіяння $e - C$, коли атом вуглецю знаходиться в основному стані, а також у трьох нижніх збуджених станах. З рис. 2 видно, що переріз збудження жодного окремо взятого переходу практично не перевищує $1.0\ 10^{-16}$ см$^2$. Більше того, як показали недавні розрахунки у наближенні BSR696 [7] з урахуванням понад 660 псевдостанів континууму, перерізи BSR28 [6] проявляють тенденцію до завищення на 5-20% у порівнянні з даними [7].

Розрахунки [7] підтвердили встановлений за результатами праці [6] факт близькості повних перерізів збудження електронами вуглецю в основному стані $1s^2 2s^2 2p^2\ ^3P$ та в двох нижніх збуджених станах $2s^2 2p^2\ ^1D$, $2s^2 2p^2\ ^1S$. На рис. 3 наведені вказані перерізи, разом з доданим до кожного з них перерізом прямої $2p$-іонізації, також розрахованим у [7].

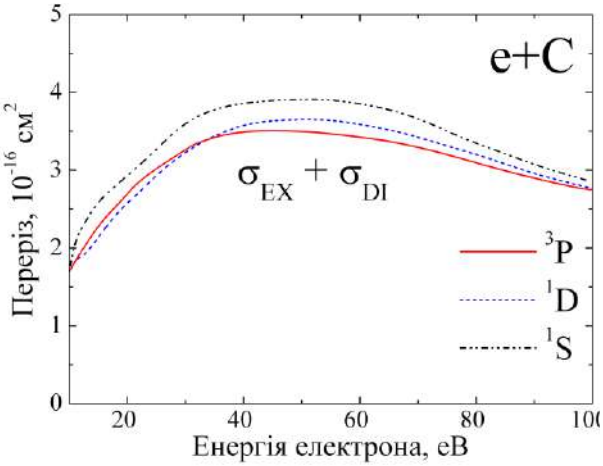



Рис. 3. Інтегральні перерізи розсіяння електронів на атомі C в основному стані $1s^2 2s^2 2p^2\ ^3P$ та в двох нижніх збуджених станах $2s^2 2p^2\ ^1D$ і $2s^2 2p^2\ ^1S$. Для кожного випадку представлена сума перерізу $2p$-іонізації ($\sigma_{DI}$) та перерізу сумарного збудження ($\sigma_{EX}$), отримана нами на основі даних [7].

З рис. 3 видно, що сумарний переріз ($\sigma_{DI} + \sigma_{EX}$) збудження та іонізації станів конфігураційної оболонки $1s^2 2s^2 2p^2$ мало залежить від кінцевого терму цієї оболонки. Збудження ж із метастабільного стану $2s2p^3\ ^5S$ є сильно подавлене, рис. 2d, через спін-забороненість переходів практично у всі стани, що включалися в розклад сильного зв'язку [6]. Проте не факт, що для переходів з інших термів конфігурації $2s2p^3$ перерізи збудження будуть такими ж незначними. З рис. 2 видно, що перерізи переходів зі станів основної конфігурації вуглецю $2s^2 2p^2$ у стани конфігурації $2s2p^3$ є домінуючими. Оскільки останні розміщені вище по енергії, збудження атомів вуглецю, що знаходяться у деякому усередненому по термах стані конфігурації $2s2p^3$, може мати більші перерізи, ніж збудження з основної конфігурації $2s^2 2p^2$.

Перейдемо тепер до розгляду $C_2$-фрагментації іонів фулерену $C_{60}^{q+}$ ($q$ = 0, 1, 2) електронним ударом [1]. На рис. 4 представлені відповідні експериментальні перерізи $C_2$-фрагментації [1], які порівнюються з сумарним перерізом збудження та прямої іонізації електронним ударом атома вуглецю в основному стані $1s^2 2s^2 2p^2\ ^3P$. Сумарний переріз збудження був розрахований нами на основі даних

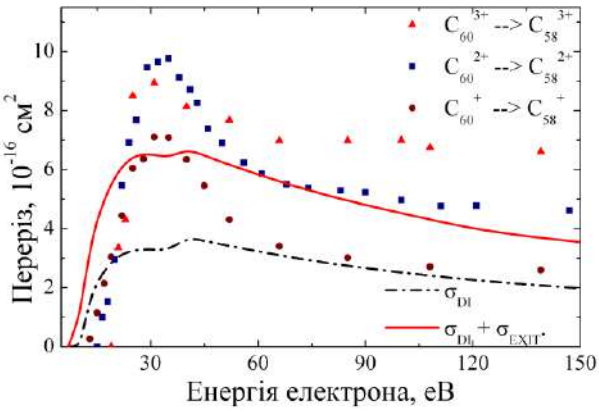



Рис. 4. Порівняння експериментальних перерізів $C_2$-фрагментації іонів фулерену $C_{60}^{q+}$ ($q$ = 1, 2, 3) електронним ударом [1] з сумарним теоретичним перерізом збудження $\sigma_{EX}$ та прямої іонізації $\sigma_{DI}$ атома вуглецю C ($2s^2 2p^2\ ^3P$) електронним ударом. Перерізи збудження атомів вуглецю $2p^2\ ^3P$ взяті з [6] і сумовані за всіма станами, включеними у розклад сильного зв'язку. Перерізи однократної прямої іонізації з $2p$- та $2s$-оболонок, а також подвійної іонізації $e^- - C \rightarrow C^{2+} - 3e^-$ розраховані за формулою Лотца [8].

BSR28 [6]. Перерізи однократної прямої іонізації з оболонок $2p$ і $2s$, а також подвійної іонізації $e^- - C \rightarrow C^{2+} - 3e^-$

розраховувалися нами за формулою Лотца [8].

З порівняння ходу експериментальних перерізів $C_2$-фрагментації іонів фулерену $C_{60}^{q+}$ і теоретичних перерізів розсіяння електронів на атомі вуглецю можна зробити деякі висновки. По-перше, потрібно зважити на те, що спроба розгляду молекули фулерену, як сукупності окремих атомів вуглецю є достатньо грубою і спрощеною моделлю.

По-друге, іонізація електрона з 2*p* або 2*s*-оболонок атома вуглецю (до того ж перебудованих в результаті $sp^3$-гібридизації), що входять до складу іона молекули фулерену, не обов'язково повинна призводити до фрагментації останнього. Механізм подібної фрагментації якраз і належить з'ясувати. Відзначимо лише, що при певних значеннях енергій вибитого і розсіяного електрона не виключається можливість їх повторного розсіювання на атомах вуглецю, що складають молекулу фулерену. Як видно з рис. 4, пороги фрагментації приблизно рівні 13, 16.5 і 21 еВ (для $q$ = 1, 2, 3, відповідно), тобто фрагментація відсутня при енергіях, менших за енергію іонізації 2*p*-оболонки атома вуглецю (11.26 еВ).

По-третє, як видно з рис. 4, перерізи фрагментації перевищують в піку сумарний переріз прямої іонізації в ~ 1.8-2.5 раз. тобто в області енергій 20-50 еВ неможливо підігнати переріз фрагментації іонів фулерену сумарним перерізом прямої іонізації оболонок 2*p*, 2*s* атома вуглецю, а також подвійної іонізації $e^- - C \rightarrow C^{2+} - 3e^-$ (з порогом ~34 еВ).

Напрошується висновок, що різницю між величинами перерізів фрагментації і прямої іонізації можна зменшити шляхом врахування (в рамках даної моделі) процесів збудження електронів з верхньої або внутрішньої оболонок атома вуглецю, які (процеси) можуть призвести до розриву чотирьох одинарних $\pi$-зв'язків молекули $C_2$. з іншими аналогічними фрагментами молекули фулерену і вирвати цю молекулу $C_2$ із гратки $C_{60}$. Максимальне значення такого сумарного перерізу збудження, доданого до вказаного вище перерізу прямої іонізації якраз і представлене на рис. 4. В контексті припущення щодо можливості повторних актів зіткнення розсіяного і вибитого електронів з атомами вуглецю, які входять в склад $C_{60}$, подібне сумування значень перерізів різних елементарних процесів, що супроводжують зіткнення $e^- - C$, не видається надто довільним.

Дійсно проблемним моментом розглянутої моделі $C_2$-фрагментації іонів фулерену є механізм „зведення" воєдино різнорідних збуджень, прикладених (потенційно) до різних атомних систем вуглецю, що входять у склад фулерену. Всі збудження повинні в реальному режимі часу концентруватися на якійсь молекулі $C_2$, з тим, щоб обірвати її чотири одинарні $\pi$-зв'язки і, таким чином, призвести до $C_2$-фрагментації іона $C_{60}^{q+}$. Наразі таким механізмом концентрації збудження вважається утворення плазмона, про що йшлося вище.

## Висновки

На основі даних з розсіяння електронів на атомі вуглецю, в роботі розглянуто концепцію „одночастинкового" підходу до пояснення явища $C_2$-фрагментації іонів $C_{60}^{q+}$.($q$ = 1, 2, 3). Констатовано можливість пояснення $C_2$-фрагментації шляхом розгляду багатократного розсіяння електронів на атомах $C_2$, що входять у склад фулерена. Висунуто припущення про перспективність „одночастинкового" розгляду $C_2$-фрагментації фулерена при умові врахування $sp^3$-гібридизації атомів вуглецю при їх зв'язуванні у молекулу $C_2$, і розгляді збудження та іонізації електронним ударом гібридизованого атома в деякому усередненому стані конфігурації $2s2p^3$.

Автори висловлюють подяку своїм співавторам по роботі [6] за допомогу у проведенні розрахунків та продуктивні обговорення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ


1. Hathiramani D. Electron-impact induced fragmentation of fullerene ions / D. Hathiramani, K. Aichele, W. Arnold, K. Huber, E. Salzborn, P. Scheier // Phys. Rev. Lett. − 2000. − V. 85, Num. 17. − P. 3604-3607.
2. Matt S. Kinetic energy release distributions and evaporation energies for metastable fullerene ions / S. Matt, O. Echt, M. Sonderegger, R. David, P. Scheier, J. Laskin, C. Lifshitz, T.D. Märk // Chem. Phys. Lett. − 1999. − V. 303, Iss. 3-4. − P. 379-386.
3. Dünser B. Sequential reaction channels of metastable $C_{60}^{4+}$ / B. Dünser, O. Echt, P. Scheier, T.D. Märk // Phys. Rev. Lett. −1997. − V. 79, Iss. 20. − P. 3861-3864.
4. Scheier P. Charge separation processes of multiply-charged fullerene ions $C_{60-2m}^{\ z+}$, with $0 \le m \le 7$ and $3 \le z \le 7$ / P. Scheier, B. Dünser, T.D. Märk // J. Phys. Chem. − 1995. − V. 99, Iss. 42. − P. 15428-15437.
5. Lezius M. Interaction of free electrons with $C_{60}$: ionization and attachment reactions / M. Lezius, P. Scheier, M. Foltin, B. Dünser, T. Rauth, V. M. Akimov, W. Krätschmer, T.D. Märk // Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. − 1993. − V. 129. − P. 49-56.
6. Zatsarinny O. Electron-impact excitation of carbon / O. Zatsarinny, K. Bartschat, L. Bandurina, V. Gedeon // Phys. Rev. A. – 2005. – V. 71, Iss. 4. – P. 042702 (9).
7. Wang Y. *B*-spline *R*-matrix-with-pseudostates calculations for electron-impact excitation and ionization of carbon / Y. Wang, O. Zatsarinny, K. Bartschat // Phys. Rev. A. – 2013. – V. 87, Iss. 1. – P. 012704 (8).
8. Lotz W. Electron-impact ionization cross-sections and ionization rate coefficients for ftoms and ions from hydrogen to calcium / W. Lotz // Zeitschrift fur Physik. − 1968. − Bd. 216. − S. 241-247.
9. Zatsarinny O. BSR: *B*-spline atomic *R*-matrix codes / O. Zatsarinny // Comput. Phys. Commun. – 2006. – V. 174, No 4. – P. 273-356.
10. Burke V.M. FARM − A flexible asymptotic *R*-matrix package / V.M. Burke, C.J. Noble // Comput. Phys. Commun. – 1995. – V. 85, No 3. – P. 471-500.


Стаття поступила до редакції 17.05.2015 р.

Л.О. Бандурина[1], С.В. Гедеон[2], А.-К.В. Долинай[2], Е.А. Нодь[2]
[1] ИЭФ НАН Украины, 88000, Ужгород, ул. Университетская, 21
[2] Ужгородский национальный университет, Украина, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

# ОДНОЧАСТИЧНЫЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ $C_2$-ФРАГМЕНТАЦИИ ИОНОВ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}^{q+}$ ($q$ = 1, 2, 3) ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

В данной работе оценена возможность объяснения $C_2$-фрагментации ионов фуллерена $C_{60}^{q+}$ ($q$ = 1, 2, 3) электронным ударом в рамках „одночастичного” подхода, на основе расчетов сечений рассеяния e − C. При этом сечения прямой ионизации вычислялись по формуле Лотца для оболочек 2*p*, 2*s* и двойной ионизации из 2*p*-оболочки. Суммарное сечение возбуждения из основного состояния углерода $2s^2 2p^2\ ^3P$ в 27 выше расположенных состояний было рассчитано методом *R*-матрицы с *B*-сплайнами.

**Ключевые слова:** $C_2$-фрагментация, ионы фуллерена $C_{60}^{q+}$, атом углерода, рассеяние электронов, метод *R*-матрицы с *B*-сплайнами, сечения рассеяния.

PACS 34.80.Dp, 34.80.Gs

L.O. Bandurina[1], S.V. Gedeon[2], A.-K.V. Dolynaj[2], E.A. Nagy[2]
[1]IEP NAN of Ukraine, 88000, Uzhgorod, Universytetska Str., 21
[2]Uzhgorod State University, Ukraine, 88000, Uzhgorod, Voloshina Str., 54

# THE SINGLE-PARTICLE APPROACH TO THE PROBLEM OF $C_2$ FRAGMENTATION OF FULLERENE IONS $C_{60}^{q+}$ ($q$ = 1, 2, 3) BY ELECTRON IMPACT

**Background**: Experiments on the $C_2$ fragmentation of fullerene ions $C_{60}^{q+}$ ($q$ = 1, 2, 3), which is induced by electron impact, indicate the presence of two different mechanisms of these processes: plasmon excitation (at low energies of the incident electron) and ionization processes (at higher energies). At this one of the two free electrons recombine with of fullerene molecule. The aim of this paper is the examine the possibility of explaining the $C_2$ fragmentation of fullerene ions $C_{60}^{q+}$ by electron impact in the framework of "oneparticle" approach, based on the study of e − C scattering processes.

**Methods**: The atomic structure and the excitation cross sections of e − C obtained by the *B*-spline *R*-matrix method. The close coupling expansion includes 28 spectroscopic states of carbon atoms, composed from $1s^22s^22p^2$, $1s^22s^22p3l$ ($l$ = 1, 2, 3), $1s^22s^22p4s$, $1s^22s2p^3$, $1s^22p^4$ configurations, and 8 pseudo-state. The cross sections of 2s and 2p ionization and 2p double ionization of an C atom was calculated by the Lotz formula.

**Results**: We determine the excitation total cross sections from four lower $2s^22p^2\ ^3P$, $^1D$, $^1S$, and $2s2p^3\ ^5S$ states of carbon atoms on the all overlying states. It is shown that the sum of cross sections the total excitation ($\sigma_{EX}$) and the ionization of $2s^22p^2$ configurational shell ($\sigma_{DI}$) depends little on the final term of this shell. The excitation of the $2s2p^3\ ^5S$ metastable state is strongly suppressed. Comparison of the total cross sections of e−C collision with the $C_2$ fragmentation cross sections indicates that they are differentiated to each other both on the structure of the energy dependence, as and in magnitude.

**Conclusions**: It is suggested that under the "oneparticle" approach to the problem of $C_2$ fragmentation of the $C_{60}^{q+}$ fullerene ions should be taken as the basis the $sp^3$-hybridizational states of $2s2p^3$ configuration of each of the two carbon atoms forming of molecule $C_2$. It is also necessary to consider the possibility of re-scattering of free electrons.

**Key words**: $C_2$ fragmentation, fullerene ions $C_{60}^{q+}$, the carbon atom, electron scattering, the *B*-spline *R*-matrix method, scattering cross sections.
PACS NUMBER: 34.80.DP, 34.80.GS

## REFERENCES

1. Hathiramani D. Electron-impact induced fragmentation of fullerene ions / D. Hathiramani, K. Aichele, W. Arnold, K. Huber, E. Salzborn, P. Scheier // Phys. Rev. Lett. − 2000. − V. 85, Num. 17. − P. 3604-3607.
2. Matt S. Kinetic energy release distributions and evaporation energies for metastable fullerene ions / S. Matt, O. Echt, M. Sonderegger, R. David, P. Scheier, J. Laskin, C. Lifshitz, T.D. Märk // Chem. Phys. Lett. − 1999. − V. 303, Iss. 3-4. − P. 379-386.
3. Dünser B. Sequential reaction channels of metastable $C_{60}^{4+}$ / B. Dünser, O. Echt, P. Scheier, T.D. Märk // Phys. Rev. Lett. −1997. − V. 79, Iss. 20. − P. 3861-3864.
4. Scheier P. Charge separation processes of multiply-charged fullerene ions $C_{60-2m}^{z+}$, with $0 \le m \le 7$ and $3 \le z \le 7$ / P. Scheier, B. Dünser, T.D. Märk // J. Phys. Chem. − 1995. − V. 99, Iss. 42. − P. 15428-15437.
5. Lezius M. Interaction of free electrons with $C_{60}$: ionization and attachment reactions / M. Lezius, P. Scheier, M. Foltin, B. Dünser, T. Rauth, V. M. Akimov, W.

Krätschmer, T.D. Märk // Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. − 1993. − V. 129. − P. 49-56.
6. Zatsarinny O. Electron-impact excitation of carbon / O. Zatsarinny, K. Bartschat, L. Bandurina, V. Gedeon // Phys. Rev. A. – 2005. – V. 71, Iss. 4. – P. 042702 (9).
7. Wang Y. *B*-spline *R*-matrix-with-pseudostates calculations for electron-impact excitation and ionization of carbon / Y. Wang, O. Zatsarinny, K. Bartschat // Phys. Rev. A. – 2013. – V. 87, Iss. 1. – P. 012704 (8).
8. Lotz W. Electron-impact ionization cross-sections and ionization rate coefficients for ftoms and ions from hydrogen to calcium / W. Lotz // Zeitschrift fur Physik. − 1968. − Bd. 216. − S. 241-247.
9. Zatsarinny O. BSR: *B*-spline atomic *R*-matrix codes / O. Zatsarinny // Comput. Phys. Commun. – 2006. – V. 174, No 4. – P. 273-356.
10. Burke V.M. FARM − A flexible asymptotic *R*-matrix package / V.M. Burke, C.J. Noble // Comput. Phys. Commun. – 1995. – V. 85, No 3. – P. 471-500.

© Ужгородський національний університет

УДК 658.562:621
PACS 82.80 Ms
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.128-133
О. Папп
Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, 88017, м. Ужгород
e-mail: pappalex13@gmail.com

# Модернізація системи автоматизації магнітного мас- спектрометра МИ-1201

Наведено опис розробленої сучасної системи автоматизації експерименту з використанням серійного магнітного мас-спектрометра МИ-1201. Проаналізовано недоліки стандартної системи автоматизації мас-спектрометричного експерименту. Критично розглянуто наявну узагальнену блок-схему установки та представлено детальний опис принципу роботи розробленої системи. Отримано мас-спектри амінокислоти триптофану на модернізованому мас-спектрометрі.
**Ключові слова:** магнітний мас-спектрометр, електронна система, мікроконтролер, АЦП, ЦАП, CAN

## Вступ

Магнітні мас-спектрометри МИ-1201 отримали широке застосування в різних дослідницьких установах ще у 70–80-х роках минулого століття [1]. До теперішнього часу деякі блоки цих досить дорогих комплексів застаріли і вичерпали свій ресурс. Тим не менш, сучасні їх варіанти являють собою автоматизовані прилади високого класу.

Для покращення роботи вказаного мас-спектрометра, а саме, для найбільш оптимальної реалізації наявної системи автоматизації приладу, раніше нами було проведено наступні заходи модернізації:

- забезпечення автоматичного керування розгорткою;
- здійснення автоматичного керування процесом іонізації в іонному джерелі мас-спектрометра;
- реалізацію автоматичного керування реєстрацією ряду вимірюваних величин (інтенсивності піків мас-спектрів, відношення маси іонів до їх заряду (m/z), температури джерела молекул).

Реалізована нами система була побудована на базі комп'ютера типу IBM PC з використанням карт розширення з 12-розрядними цифро-аналоговими й аналого-цифровими перетворювачами та спеціально розробленою системою розгортки (ВАТ "SELMI", м. Суми)[2].

Враховуючи швидкий розвиток електронної елементної бази, нами було здійснено суттєву модернізацію системи керування мас спектрометра МИ-1201 з метою підтримання його придатності до реалізації задач сучасного експерименту.

## Наявна система автоматизації та її недоліки

На рис. 1, 2 зображено блок-схеми попередньої системи автоматизації [3].

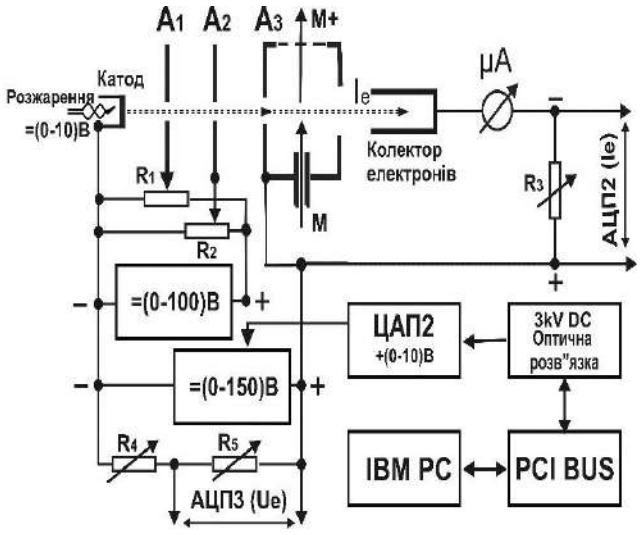



Рис. 1. Блок-схема керування електронною гарматою.

Наведемо основні недоліки наявної системи автоматизації:

- Використання застарілої електронної бази функціональних блоків.

– Недостатня роздільна здатність аналогово-цифрових та цифро-аналогових перетворювачів.
– Відсутність захисту від перенапруг вхідних вимірювальних кіл і, як наслідок, зниження надійності їх роботи.
– Громіздкість блоків керування живленням електронних схем та значний час їх виходу на нормальний режим роботи.

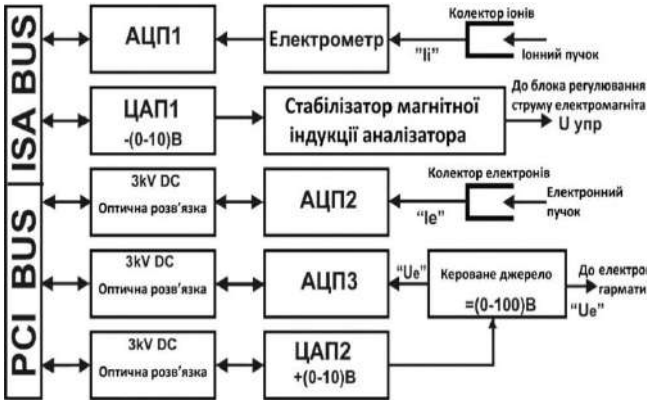



Рис. 2. Блок-схема системи реєстрації.

## Архітектура розробленої системи автоматизації

Розроблена система суттєво відрізняється від попередньої, оскільки вона не зв'язана з конкретним комп'ютером (ЕОМ), який є головним керуючим елементом, а є мультиконтролерною (багатопроцесорною) модульною системою. Кожен функціональний модуль системи є закінченим приладом на базі мікроконтролера, що контролює роботу певних аналогових кіл та підключений до єдиної цифрової мережі. Подібні рішення часто застосовуються у сучасній електроніці. У системах такого типу комп'ютер під'єднується виключно за допомогою єдиного інтерфейсу USB і працює тільки з цифровими сигналами, які попередньо вже оброблені відповідними функціональними модулями. Цифрова мережа працює за протоколом Controller Area Network (CAN). CAN (або локальна мережа контролерів, він же CAN-Bus і Інтерфейс CAN) – це стандарт, призначений для організації високонадійних та недорогих каналів зв'язку у розподілених системах керування.

Особливості інтерфейсу CAN:
– Використання послідовного зв'язку між пристроями.
– Підтримка багатьох ведучих пристроїв.
– Компактність.
– Використання дводротової витої пари у якості шини даних.
– Швидкість трансляції 1 Мбіт/с на довжині до 40 м.

Система складається з п'яти автономних модулів. Загальний вид системи приведений на рис.3.

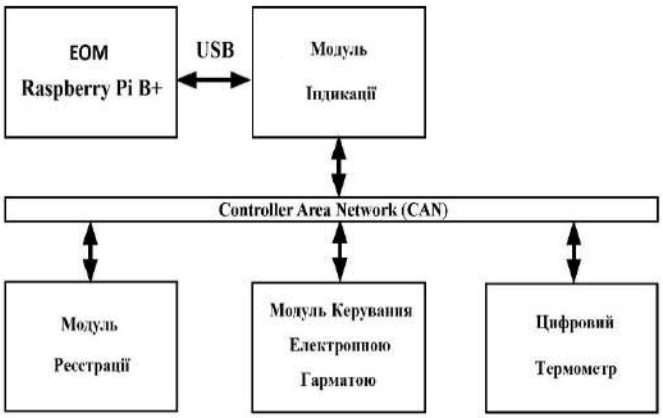



Рис. 3. Загальна блок-схема системи реєстрації.

Особливості системи:
– Усі модулі системи, крім комп'ютера (RaspBerryPi), під'єднані у шину CAN та працюють на швидкості передачі даних 500 кбіт/сек.
– Модуль індикації виступає головним керуючим пристроєм системи та має найвищий пріоритет у CAN мережі.
– Усі модулі оснащені спеціальними промисловими CAN-трансмітерами ADM3054 фірми Analog Devices ADM3054, які мають оптичну розв'язку з максимально допустимою різницею потенціалів 5кВ.
– Головним керуючим елементом кожної системи є 8-розрядний мікроконтролер RISC архітектури AT90CAN64 фірми ATMEL з високою продуктивністю та низькою потужністю споживання.
– Кожен модуль системи при вмиканні проводить алгоритм діагностики та калібрування відповідних аналогових та

цифрових кіл та, за необхідності, вказує на виявлені порушення у їх роботі.

Зупинимось детальніше на кожному модулі системи.

Модуль індикації (рис. 4.) слугує узгодженням між мережею CAN та USB/RS232 інтерфейсами і здійснює контроль усієї системи загалом. Цей модуль оснащений рідкокристалічним монохромним екраном з вбудованим знакогенератором фірми WINSTAR. На індикаторі відображаються основні параметри системи (значення напруг, струмів, температури, стани всіх модулів, тощо), загальним об'ємом у 160 символів. Наявність клавіатури та двох N-кодерів дає можливість змінювати параметри інших модулів не використовуючи комп'ютер, наприклад, змінювати значення напруг джерел живлення електронної гармати.

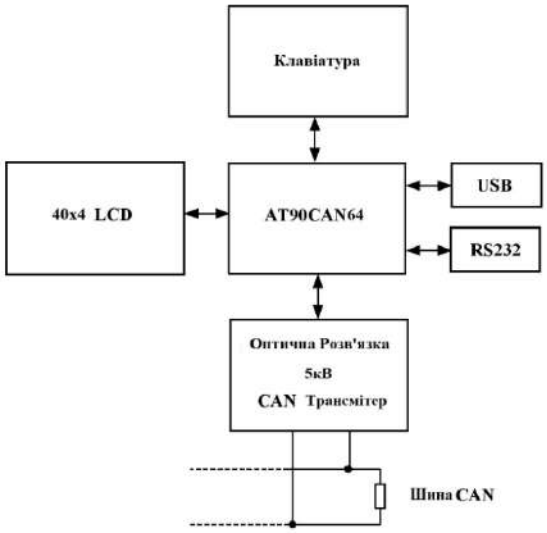



Рис. 4. Блок-схема модуля індикації.

Модуль живлення та керування електронною гарматою (рис. 5.) має три високостабільні джерела напруги з малим внутрішнім опором та діапазоном вихідних напруг 0 – 150 В для живлення електродів гармати, керовані прецизійними 16-розрядними цифро-аналоговими перетворювачами (ЦАП) фірми Texas Instruments DAC8532IDGK, та одне кероване джерело струму з максимальним вихідним струмом 3,5А для живлення нитки розжарення катода. Модуль здійснює контроль усіх напруг та струмів, у тому числі електронного струму емісії, за допомогою прецизійних сігма-дельта аналогово-цифрових перетворювачів фірми Analog Devices AD7705 та AD7793. Аналогові кола виконані з використанням термостабільних операційних підсилювачів фірми Maxim Dallas MAX44252 з мікродрейфом (19нВ/°С), і, як наслідок, відпадає необхідність використовувати в конструкції модулю спеціальні термостати.

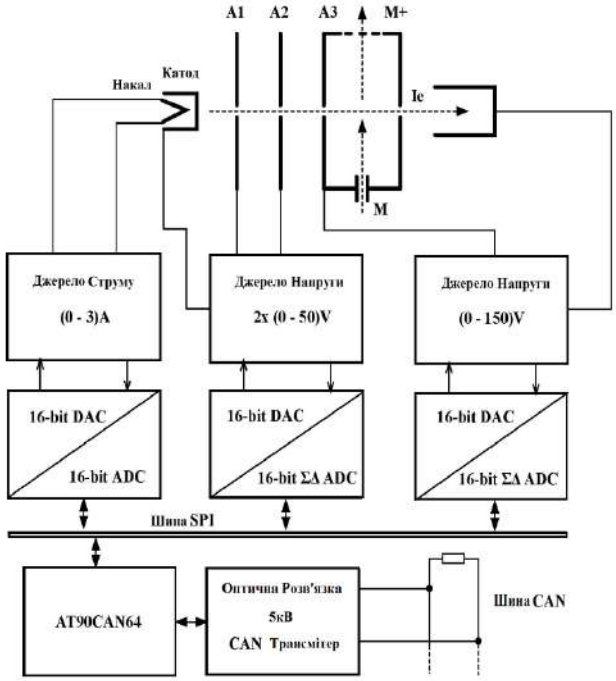



Рис. 5. Блок-схема модуля живлення та керування електронної гармати.

Модуль реєстрації та розгортки (рис. 6.) має 24-розрядний сігма-дельта аналогово-цифровий перетворювач фірми Texas Instruments ADS1222 з цифровим фільтром для вимірювання значення іонного струму, попередньо підсиленого стандартним електрометричним підсилювачем фірми ВАТ "Селмі", та аналогове джерело струму живлення електромагніта аналізатора з максимальним струмом на виході 10А, обладнане термозахистом та захистом від короткого замикання. Розгортка магнітного поля реалізована на 18-розрядному ультралінійному цифро-аналоговому перетворювачі. Для збереження калібрувальних коефіцієнтів використано вбудовану в мікроконтролер енергонезалежну пам'ять.

Пучок молекул у джерелі іонів мас-спектрометра формується ефузійним

методом, тому важливим є точно вимірювати температуру речовини і підтримувати її сталість.

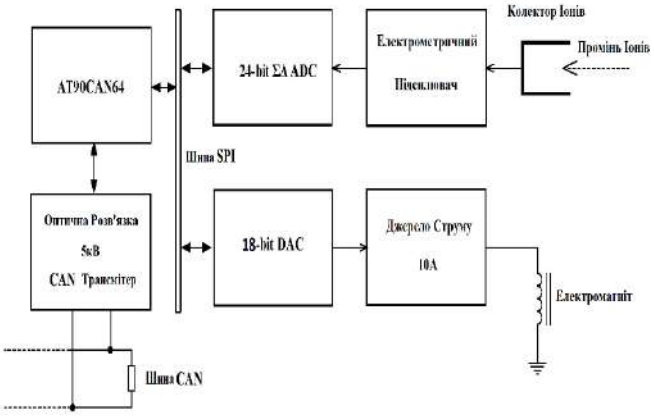



Рис. 6. Блок-схема модуля живлення та керування електронної гармати.

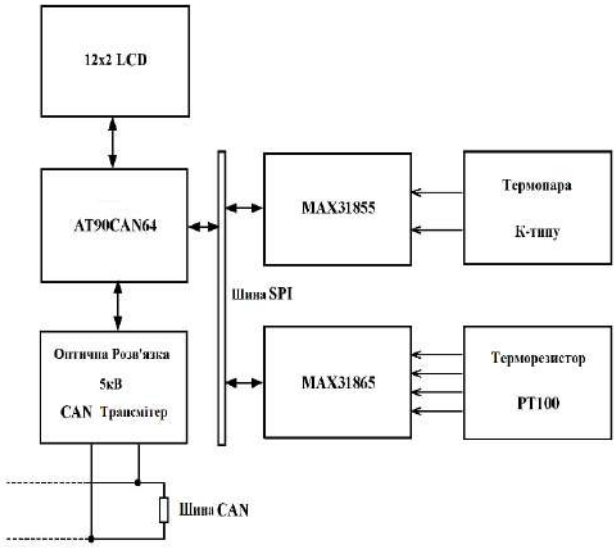



Рис. 7. Блок-схема цифрового термометра.

На Рис. 7. зображено блок-схему цифрового термометра.

Термометр дозволяє вимірювати температуру за допомогою термопари, використовуючи перетворювач MAX 31855 з точністю перетворення вхідного сигналу ±0,25°С у діапазоні від +1800°С до –270°С та абсолютною похибкою ±2°С. Для температурного діапазону від –200°С до +700°С використовувалася термопара К-типу та позистор типу Pt100 з 15-розрядним перетворювачем MAX31865 з максимальною точністю перетворення 0.03125°С. Точність вимірювання температури, враховуючи усі джерела похибок, складала 0,5°С (тобто 0,05% від максимального значення).

## Експериментальні вимірювання

На рис. 8, 9 наведені ділянки мас-спектру молекули триптофану, виміряні за допомогою мас-спектрометра МИ-1201 [4].

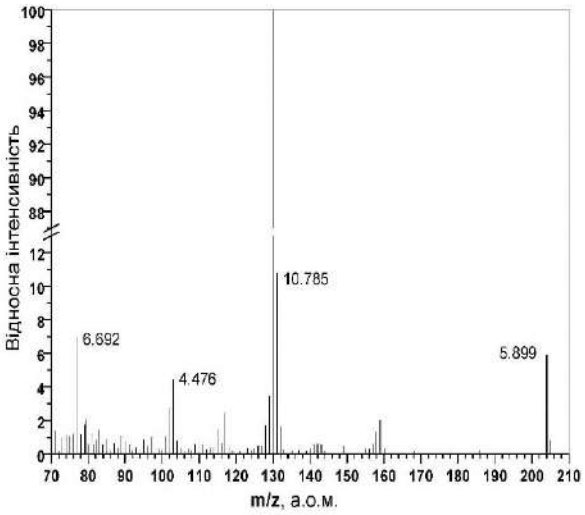



Рис. 8. Загальний вигляд мас-спектра молекули триптофану при температурі джерела молекулярного пучка 120°С. Цифри – відносна інтенсивність піків іонних фрагментів.

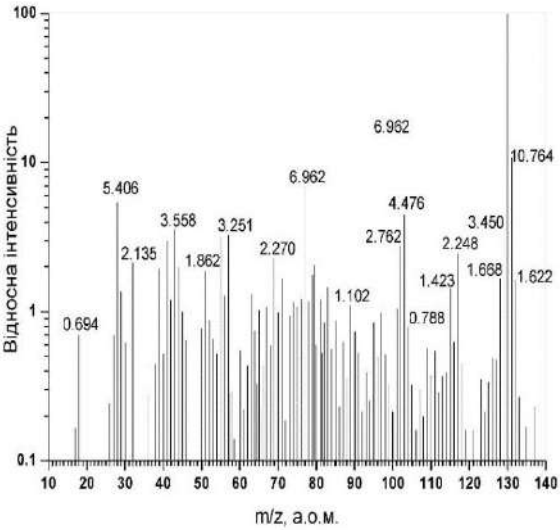



Рис. 9. Початкова ділянка мас-спектра молекули триптофану. Цифри – відносна інтенсивність піків іонних фрагментів.

Як видно з представлених рисунків, мас-спектр досліджуваної молекули характеризується наявністю значного

числа ліній, що свідчить про складність хімічного складу досліджуваної молекули та різноманітність каналів перебігу її фрагментації під дією електронного удару.

З метою вияснення основних механізмів фрагментації вихідної молекули нами були проведені вимірювання порогових енергій появи найбільш інтенсивних іонних фрагментів мас-спектру молекули триптофану. Були визначені значення порогових енергій, що становлять 9,1±0,1 еВ для фрагмента $C_9H_8N^+$ масою $m/z$ = 130 а.о.м. та 8,3±0,1 еВ – для іона вихідної (материнської) молекули $C_{11}H_{12}N_2O_2$ масою $m/z$ = 204 а.о.м. Отримані нами результати знаходяться у хорошій кореляції з наявними даними з порогових енергій появи вказаних іонів, що містяться у базі даних Національного Інституту стандартів США [5]. Відмітимо, що більшість з них була одержана з використанням як електронного, так і фотонного, удару.

**Висновки**

Розроблена система реєстрації для магнітного мас-спектрометра МИ-1201 дає можливість зробити його автоматизованим приладом високого класу. Нова система автоматизації забезпечила :

– Наявність автоматичних режимів проведення експерименту (сканування спектрів, отримання порогів іонізації іонних продуктів досліджуваної речовини тощо.);
– Підвищення стабільності живлення джерела іонів і, як наслідок, зменшення енергетичного розкиду іонів, покращення стабільності іонного пучка на приймальній щілині детектора у часі.
– Використання сучасної елементної бази з малим температурним дрейфом параметрів дало змогу суттєво скоротити час виходу системи на стабільний режим роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ


1. Масс-спектрометр МИ 1201. Руководство по эксплуатации. Сумы. – Завод электронных микроскопов. 1973. – 64 с.
2. Техническое описание СУР к масс-спектрометрам серии МИ 1201. Сумы. – ОАО "СЕЛМИ". 2008. – 32 с.
3. Vukstich V.S., Imre A.I., Snegursky A.V.. Modernization of the MI1202 mass spectrometer for studying the electron-molecule interaction processes at low energies // Instr. and Exper. Techniques.– 2011.– V. 54, No. 2.– P. 207.
4. Tamuliene J., Romanova L.G., Vukstich V.S., Papp A.V., Snegursky A.V. Electron-impact-induced tryptophan molecule fragmentation.// Eur. Phys. J. D. 69: 21 (2015).
5. National Institute of Standards, Standard Reference Database: Chemistry Webbook. http://webbook.nist gov.


Стаття надійшла до редакції 12.05.2016 р.

А. Папп
Институт электронной физики НАН Украины, ул. Университетская, 21, 88017, Ужгород

# Модернизация системы автоматизации магнитного масс-спектрометра МИ-1201

Описана разработанная нами современная система автоматизации эксперимента для магнитного масс-спектрометра МИ-1201. Проведен анализ устаревшей системы

автоматизации. Описаны обобщенные блок-схемы, дано детальное описание принципа работы разработанной системы. Приведены полученные на масс-спектрометре масс-спектры молекулы аминокислоты триптофана.
**Ключевые слова:** магнитный масс-спектрометр, электронная система, микроконтроллер, АЦП, ЦАП, CAN;

PACS 82.80 Ms

A. Papp
Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., Universitetska St. 21, 88017, Uzhhorod

# SYSTEM AUTOMATION MODERNIZATION FOR MASS SPECTROMETER MI-1201

**Introduction**: A modern multi-purpose electronic system is described being intended to control the most of key elements of a magnetic mass-spectrometer MI-1201. A comparative analysis of the standard and modified systems is given.
**Purpose**: In view of a rapid development of electronic element basis, the standard mass spectrometer needed modernization to comply with the requirements of modern experiment. Consequently the modern system automation has been developed.
**Methods**: The standard electronic system has been assessed to define its benefits and shortcomings. For example, the standard system was based on an IBM PC using the ISA modules with low resolution analog and digital converters which are now obsolete. Using modern approaches of the development of analog and digital circuits, a new reliable and effective schematics has been developed. The complete electronic device model has been elaborated and verified.
**Results**: As a result, the new version of apparatus represents a principally novel approach. It is a multi-processor modular system. Each functional module is a separate microcontroller-based unit that controls operation of certain analog circuits and is connected to one Controller Area Network (CAN). Using modern electronic element basis, we have a possibility to perform measurements (i.e. mass spectrum scanning, ionization potential measuring etc.) in a completely automatic mode.
**Keywords**: magnetic mass-spectrometer; electronic system; microcontroller; ADC; DAC; CAN
PACS NUMBER: 82.80 Ms

REFERENCES

1. “Mass spectrometer MI-1201. Users Manual” [Mass-spektrometr MI- 1201. Rukovodstvo po ekspluatatsii. ]. Sumu, Plant of electron microscopes [Zavod elektronnyih mikroskopov] 1973. – p.64.
2. “Technical manual for SUR of mass spectrometers seria MI-1201” [ehnicheskoe opisanie SUR k mass-spektrometram serii MI 1201], Sumu, "SELMI". 2002. - p.32.
3. Vukstich V.S., Imre A.I., Snegursky A.V.. Modernization of the MI1202 mass spectrometer for studying the electron-molecule interaction processes at low energies // Instr. and Exper. Techniques.– 2011.– V. 54, No. 2.– P. 207.
4. Tamuliene J., Romanova L.G., Vukstich V.S., Papp A.V., Snegursky A.V. Electron-impact- induced tryptophan molecule fragmentation.// Eur. Phys. J. D. 69: 21 (2015).
5. National Institute of Standards, Standard Reference Database: Chemistry Webbook. http://webbook.nist. gov.

© Ужгородський національний університет

УДК 531.7
PACS 62.20.-x, 62.40. + Я, 07.05.Hd
DOI: https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.134-144
А.А. Горват, В.В. Міньковић, Є.І. Самусь
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: ahorvat@mail.ru

# ВИМІРЮВАННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДИХ ТІЛ НА ІНФРАНИЗЬКИХ ЧАСТОТАХ

Описано автоматизовану установку, яка дозволяє досліджувати модуль зсуву та інфранизькочастотне внутрішнє тертя (ВТ) з використанням оберненого крутильного маятника в режимі вільнозгасаючих або вимушених коливань на частотах $10^{-3}$ − 20 Гц в інтервалі відносної деформації $10^{-6}$ – $10^{-2}$ та діапазоні температур 100− 600 К.
**Ключові слова:** модуль зсуву, внутрішнє тертя, обернений крутильний маятник, відносна деформація.

## Вступ

При розробці нових матеріалів особлива увага приділяється надійному, оперативному і дешевому дослідженню їх властивостей. Велику цінність мають такі методи і обладнання, які з одного боку дають можливість з високою точністю виміряти найбільш важливі параметри, а з іншого є вагомим інструментом для вивчення структурних перетворень та фізико-хімічних процесів. Маючи подібну експериментальну техніку і обладнання можна розв'язувати різнотипні задачі з оптимізації складу, технології виготовлення, а також наперед прогнозувати властивості матеріалів для потреб сучасної техніки.

Важливими для більшості матеріалів є їх механічні параметри. Досить часто необхідно мати дані про модулі пружності в широкому інтервалі температур [1, 2].

Найбільш якісними показниками механічних властивостей є компоненти комплексних модулів Юнга $E^*$ та зсуву $G^*$, модуль Пуассона $\mu$ та тангенс кута механічних втрат $tg\delta$. Існують дві групи методів вимірювання цих характеристик – статистичні та динамічні. Використання динамічних методів, на відміну від статистичних, не призводить до руйнування зразків або зміни структури досліджуваних матеріалів, оскільки вимірювання проводяться при малих напруженнях і деформаціях, тобто в області лінійної в'язкопружності. Так як в процесі вимірювання зразок не руйнується, то можна проводити вимірювання на одному і тому зразку в широкому інтервалі температур. Проведення таких вимірювань дозволяє одержати не тільки абсолютне значення динамічних механічних модулів матеріалів, а також виявити сукупність релаксаційних процесів у досліджуваному матеріалі в широкій області температур. Група методів дослідження, в якому в широкому інтервалі температур або діапазоні частот вимірюються тангенс кута механічних втрат $tg\delta$ і компоненти яких-небудь комплексних модулів пружності (наприклад, модуля Юнга $E^*$ або модуля зсуву $G^*$) при дії на досліджуваний зразок періодичного механічного напруження, називаються методами динамічного механічного аналізу (ДМА) подібно до, наприклад, диференціально-термічного аналізу (ДТА).

## Опис експериментальної установки

Існує ряд різних методів дослідження механічних властивостей матеріалів за допомогою ДМА, одним з яких є метод крутильних коливань. Цей метод відомий вже понад 100 років, однак і сьогодні привертає увагу розробників апаратури для реологічних досліджень [3, 4] і

дозволяє вимірювати складові комплексного модуля зсуву а також внутрішнє тертя, що характеризується тангенсом кута втрат і добротністю. У найбільш досконалих пристроях цього типу використовується обернений крутильний маятник [5,10], у якому інерційна частина розташована на тонкому підвісі (торсіоні) над досліджуваним зразком і врівноважується противагою, або підвішується між нерухомими опорами на торсіонах [6].

Слід зауважити, що вимірювання цих характеристик є досить складною задачею для дослідників, так як найкраща вимірювальна техніка досить дорога, а можливості навіть дороговартісного обладнання не завжди забезпечують потреби замовників. Тому розробка і вдосконалення методів дослідження реологічних характеристик є актуальною проблемою.

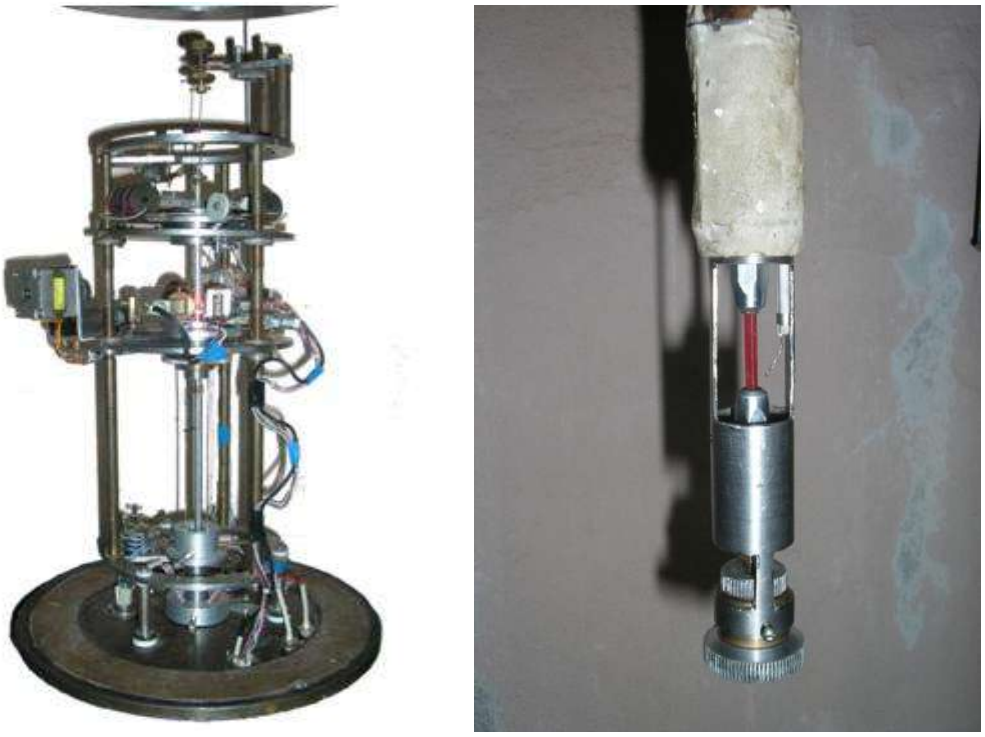
З урахуванням наведених вище факторів для дослідження широкої області матеріалів та розв'язання різних фізичних задач створено автоматизовану вимірювальну установку, засновану на використанні вільнозгасаючих або вимушених коливань оберненого крутильного маятника, зовнішній вигляд та узагальнена схема якої приведена на рис. 1, а спрощена блок-схема на рис. 2.

Маятник зібраний на платформі, яка закріплена на металевих швелерах, вмонтованих у масивну стіну, що сприяє зменшенню впливу зовнішніх вібрацій. Маятникова система скручування, яка складається зі сталевого стержня E з легким титановим коромислом I, підвішена на тонкій стальній нитці (підвісці) до противаги J, що дозволяє розвантажити зразок і в процесі вимірювань працювати практично без статичного механічного навантаження, прикладеного до зразка. Момент інерції маятникової системи можна змінювати з допомогою додаткових вантажів-насадок різної маси, закріплених на коромислі, і таким чином варіювати частоту власних коливань маятника від 5 до 20 Гц.

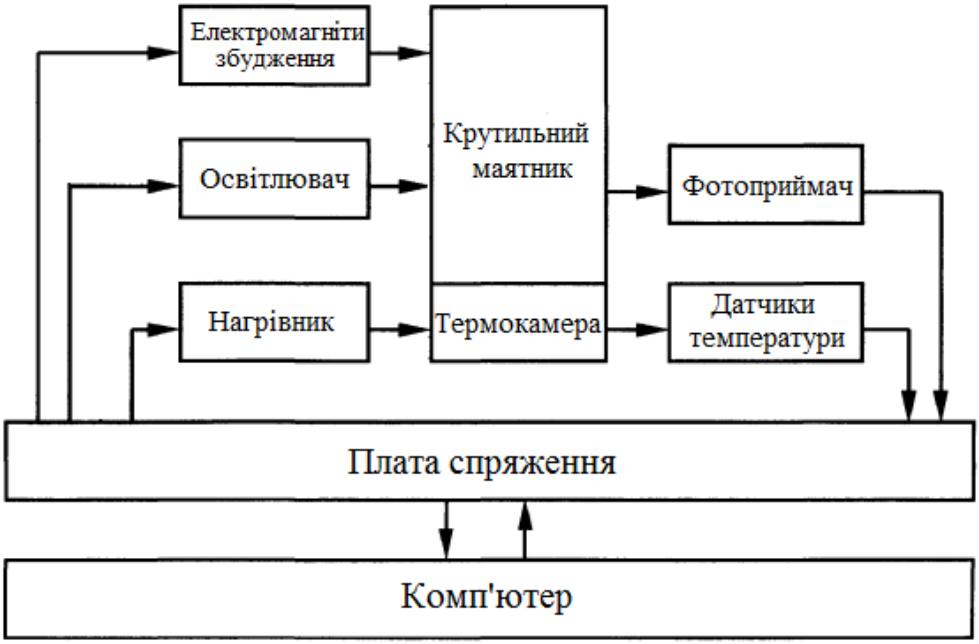
Для створення моменту кручення використовується електромагнітна система спеціальної конструкції, яка складається з постійних магнітів, закріплених на коромислі, та двох котушок Гельмгольца H, розташованих діаметрально протилежно відносно осі маятника. Лінійна залежність між моментом кручення та вихідною напругою функціонального генератора сигналів спеціальної форми F забезпечується перетворювачем "напруга-струм" T.

Деформація, яка виникає у зразку, визначається за допомогою фотоелектричного датчика, який складається із освітлювача L (напівпровідникового лазера) та диференціального фотодіода P. Механічні переміщення крутильного маятника з допомогою цієї системи перетворюються в електричну напругу, пропорційну куту закручування, і через підсилювач S подаються на пристрій вводу-виводу IO, який приєднаний до персонального комп'ютера. Досліджуваний зразок A у вигляді круглого або квадратного бруска розмірами діаметром (стороною) 2 і довжиною 20 мм закріплюється в цангових затискачах D, один з яких є нерухомим, а інший жорстко з'єднаний з маятниковою системою скручування. Зразок A оточує термостат C, температура якого регулюється нагрівником B до 600 K. Термостат оточений кожухом, який може охолоджуватись рідким азотом або його парами. Електронний блок регулятора температури побудований на основі промислового ПІД-регулятора МС-2438. Він забезпечує лінійну зміну температури зразка із заданою швидкістю (від 0,5 до 4 K/хв) в інтервалі 100-600 K та її стабілізацію.

Контроль, регулювання та стабілізація температури здійснюється з похибкою не більше ±0,1 K програмним чином з допомогою платинового терморезистора, або термопари, сигнали із яких після попереднього підсилення теж подаються на пристрій вводу виводу IO. Вся маятникова система поміщена закриту камеру, яка через кран G під'єднується до вакуумного насосу, що дозволяє проводити вимірювання при залишковому тиску повітря ~ $10^{-2}$ – $10^{-3}$ Па, або використовувати інше контрольоване газове середовище.



*а*.




*б*.

Рис.1. Зовнішній вигляд (*а*) та узагальнена схема (*б*) установки.

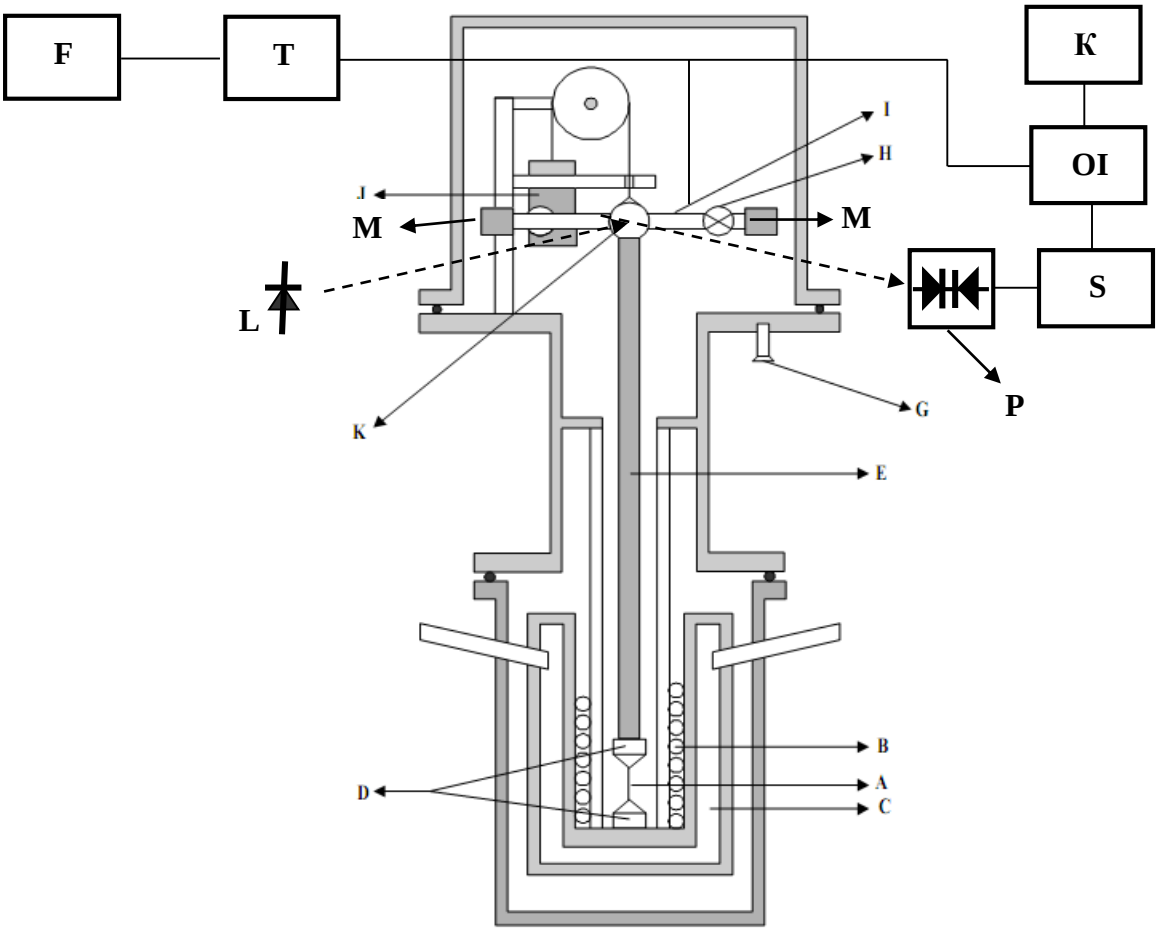



Рис. 2. Блок-схема установки для вимірювання внутрішнього тертя та модуля зсуву.

Описана установка дозволяє в діапазоні температур від 77 до 600 К, механічних напружень – від 0 до $10^7$ Па та амплітуд відносної деформації кручення – від $10^{-6}$ до $10^{-1}$ проводити такі види вимірювань:

- у режимі статичних навантажень – дослідження релаксації деформації $\varepsilon(t)$ при $\sigma=const$, або механічного напруження $\sigma(t)$ при $\varepsilon=const$, отримання термомеханічних кривих твердих тіл $\varepsilon(T)$ при $\sigma=const$,
- у режимі власних вільнозгасаючих коливань – визначення температурно-частотних залежностей внутрішнього тертя $Q^{-1}=tg\delta$ та модуля зсуву $G$ в діапазоні частот 1 – 20 Гц,
- в режимі вимушених інфранизько-частотних коливань ( $f$ = $10^{-4}$–$10^{-1}$ Гц) – запис петель механічного гістерезису з послідуючим визначенням квазістатичного модуля зсуву,
- вимірювання в комбінованих режимах, тобто запис петлі механічного гістерезису або вільнозгасаючих коливань статично навантаженого зразка.

## Методика розрахунку механічних параметрів

Вільні загасаючі коливання оберненого крутильного маятника описуються рівнянням

$$I\frac{d^2\varphi}{dt^2}+D_k^*\varphi=0 \qquad (1)$$

де $\varphi$ - кут відхилення маятника від положення рівноваги; $I$ - момент інерції коливальної системи; $D_k^*$ - комплексна жорсткість комбінованої коливної системи зразок-підвіска. Комплексна жорсткість такої системи рівна сумі комплексних жорсткостей зразка $D_1^*$ і підвіски $D_2^*$:

$$D_k^*=D_1^*+D_2^*=(D_1^{'}+D_2^{'})+i(D_1^{'''}+D_2^{''})=$$
$$=(D_k^{'}+iD_k^{''}) \qquad (2)$$

Підставивши в диференціальне рівняння загасаючих коливань (1) розв'язок у вигляді

$$\varphi = \varphi_0[\exp(-\alpha_k t)]\sin\omega t \qquad (3)$$

можна визначити дійсну і уявну частини комплексної жорсткості коливної системи, а також тангенс кута механічних втрат:

$$D_k^{'} = I(\omega_k^2 - \alpha_k^2) \qquad (4)$$

$$D_k^{''} = 2I\alpha_k\omega_k \qquad (5)$$

$$tg\delta = \frac{2\alpha_k\omega_k}{\omega_k^2 - \alpha_k^2}\ . \qquad (6)$$

Тут $\omega_k$-циклічна власна частота коливань комбінованої системи, а $\alpha_k$ – її коефіцієнти загасання.

Для знаходження комплексної жорсткості зразка $D_1^*$ представимо, що в комбінованій коливній системі зразок відсутній. Тоді повертаючий момент сил визначається тільки пружністю підвіски і рівняння коливань набуває вигляду:

$$I\frac{d^2\varphi}{dt^2} + D_2^*\varphi = 0 \qquad (7)$$

За аналогією з попереднім розглядом складові комплексної пружності підвіски матимуть вигляд:

$$D_2^{'} = I(\omega_0^2 - \alpha_0^2) \qquad (9)$$

$$D_2^{''} = 2I\alpha_0\omega_0 \qquad (10)$$

де $\omega_0$ циклічна частота, а $\alpha_0$-коефіцієнт загасання системи без зразка.

Звідси знаходимо співвідношення для дійсної і уявної частини комплексної жорсткості зразка

$$D_1^{'} = D_k^{'} - D_2^{'} = I(\omega_k^2 - \omega_0^2 - \alpha_k^2 + \alpha_0^2) \qquad (11)$$

$$D_1^{''} = D_k^{''} - D_k^{''} = 2I(\alpha_k\omega_k - \alpha_0\omega_0) \qquad (12)$$

Величини $\alpha_0$ і $\omega_0$ є власними незмінними параметрами коливної системи при даному моменті інерції.

Для призматичних зразків жорсткість $D_1=M/\varphi$, де $M$ – обертальний момент прикладений до одного з кінців стержня (інший кінець зазвичай жорстко закріплений), $\varphi$ – кут повороту одного поперечного перерізу стержня відносно іншого, $l$ – відстань між цими перерізами або робоча довжина зразка, $\theta=\varphi/l$ – відносний кут закручування. З виміряних значень жорсткості та геометричних розмірів зразка в подальшому може бути розрахований модуль зсуву $G$ матеріалу. Зокрема, для круглого стержня діаметром $d$ крутильна жорсткість зв'язана з модулем зсуву простим співвідношенням $D_1=\pi d^4G/32l$ [7].

У випадку зразка прямокутного поперечного перерізу $D_1=G/F_g$, де $F_g$ – форм-фактор, який залежить від товщини $h$ та ширини $b$ зразка

$$F_g = \frac{3l}{bh^3\left(1 - \frac{192}{\pi^5}\cdot\frac{h}{b}\cdot K(b,h)\right)}.$$

Тут

$$K(b,h) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^5}\cdot th\frac{(2n+1)\pi b}{2h} \approx \sum_{n=0}^{2}\frac{1}{(2n+1)^5}\cdot th\frac{(2n+1)\pi b}{2h}.$$

Як показує аналіз останнього виразу для зразків квадратного перерізу із стороною $a$ можна скористатись наближеним виразом $D=Ga^4/6l$ [7].

Враховуючи зв'язок (2.4) між $D_1^*$ і $G_1^*$, отримаємо шукане співвідношення для складових комплексного модуля зсуву і тангенса механічних втрат:

$$G_1^{'} = F_g D_1^{'} = F_g I(\omega_k^2 - \omega_0^2 - \alpha_k^2 + \alpha_0^2)\,, \qquad (13)$$

$$G_1^{''} = F_g D_1^{''} = 2F_g I(\alpha_k\omega_k - \alpha_0\omega_0)\,, \qquad (14)$$

$$tg\delta = \frac{G^{''}}{G^{'}} = \frac{2(\alpha_k\omega_k - \alpha_0\omega_0)}{\omega_k^2 - \omega_0^2 - \alpha_k^2 + \alpha_0^2}\,. \qquad (15)$$

Таким чином, для визначення складових комплексного модуля зсуву матеріалу необхідно виміряти циклічну частоту і коефіцієнт затухання системи торсіон-зразок.

У випадку вимушених коливань у рівнянні коливань (1) необхідно врахувати зовнішній обертальний момент сил $M=M_0 sin\omega t$:

$$I\frac{d^2\varphi}{dt^2}+D_k^*\varphi=M_0\sin\omega t, \qquad (16)$$

Загальний розв'язок рівняння (16) громіздкий і, звичайно, залежить від початкових умов. Характер коливань маятника, що описується рівнянням (16) зрозумілий: під дією вимушуючого моменту сил виникнуть коливання, амплітуда яких буде зростати. Цей перехідний режим досить складний і залежить від початкових умов. Однак з плином часу коливний режим встановиться, амплітуда коливань перестане змінюватись. Саме такий стаціонарний режим коливань у багатьох випадках представляє основний інтерес. Нехтуючи розглядом переходу системи до стаціонарного режиму коливань, сконцентруємо увагу на описі та вивчення цього режиму. При такій постановці задачі нема необхідності задавати початкові умови, так як стаціонарний режим від них не залежить, його характеристики повністю визначаються самим рівнянням (16). (Аналогічна ситуація виникає при русі тіла в рідині під дією постійної зовнішньої сили та сили в'язкого тертя.) В цьому випадку

$$\varphi=\varphi_0\sin(\omega t-\delta), \qquad (17)$$

де

$$\varphi_0=\frac{M_0}{I[(\omega_k^2-\omega^2)^2-4\alpha_k^2\omega^2]^{1/2}} \qquad (18\ а)$$

та

$$tg\delta=\frac{2\alpha_k\omega}{\omega_k^2-\omega^2} \qquad (18\ б)$$

Один із поширених методів вимірювання внутрішнього тертя передбачає побудову резонансної кривої, тобто залежності амплітуди коливань від частоти зовнішньої сили. У цьому випадку величину внутрішнього тертя розраховують за формулою:

$$tg\delta=\frac{\omega_+-\omega_-}{\sqrt{3}\omega_p} \qquad (19)$$

де $\omega_p=(\omega_k^2-2\alpha_k^2)^{1/2}$, $\omega_+$, $\omega_-$ – циклічні частоти, що відповідають максимуму амплітуди коливань, а також амплітудам, які дорівнюють половині максимальної праворуч та ліворуч від максимуму.

У разі слабкого згасання (величина внутрішнього тертя менше, ніж приблизно 0,001) похибка методу резонансної кривої стає неприйнятно великою. Тоді використовують інші методи визначення внутрішнього тертя. Згідно з одним із них, його величину розраховують за формулою:

$$tg\delta=\frac{\ln(\varphi_1/\varphi_n)}{\pi n}, \qquad (20)$$

де $\varphi_1$ та $\varphi_n$ – відповідно, амплітуди першого та n-го коливань. Похибка такого методу, навпаки, зростає із зростанням величини внутрішнього тертя. Тому розглянуті два методи доповнюють один одного.

**Автоматизація вимірювань**

Для автоматизації вимірювань нами використано програмне середовище LabVIEW від National Instruments [8,9], яке є найбільш поширеною в світі системою графічного програмування для збору і обробки даних. LabVIEW дозволяє інженерам і вченим швидко розробляти власні проекти за допомогою додаткових спеціалізованих бібліотек. До того ж практично кожен виробник техніки для збору та обробки даних передбачає наявність відповідних драйверів до LabVIEW. Таким чином LabVIEW є високоефективним середовищем графічного програмування, в якій можна створювати гнучкі додатки вимірювань, управління та тестування з мінімальними часовими і фінансовими затратами.

Крім вищезгаданих переваг LabVIEW поєднує в собі гнучкість традиційної мови програмування з інтерактивною технологією віртуальних приладів (ВП). Інтуїтивно зрозумілий процес графічного програмування дозволяє приділяти більше уваги вирішенню проблем, пов'язаних з вимірюваннями і управлінням, а не програмуванням. LabVIEW пропонує:

- інтуїтивно зрозумілий процес графічного створення додатків для вимірювань, управління та тестування;
- повноцінну мову програмування;

- вбудовані засоби для збору даних, управління приладами, обробки результатів, генерації звітів, передачі даних та ін.;
- сумісність з різноманітними приладами завдяки наявності великої кількості драйверів і можливості генерації коду інтерактивним майстром;
- шаблони додатків, тисячі прикладів;
- високу швидкість виконання компільованих програм.

Саме з урахуванням перерахованих факторів графічне середовище програмування LabVIEW було обране для вирішення завдання автоматизації процесу вимірювання температурно-частотних залежностей внутрішнього тертя і модуля зсуву твердих тіл.

На рис 3. наведена спрощена блок схема алгоритму програми. Дані від всіх датчиків надходять в аналого-цифровий перетворювач сигналів, після цього перетворювач сигналів, по USB інтерфейсу, передає дані в ПК, відбувається їх відображення на екрані ПК в режимі реального часу і збереження на жорсткому диску. На рис. 4 представлено тіло програми, на графічній мові програмування.

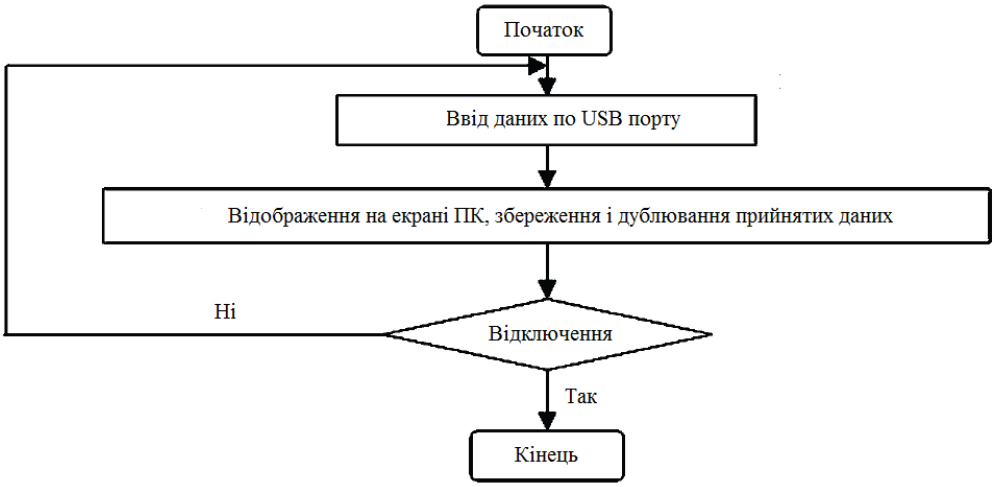



Рис. 3. Блок-схема алгоритму програми автоматизації вимірювань.

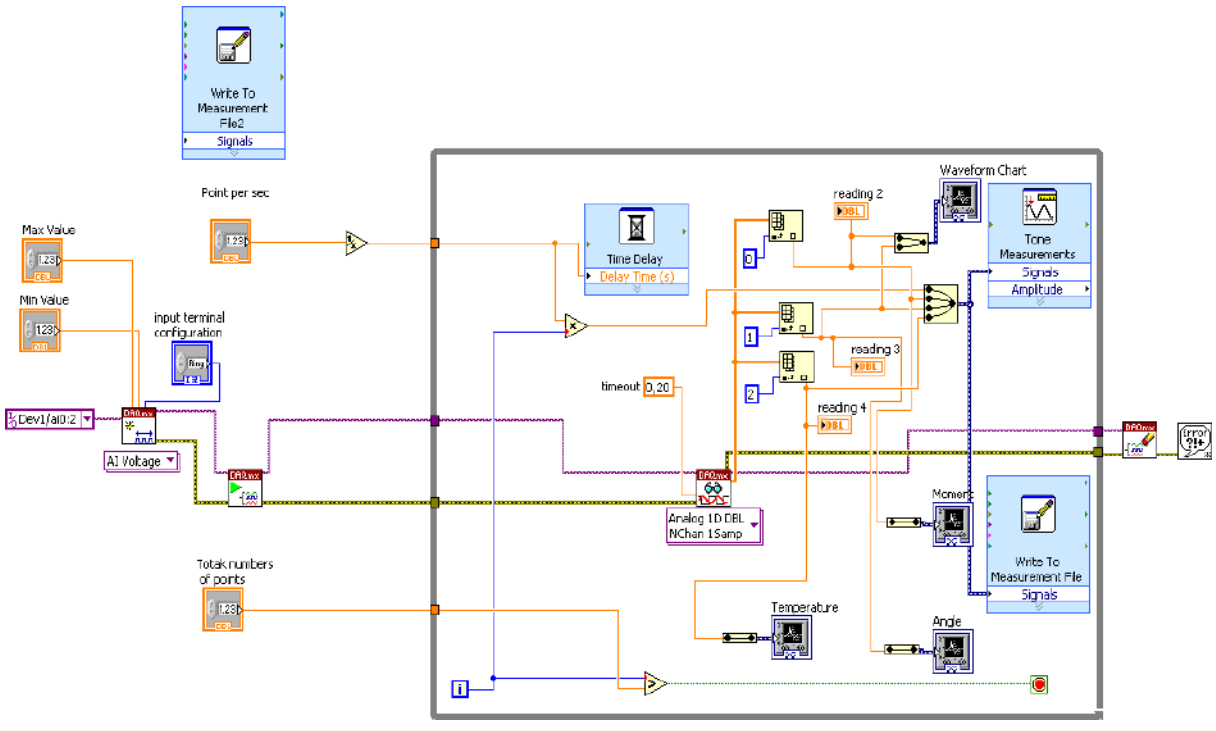



Рис. 4. Тіло програми реєстрації результатів вимірювань.

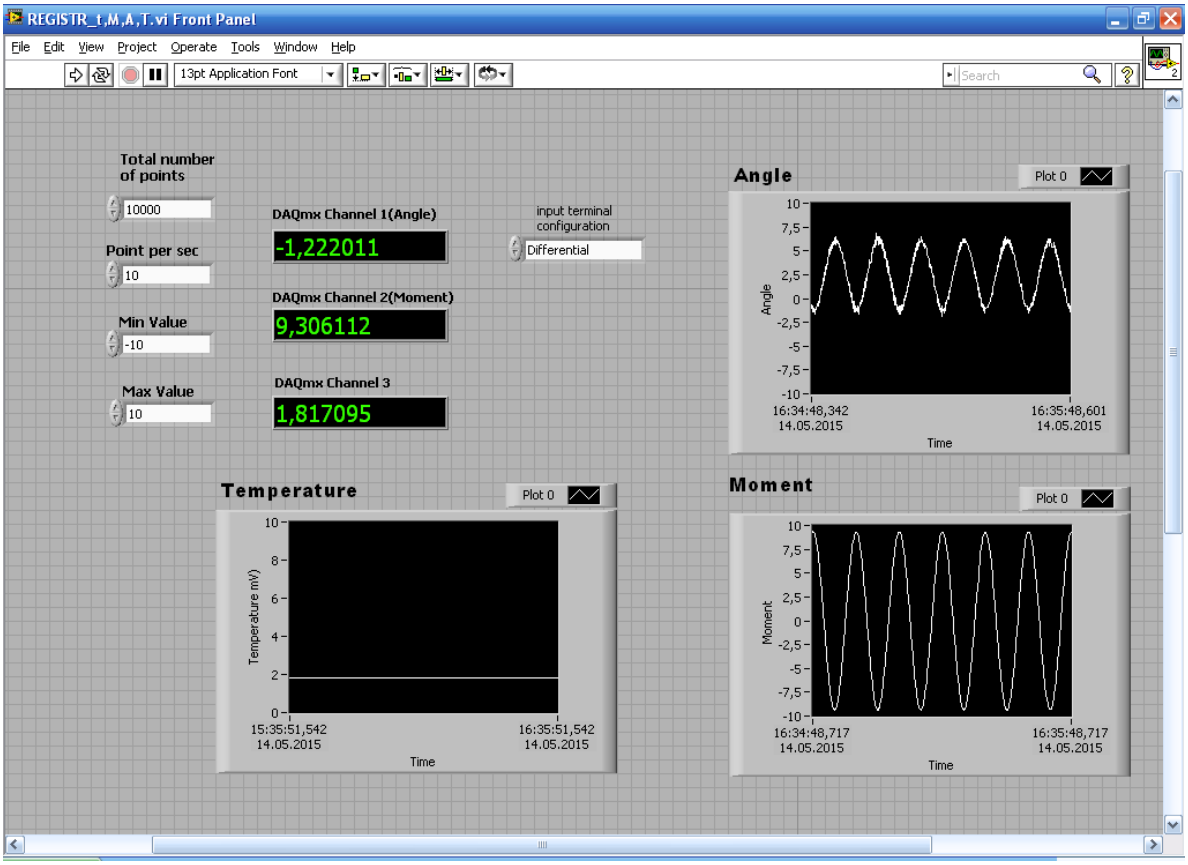



Рис.5. Лицева панель ВП відображення у реальному часі результатів вимірювань.

.

Зовнішній вигляд готового програмного продукту - лицева панель реєстрації та відображення результатів вимірювань представлена на рис. 5. На передній панелі розташовані:

- поле налаштування параметрів АЦП;
- термінал введення чисельних даних Num Ctrl числа точок вимірювання;
- термінал введення чисельних даних Num Ctrl кількості вимірів за секунду;
- термінали відображення чисельних даних Num Ind, які відображають поточне значення температури, деформації та струму через котушки збудження, що пропорціональний механічному моменту, прикладеному до зразка;
- індикатори XY Graph цих же параметрів.

## Висновки

Розроблена установка та програмне забезпечення для автоматизації вимірювань успішно застосовується нами при проведенні експериментів з дослідження механічних властивостей халькогенідних склоподібних матеріалів як у статичному режимі, так і на низьких та інфранизьких частотах, однак може бути використана для дослідження характеристик широкого кола матеріалів (від полімерів до надміцної кераміки) і вирішення спектра фізичних задач (вимірювання коефіцієнтів загасання і модулів пружності, вивчення структурних і фазових перетворень, вияснення механізмів деформації і релаксації в матеріалах при зовнішніх навантаженнях і при температурному впливі). До її переваг слід віднести можливість відстеження процесу деформації зразка у реальному часі, що дозволяє контролювати хід процесу проведення експерименту і при необхідності виконати його коригування.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Blanter M.S., I.S. Golovin, H. Neuhauser, H.-R. Sinning, Internal Friction in Metallic Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin (2007).
2. Leszek B. Magalas. Mechanical Spectroscopy – Fundamentals. Solid State Phenomena Vol. 89 (2003) pp 1-22.
3. Пилипенко А.Н. Автоматизированная система релаксационной спектроскопии. Физика и техника высоких давлений. 2013, том 23, № 4, с. 135-143.
4. Аржавитин В.М., Финкель В.А., Шахов Ю.Н. Установка для измерения низкочастотного внутреннего трения при низких температурах. – Вопр. атомной науки и техники. –2006, №1, с. 127 –129.
5. R. S. Lakes. Viscoelastic measurement techniques. Rev. Sci. Instrum. 75, 797, 2004.
6. Старцев О.В., Мелетов В.П., Вапиров Ю.М. Крутильный маятник для измерения вязкоупругих свойств материалов: А.С. 1221542 СССР/- опубл. в Б.И., 1986, №12.- с.199.
7. Феодосьев В. И. Сопротивление материалов. Изд. 10-е, перераб. и доп. - М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана,1999. 592 с.
8. Суранов А. Я. LabVIEW 7: справочник по функциям. - М.: ДМК Пресс, 2005. – 512 с.
9. LabVIEW System Design Software [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://www.ni.com/labview/
10. Carlos Grandini. Low cost automatic system for anelastic relaxation measurements. Revista Brasileira de Aplicacoes de Vacuo. 2002, v.21, N1, p. 13 – 16.

Стаття надійшла до редакції 22.05.2016 р.

А.А. Горват, В.В. Минькович, Е.И. Самусь
Ужгородский национальный университет,
88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

# ИЗМЕРЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА ИНФРАНИЗКИХ ЧАСТОТАХ

Описана автоматизированная установка, которая позволяет исследовать модуль сдвига и инфранизкочастотное внутреннее трение (ВТ) с использованием обратного крутильного маятника в режиме свободнозатухающих или вынужденных колебаний на частотах $10^{-3}$ - 20 Гц в интервале относительной деформации $10^{-6}$ - $10^{-2}$ и диапазоне температур 100 - 600 К.
**Ключевые слова:** модуль сдвига, внутреннее трение, обратный крутильный маятник, относительная деформация.

PACS 62.20.-x, 62.40. + Я, 07.05.Hd
A.A. Horvat, V.V. Minkovitch, Y.I. Samus
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

# MECHANICAL PROPERTIES MEASUREMENT OF SOLIDS AT INFRALOW FREQUENCIES

## Abstract

**Background:** The most qualitative indicators of solid state mechanical properties are complex Young's or shear modulus - E *, G *, Poisson module- μ and mechanical losses tangent - tgδ. There are several different methods for the study of mechanical properties using DMA, one of which is a method of torsional vibrations. This method has been known for over 100 years, but even today attracts developers of equipment for rheological studies and to measure the complex shear modulus and internal friction.

**Methods:** We described the most advanced devices of this type, called as inverse torsion pendulum, in which the inertial part is suspended on thin torsion over the studied sample and balanced by counterweight. The electromagnetic system, consisting of permanent magnets and two Helmholtz coil located diametrically opposite to the axis of the pendulum are used to create a torsion moment. The deformation, that occurs in the sample, is determined by the photoelectric sensor that consists of a semiconductor laser and a differential photodiode.

**Results:** An automated measurement setup, based on the free or forced oscillations of torsion pendulum, allows at temperature range from 77 to 600 K, mechanical stress - from 0 to $10^7$ Pa amplitudes of relative deformation - from $10^{-6}$ to $10^{-1}$ carry out the following types of measurements:

- in static load mode - study the strain ε (at σ = const), or mechanical stress σ (at ε = const) relaxation, getting thermomechanical curves ε(T) of solids at σ = const,
- in free damped vibrations mode - determination of temperature and frequency dependence of internal friction $Q^{-1}$ = tgδ and shear modulus in the frequency range 1 - 20 Hz,
- using forced oscillation at infralow frequencies ($10^{-4}$ - $10^{-1}$ Hz) - recording mechanical hysteresis loops with further definition of the quasi-static shear modulus,
- combined measurement modes - i.e. mechanical hysteresis loop recording or free damped oscillations observation at statically loaded sample.

LabVIEW graphical programming environment was chosen for the automating the measuring process of the temperature and frequency dependence of internal friction and shear modulus.

**Conclusion:** The developed measurement devices and automation software has been successfully applied in experiments to investigate the mechanical properties of chalcogenide glassy materials both in static and low and infralow frequencies, but can be used to study the characteristics of a wide range of materials (from polymers to high-strength ceramics ) and measuring attenuation coefficients and elastic moduli, studying structural and phase transformations, clarification the mechanisms of deformation and relaxation under external loads.

**Keywords:** shear modulus, internal friction, reverse torsion pendulum, relative deformation.
PACS NUMBER: 62.20.-x, 62.40. + Я, 07.05.Hd

REFERENCES:

1. Blanter M.S., Golovin I.S., Neuhauser H., Sinning H.-R., (2007), Internal Friction in Metallic Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin

2. Magalas Leszek B., (2003), Mechanical Spectroscopy – Fundamentals. Solid State Phenomena Vol. 89 pp. 1-22.

3. Pilipenko, A.N., (2013), “Automated sestem of relaksacion spectroscopy” [“Avtomatizirovannaya sistema relaksa-tsionnoy spektroskopii”], Fizika i tehnika vyisokih davleniy., tom 23, № 4, s. 135-143.
4. Arzhavitin V.M., Finkel V.A., Shahov Yu.N., (2006), “Apparatus for measuring low-frequency internal friction at low temperatures”, [“Ustanovka dlya izmereniya nizkochastotnogo vnutrennego treniya pri nizkih temperaturah”], Vopr. atomnoy nauki i tehniki, №1, s. 127 –129.
5. Lakes R. S., (2004), Viscoelastic measurement techniques. Rev. Sci. Instrum. 75, 797.
6. Startsev O.V., Meletov V.P., Vapirov Yu.M., (1986), “Torsion pendulum to measure the viscoelastic properties of materials”, [“Krutilnyiy mayatnik dlya izmereniya vyazkouprugih svoystv materialov”], A.S. 1221542 SSSR/- opubl. v B.I, №12,-s.199
7. Feodosev V. I., (1999), “Strength of materials”, “Soprotivlenie materialov”, Izd. 10-e, pererab. i dop. - M.: MGTU im. N. E. Baumana, 592 s.
8. Suranov A. Ya., (2005), “LabVIEW 7: Function Reference”, [“LabVIEW 7: spravochnik po funktsiyam”], M.: DMK Press,. - 512 s.
9. LabVIEW System Design Software [Elektronnyiy resurs] / Rezhim dostupa: http://www.ni.com/labview/
10. Grandini Carlos, (2002), Low cost automatic system for anelastic relaxation measurements. Revista Brasileira de Aplicacoes de Vacuo., v.21, N1, p. 13 – 16.

© Ужгородський національний університет