

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Державний заклад «Південноукраїнський національний
педагогічний університет імені К. Д. Ушинського»

КРАВЦОВА ДАР'Я ЮРІЇВНА

УДК 538.9

**ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
МЕТА- І НАНОМАТЕРІАЛІВ**

01.04.07 – Фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Одеса – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Державному вищому навчальному закладі «Криворізький державний педагогічний університет» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, доцент
Балабай Руслана Михайлівна,
ДВНЗ «Криворізький державний педагогічний університет»,
професор кафедри фізики та методики її навчання.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Хижун Олег Юліанович,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича,
завідувач відділу № 47 Спектроскопії поверхні новітніх
матеріалів,

доктор фізико-математичних наук, професор
Птащенко Олександр Олександрович,
Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
професор кафедри експериментальної фізики.

Захист відбудеться 29 травня 2018 року о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 41.053.07 у Південноукраїнському національному педагогічному університеті імені К. Д. Ушинського за адресою: 65020, м. Одеса, вул. Старопортофранківська, 26. Тел.: (048)731-17-91.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Південноукраїнського національного педагогічного університету імені К. Д. Ушинського за адресою: 65020, м. Одеса, вул. Старопортофранківська, 36.

Автореферат розісланий 27 квітня 2018 року.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради К 41.053.07
кандидат фізико-математичних наук, доцент



О. Х. Тадеуш

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Мініатюризація активної області у приладах електроніки вимагає проведення досліджень нових нано- і метаматеріалів. Наноматеріали – твердотільні структури, що мають нанометрову протяжність у одному, двох або трьох вимірах, залежно від чого їх умовно називають 2D-, 1D-, 0D-нанооб'єкти відповідно. Унаслідок свого розміру, наноматеріали демонструють нові властивості або підсилення відомих властивостей. У метаматеріалах, завдяки їх штучному технологічному дизайну, мають місце унікальні явища корисні для практичного застосування. Ці особливості обумовлюються в більшій мірі квантованістю характеристик електронних підсистем мета- і наноматеріалів, які у свою чергу визначають усі їх фізико-хімічні властивості.

Мета- і наноматеріали охоплюються розмірностями від 0D до 3D та значними діапазонами лінійних розмірів. Серед них активно досліджуються й використовуються фотонні кристали, острівцеві плівки, нанокompозити, надтонкі плівки та нанокластери, які ізольовані або впорядковані як формуючі елементи метаматеріалів. Пошук і дослідження їх нових властивостей, визначення факторів впливу на них: загальних для всіх систем та спеціальних, притаманних конкретній системі, експериментально є складними, але доступними для теоретичного вивчення, застосовуючи розрахунки із перших принципів – розрахунки, які вимагають інформації лише про просторову атомну будову та хімічний склад. Обраний метод дослідження – розрахунок із перших принципів – не обмежував нас у виборі матеріалів по хімічному складу або по розмірності, тому вибір визначався лише аналізом найновіших досліджень у галузі фотоніки і матеріалознавства.

Такі метаматеріали як фотонні кристали відзначаються своїми унікальними властивостями в оптиці. Фотонні кристали – спроектовані Е. Яблуновичем штучні матеріали, їх властивості закладені у впорядковано розташованих структурних елементах кристалу. Наприклад, у [1*] описано можливість керування електролюмінісценцією 3D-фотонних кристалів, що складений із нанорозмірних періодично розташованих формуючих елементів на основі GaAs. 2D-фотонні кристали запропоновано авторами [2*]. Ними було теоретично розроблено фотонний кристал, складений із волокон графен-SiO₂, прогнозовано оптичні властивості, але немає даних про властивості електронної підсистеми, що вимагає подальших досліджень. У [3*] описано особливості оптичних властивостей масиву нанотрубок TiO₂ у напрямку їх вертикальної орієнтації, порівняно лише із масивом неупорядкованих кристалітів анатазної фази TiO₂. Як 2D-метаматеріал розглядають наноплівки, що складаються із впорядкованих масивів відокремлених металевих (Cu, Ni, NiFe) наноострівців. Вони мають незвичайні електричні характеристики: гігантські значення діелектричних проникностей, ємнісну складову провідності [4*-6*]. Ці явища потребують пояснення. Для таких 2D-наноматеріалів як наноплівки GaN та твердого розчину AlGaN, які уже використовуються для виготовлення синіх світлодіодів та високочастотних транзисторів, досі залишаються невирішеними проблеми їх контрольованого росту [7*]. 0D-наноматеріали – наночастинки перехідних металів Cu, Ni, Co – проявили каталітичну активність завдяки характерній симетрії *d*-орбіталей [8*, 9*], яка вимагає керованості. У механіці 0D-наноматеріалів зразки із алмазу та кубічного BN показують високі значення твердості [10*] у поєднанні зі зносостійкістю і хімічною

стабільністю, що потребує з'ясування причин їх присутності.

Майбутнє технологій залежить від налагодження ефективної системи досліджень, що забезпечить належним чином усі ланки процесу створення штучних матеріалів із наперед заданими властивостями. Однією із цих ланок є теоретичні розрахунки, в тому числі першопринципні, що прогнозують фізико-хімічні властивості штучної структури до створення її експериментального зразку. Цей етап є невід'ємним із огляду на складність і високу вартість виготовлення, наприклад, фотонних кристалів. Крім того, є ряд проблем у фізиці твердого тіла, які виникли в експерименті та мають бути вирішені теоретично.

Отже, **актуальними** та затребуваними є теоретичні дослідження мета- і наноматеріалів різної розмірності та хімічного складу: фотонні кристали, острівцеві плівки, надтонкі плівки, нанокластери, наноккомпозити.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертація виконана у рамках держбюджетної теми «Визначення просторової будови та електронних властивостей нанорозмірних твердотільних функціональних структур» (№ д/р 0114U003454) при Криворізькому педагогічному інституті ДВНЗ «Криворізький національний університет», а також за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень у рамках науково-дослідної роботи «Дослідження оптимальних умов проходження електромагнітних сигналів через метаструктуру із фотонною щілиною у повно-оптичному логічному пристрої» (№ д/р 0117U007110), що виконувалася при ДВНЗ «Криворізький державний педагогічний університет». У обох науково-дослідних роботах автор приймав участь як виконавець.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є визначення електронних структур та фізико-хімічних властивостей мета- і наноматеріалів різної розмірності.

Завдання поставлені відповідно до мети:

- створити адекватні атомні моделі мета- і наноматеріалів різної розмірності: фотонних кристалів, острівцевих наноплівочок, нанокластерів, наноккомпозитів, наноплівочок, та розробити сценарії проведення розрахункового експерименту, які забезпечать даними для визначення фізико-хімічних властивостей мета- і наноматеріалів;

- адаптувати та вдосконалити відповідно до моделей та сценаріїв розрахунковий алгоритм і спосіб виведення розрахованих даних у авторському пакеті програм, що застосовує сучасні теоретичні методи фізики твердого тіла: функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів;

- провести обчислювальні експерименти, систематизувати і проаналізувати отримані масиви даних для визначення фізико-хімічних властивостей мета- і наноматеріалів.

Об'єкти дослідження – фотонні кристали, острівцеві плівки, надтонкі плівки, нанокластери, наноккомпозити.

Предмет дослідження – оптичні властивості фотонних кристалів, складених із волокон пористого GaAs, волокон графен-SiO₂, наночастинок TiO₂; електронні властивості острівцевих наноплівочок Cu, Ni, Pt, NiFe; енергетичні характеристики формування наноплівочок GaN та AlGaN; каталітичні властивості нанокластерів перехідних металів Cu, Ni, Co, їх оксидів і силіцидів; механічні властивості нанокластерів алмазу, кубічного BN та їх композитів.

Методи дослідження. Для реалізації рішення поставлених завдань, що

визначають мету роботи, застосовувалися методи теорії функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів. Методи були реалізовані у формі ефективних і зручних у використанні авторських комп'ютерних програм, що давали змогу отримувати достовірні та відтворювані результати за прийнятний час, із задовільними обчислювальними затратами та мали широкі можливості для візуалізації результатів. Численні масиви даних, отримані в результаті розрахунків із перших принципів, забезпечили проведення порівняльного аналізу поведінки електронно-структурних та фізико-хімічних характеристик нанооб'єктів при переході від однієї їх ізомерної форми до іншої. Аналіз базувався на системі певних кореляцій. При цьому під час пошуку кореляцій використовувалася єдина теоретична конструкція, що служила основою і забезпечувала напрямок такого пошуку.

Наукова новизна отриманих результатів. У роботі вперше:

- кількісно визначена чутливість до напрямку збурюючого електромагнітного поля фотонних кристалів, складених із волокон графен-SiO₂ або із наночастинок TiO₂;
- проаналізована залежність ширин забороненої зони металевих острівцевих плівок товщиною близько 10Å, складених із масивів острівців Ni, Cu, Ni_{0,8}Fe_{0,2}, від відстані між ними;
- встановлена рівність ймовірностей існування плівок GaN та AlGaN, котра обумовлює безбар'єрний механізм заміщення атомів Ga на атоми Al і навпаки та пояснює неконтрольованість процесу утворення твердого розчину AlGaN;
- обґрунтовано керування організацією електронних станів нанокаталізаторів на основі Cu, Ni, Co шляхом зміни їх просторової будови та додавання електронегативних атомів Si;
- показано значення орієнтаційного дефекту у формуванні механізму високої твердості нанокompозиту алмазу і кубічного BN.

Практичне значення отриманих результатів. Результати досліджень дисертаційної роботи сприяють формуванню розуміння природи мета- і наноматеріалів на атомарному рівні, розвитку фундаментальних понять у нанотехнологіях. На практиці отриманими із результатів розрахункових експериментів висновками слід керуватися при:

- створенні 2D- та 3D- фотонних кристалів;
- застосуванні острівцевих металевих плівок
- виготовленні тонких плівок твердого розчину AlGaN;
- побудові каталітичних систем на основі перехідних металів Cu, Ni, Co;
- створенні захисних покриттів або ріжучих інструментів із використанням кристалів алмазу та BN.

Особистий внесок здобувача. У дисертації представлено результати наукових досліджень, що проведені особисто автором та за його безпосередньою участю. У роботах, що опубліковані у співавторстві, здобувачем зроблено наступні внески:

- розробка атомних моделей (фотонних кристалів, що складені із волокон пористого GaAs, волокон графен-SiO₂, наночастинок TiO₂; наноплівок GaN та AlGaN; острівцевих плівок Cu, Ni або сплаву Ni_{0,8}Fe_{0,2}; наночастинок перехідних металів Cu, Ni, Co та їх силіцидів; нанокластерів алмазу, BN та їх композиту);
- розробка сценаріїв обчислювальних експериментів;

- адаптація авторського програмного коду до особливостей досліджуваних багатоатомних систем, вдосконалення функціоналу програмного засобу;
- проведення обчислень, систематизація та аналіз отриманих даних;
- оформлення наукових публікацій.

Апробація матеріалів дисертації. Результати наукових досліджень, що представлені у дисертації, доповідалися та обговорювалися на 7 міжнародних науково-практичних конференціях: «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (Одеса, 29 вересня – 3 жовтня 2014 р.), «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (Гута, 11–16 травня 2015 р.), «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, 7–10 жовтня 2015 р.), «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (Одеса, 30 травня – 3 червня 2016 р.), 7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Дніпро, 26–30 вересня 2016 р.), «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (Яремче, 15–20 травня 2017 р.), «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (Дніпро, 22–24 листопада 2017 р.).

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 151 сторінці машинописного тексту, складається зі вступу, 3 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 1 додатку. Обсяг основного тексту дисертації складає 131 сторінка. Робота ілюстрована 6 таблицями, 71 рисунком. Список використаних джерел містить 120 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано вибір теми дослідження; показано зв'язок роботи з науковими темами; визначено об'єкт, предмет, мету і завдання дослідження; вказано використані методи дослідження; розкрито наукову новизну та практичне значення результатів, охарактеризовано особистий внесок автора в працях, опублікованих у співавторстві; описано апробацію результатів дослідження та встановлено структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі** представлений огляд теоретичних та експериментальних робіт, присвячених дослідженню мета- і наноматеріалів.

У роботі [1*] автори експериментально зафіксували пік електролюмінесценції на довжині хвилі 1230 нм для пористого GaAs, що являв собою фотонний кристал типу обернений опал, без теоретичних обґрунтувань.

У роботі [2*] запропоновано новий фотонний кристал, складений із волокон на основі графену, площини якого чергуються із шарами ізолятора – α -кварцу. Автори вважали, що проміжки між волокнами також заповнені α -кварцом. У роботі приведена діелектрична зонна структура та спектр проходження модельного кристалу, але немає даних про властивості електронної підсистеми кристалу, що вимагає подальших досліджень.

Авторами [3*] створено масиви нанотрубок TiO_2 у модифікаціях анатазу та суміші рутильної та анатазної фаз, описано джерела їх структурної анізотропії, виміряно анізотропні діелектричні проникності експериментальних зразків, але новий матеріал потребує подальшого дослідження в тому числі теоретичного.

Експериментально виявлено гігантську діелектричну проникність у острівцевих металевих плівках, що нехарактерно для металів [4*, 5*]. Авторами дослідження [6*] був зафіксований ємнісний характер провідності острівцевих металевих плівок,

що свідчить про наявність діелектричних властивостей даних металевих об'єктів. Отримані в роботах [4*-6*] нехарактерні металічним зразкам характеристики потребують підґрунтя теоретичними дослідженнями, котрі не використовують дані із експерименту, щоб прокоментувати причину незвичайної поведінки металу.

Для таких наноматеріалів як 2D-наноплівки GaN та твердого розчину AlGaIn, які уже використовуються для виготовлення синіх світлодіодів та високочастотних транзисторів, досі залишаються невирішеними проблеми контрольованості росту [7*]. Вирішити їх можливо, якщо розуміти механізм росту на атомарному рівні. Так, важливе теоретичне вивчення станів зростаючої плівки: необхідна більш детальна інформація про енергетичні характеристики ростових одиниць, потенціальні рельєфи атомних переміщень, впливи механічних напружень у зростаючій плівці.

У багатьох публікаціях останнього часу, наприклад [8*, 9*], описуються явища підсилення каталітичних властивостей нанокластерів металів, котрі, будучи масивними, каталізаторами не являються. Основними причинами цього явища є збільшення площі реакційно здатної поверхні та перебудови електронних *s*-, *p*- та *d*-орбіталей, властивих перехідним металом, що робить їх більш активними в хімічних реакціях. Близьке розташування донорних атомів до акцепторних у нанокластерів оксидів чи силіцидів перехідних металів викликає перебудову електронів, що приводить до вивільнення певних орбіталей, котрі важливі для каталізу, особливо *d*-орбіталей. Каталізатори надають реагентам додаткові енергетичні рівні, які полегшують перехід електронів реагенту на високоенергетичні рівні, а отже, пришвидшують реакцію. При цьому енергетичні рівні реагентів повинні попасти між рівнями, утвореними каталізатором, та бути на оптимальній для легкого протікання процесу енергетичній відстані. Тому важливо знайти шляхи керування організацією електронних станів нанокластерів на основі перехідних металів, котрі можуть виступати у якості каталізаторів.

Композит алмазу і кубічного нітриду бору являється найперспективнішим потенційним кандидатом на заміну чистих алмазу та cBN. На сьогодні створено дослідний зразок сплаву алмазу з кубічним нітридом бору, діаметром 3 мм, що вдало пройшов випробування високошвидкісного різання загартованої сталі та граніту. У порівнянні з комерційними матеріалами, що використовуються для цього, сплав cC-cBN показав вищу зносостійкість, достатню хімічну інертність, а також твердість близьку до полікристалічного алмазу [10*], що потребує вивчення та пояснення на атомному рівні.

У **другому розділі** наведено алгоритм визначення електронної густини багаточастинкової системи, що застосований у дисертаційному дослідженні. Приведено основні вирази для розрахунку електронного спектру, повної енергії, механічних сил, діелектричної матриці із електронної густини основного стану багаточастинкової системи [1–13]. Зроблено оцінку достовірності обчислень, проведених авторським програмним засобом.

У **третьому розділі** аналізуються результати обчислювальних експериментів.

Щодо *2D- та 3D-фотонних кристалів* встановлено, що складений із волокон нанопористого GaAs (рис.1) фотонний кристал утворює вузькозонний кристал із порядком ширини забороненої зони 10^{-1} eV. Помічено осциляції ширини забороненої зони від відстані між волокнами. Показано, що електронна густина всередині пори зникаючи мала [2, 8].

Встановлено, що складений із волокон графен-SiO₂ (рис.2) фотонний кристал утворює вузькозонний кристал із порядком ширини забороненої зони 10⁻² еВ. Помічено кореляції між екстремальними значеннями осциляцій ширини забороненої зони при зміні відстані між волокнами із величиною заселеності енергетичних станів, що спостерігалися у електронному спектрі поблизу стелі валентної зони [2,7].

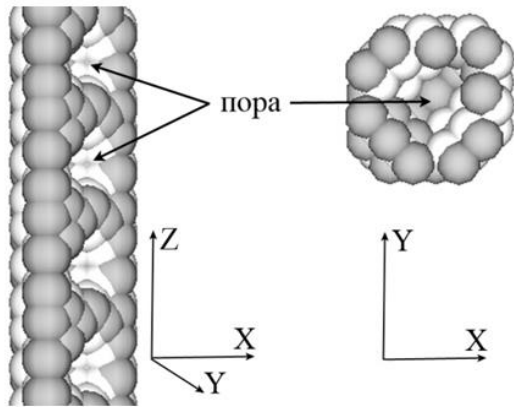


Рис.1 Атомна модель волокна фотонних кристалів GaAs (сірі кульки – атоми Ga, білі – As)

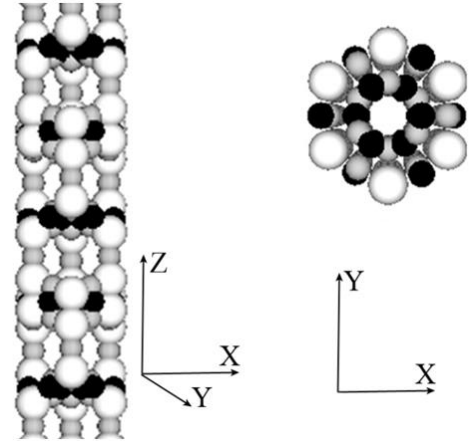


Рис.2 Атомна модель волокна фотонних кристалів графен-SiO₂ (чорні кульки – атоми C, сірі – Si, білі – O)

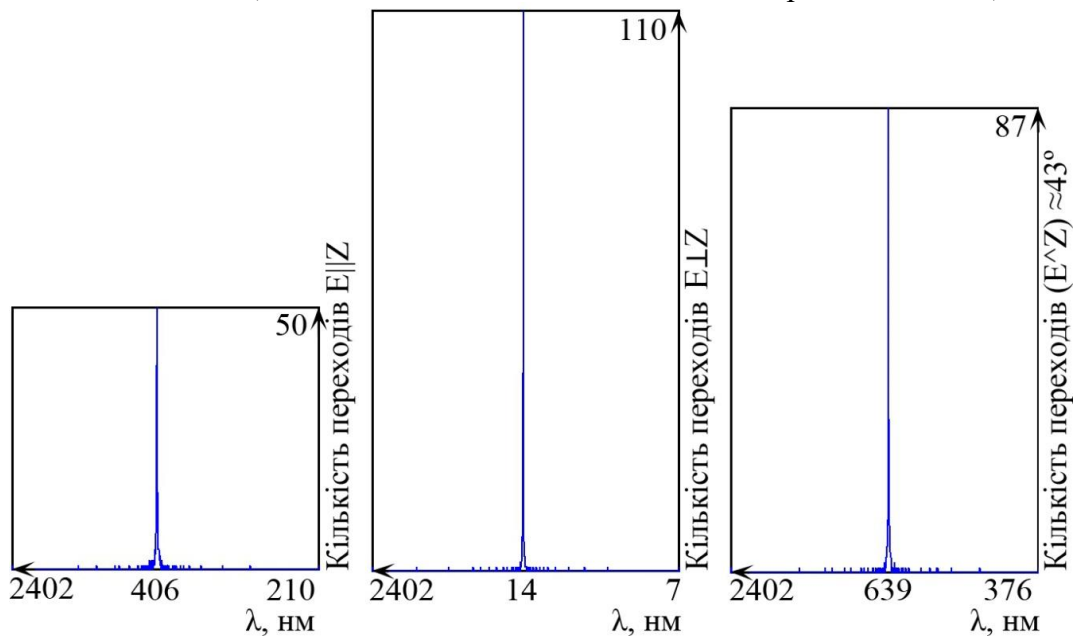


Рис. 3 Власні значення діелектричних матриць фотонних кристалів на основі графену та SiO₂ із тонким прошарком ізолятора, розраховані для різних напрямків збурюючого електромагнітного поля: E||Z, E⊥Z, (E^Z) ≈ 43° (зліва направо)

Кількісно визначено чутливість фотонного кристалу, складеного із волокон графен-SiO₂, до напрямку збурюючого електромагнітного поля. А саме, при його напрямку вздовж волокон макроскопічна діелектрична проникність становить 0,96, пік у спектрі поглинання (рис. 3) знаходиться у видимому діапазоні – 406 нм, при напрямку перпендикулярному волокнам – у короткохвильовому – 14 нм, а макроскопічна діелектрична проникність рівна 0,37.

Доведено, що ширина електронної забороненої зони фотонного кристалу опалового типу на основі TiO₂-рутил не залежить від форми наночастинки, а тільки від періоду їх укладання в просторі метаструктури [13].

Встановлено анізотропію діелектричних властивостей у фотонному кристалі кубічної симетрії, складеному із наночастинок TiO_2 -рутил (рис.4а) із періодом укладання $7,4 \text{ \AA}$. Чисельно визначено макроскопічна діелектрична проникність, що становить $1,13$, та пік у спектрі поглинання, що відповідає довжині хвилі 167 нм при напрямку збуджуючого електромагнітного поля $E \parallel Z$. При $E \perp Z$ макроскопічну діелектричну проникність отримано $0,99$, а пік у спектрі поглинання змістився у видиму область – 439 нм .

При періоді укладання наночастинок $7,9 \text{ \AA}$ у фотонному кристалі опалового типу на основі TiO_2 -рутил довжина хвилі поглинання становить $\sim 600 \text{ нм}$, а макроскопічна діелектрична проникність – 1 .

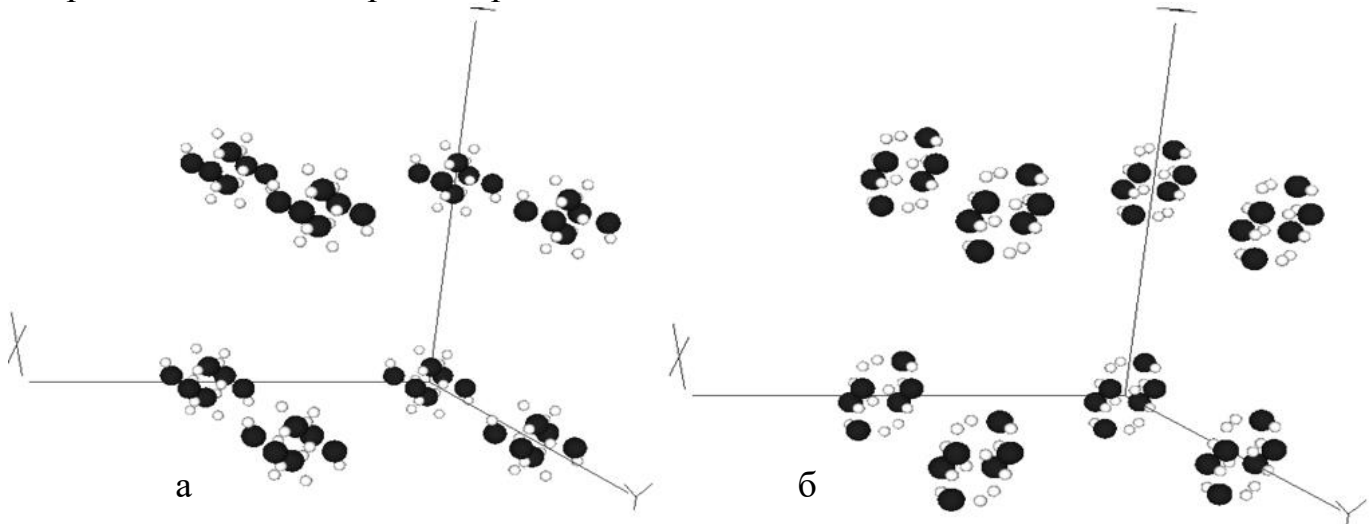


Рис. 4 Атомні моделі фотонних кристалів TiO_2 рутильної та анатазної модифікацій кубічної симетрії: масив наночастинок рутилу – а, анатазу – б (темні кульки – атоми Ti , білі – O)

Фотонний кристал, складений із наночастинок TiO_2 -анатаз (рис.4а), не змінює діелектричних властивостей при зміні періоду укладання $7,4 \text{ \AA}$ або $7,9 \text{ \AA}$ або при зміні напрямку збуджуючого електромагнітного поля. Макроскопічна діелектрична проникність отримана 1 , а довжина хвилі поглинання становить $\sim 270 \text{ нм}$.

Показано, що контраст діелектричної проникності фотонних кристалів можна змінювати не тільки шляхом заповнення пустот у його каркасі якою-небудь речовиною чи вакуумом, але й шляхом варіювання діелектричної проникності самого каркаса – змінюючи структуру або взаєморозташування формуючих елементів [2, 13].

Щодо *острівцевих наноплівочок перехідних металів Cu , Ni , Pt та пермалоевого сплаву $\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$* помічено особливості у просторовому розподілі електронної густини у острівцевих плівках із Ni , Cu та $\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$ (рис. 5), якими пояснено появу ємнісного характеру провідності в експерименті. Виявлені такі топологічні форми, в яких електронна густина меншого значення заповнює порожнину електронної хмари більшої густини. У Pt острівцевих плівках такий розподіл електронної густини не спостерігається [4, 10].

Встановлено осциляції ширин забороненої зони (рис.6) в електронному спектрі острівцевих плівок $\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$, Ni , Cu зі збільшенням відстані між острівцями. Розмах осциляцій сягає 10 eV/атом . Для острівцевих плівок Pt осциляції не перевищують $0,6 \text{ eV/атом}$.

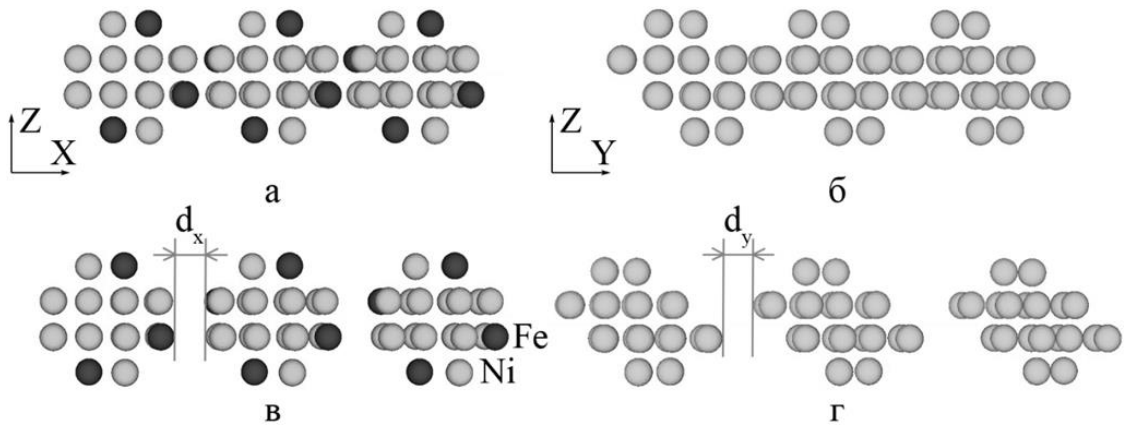


Рис. 5 Атомні моделі суцільних (а, б) плівок неоднорідного (а, в) та однорідного (б, г) хімічного складу та острівцеві плівки (в, г), що утворені шляхом розриву суцільної плівки

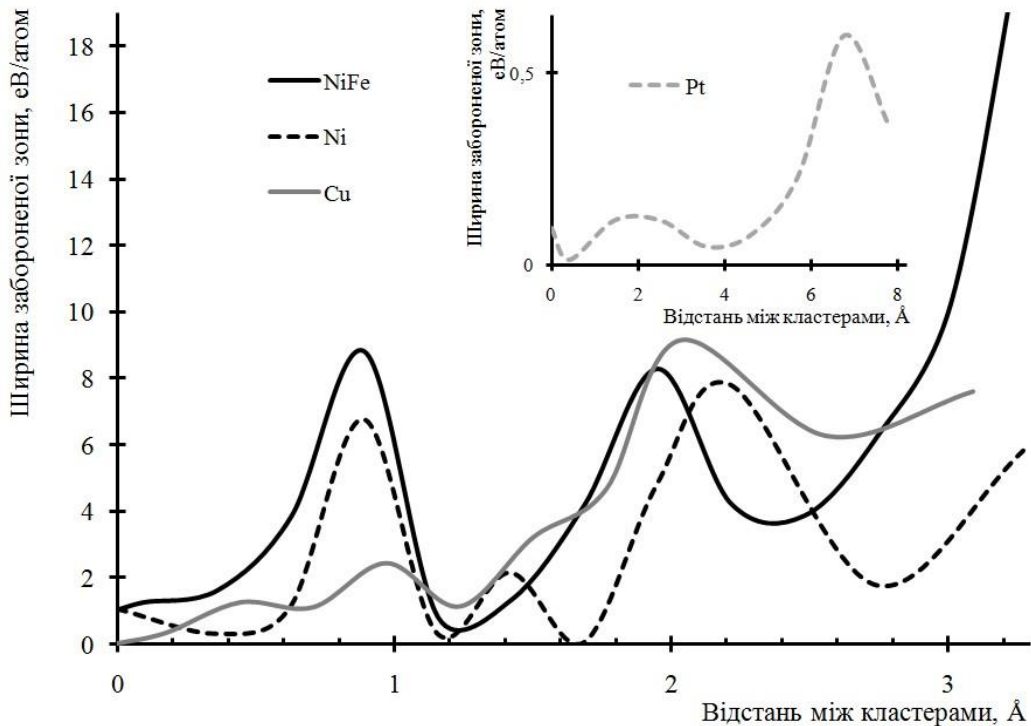


Рис. 6 Залежність ширини забороненої зони від відстані між острівцями

Щодо наноплівок GaN та твердого розчину $AlGaN$ доведено, що енергетично вигіднішою траєкторією (рис.7) підходу атома парової фази до поверхні плівки GaN є підхід по нормалі над тетраедричною порожниною незаповненою азотом. Аналогічна локація атома проникнення на поверхні плівки є найменш енерговитратна для міграції у вакантний вузол [1, 6, 12].

Обчислено енергетичні рельєфи (рис.8) підходу атома парової фази до зростаючої плівки твердого розчину $AlGaN$. Виявлено рівність ймовірностей існування плівок GaN та $AlGaN$, котра обумовлює безбар'єрний механізм заміщення атомів Ga на атоми Al і навпаки та пояснює неконтрольованість процесу утворення твердого розчину $AlGaN$.

Проаналізовано вплив підкладки для наноплівки GaN на зростання плівки $AlGaN$. Вказано, що стиснення плівки GaN на 1 % та 2 % призводить до збільшення витраченої енергії на підхід адатому Al на 3 % та 6 % відповідно, а розтягнення зменшує на 3 % та 6 % при підході атома по будь-якій траєкторії, а енергії міграції адатому Al будь-яка деформація зменшує, що сприяє утворенню точкових дефектів.

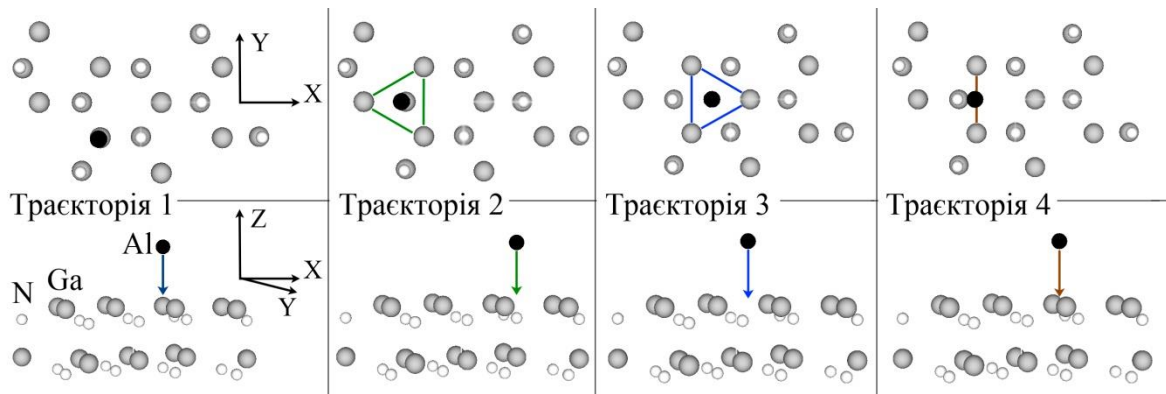


Рис. 7 Імовірні варіанти підходу атома Al із парової фази до поверхні (0001) Ga плівки GaN

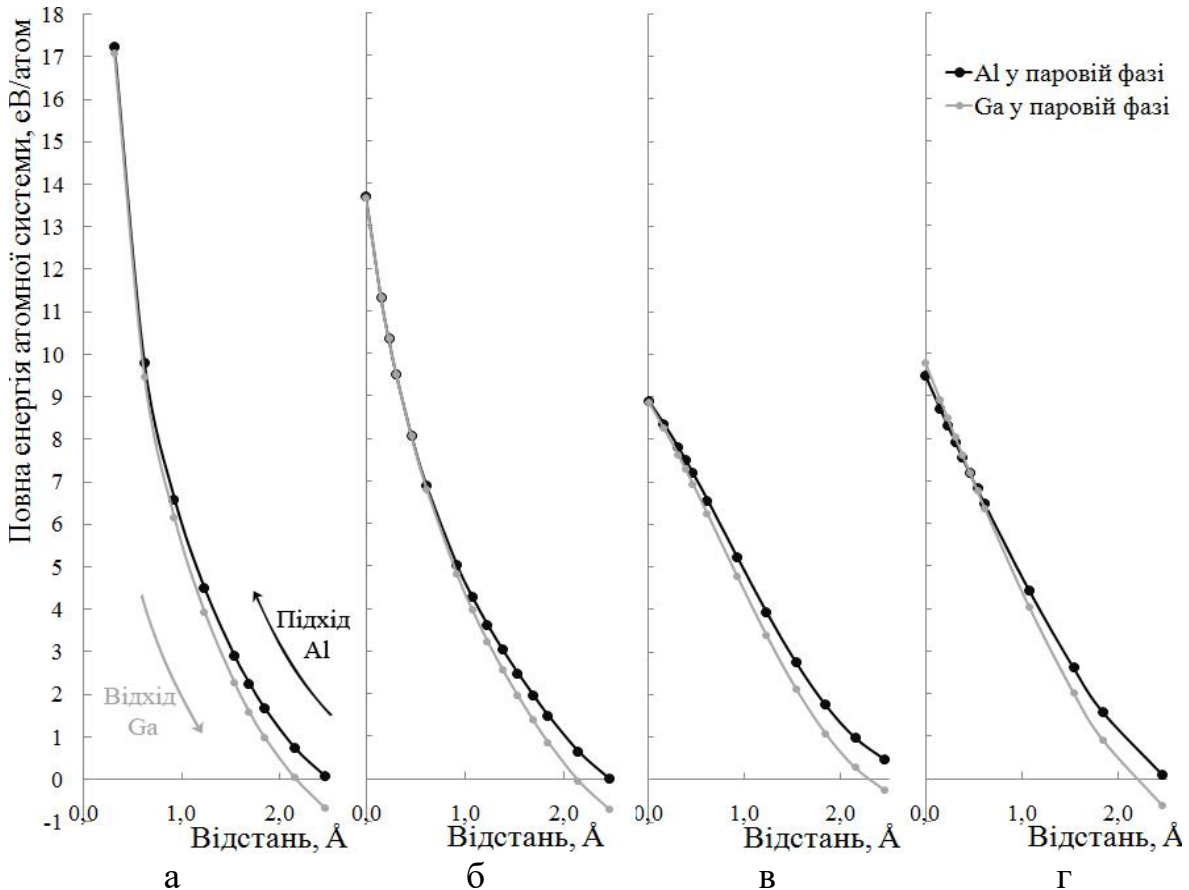


Рис. 8 Енергетичні рельєфи наближення атома парової фази Al до поверхні плівки GaN та відходу атома парової фази Ga від поверхні плівки AlGaN по траєкторіям 1-4

Щодо *нанокластерів перехідних металів Cu, Ni, Co, їх оксидів та силіцидів* встановлено організацію електронної структури вищих основних та нижчих збуджених станів для 1-6 атомних нанокластерів перехідних металів Cu, Ni, Co, їх оксидів та силіцидів [3, 9, 12]. Обґрунтовано легше збудження *d*-електронів ізольованого атома міді (рис.9) у порівнянні з *d*-електронами нікелю і кобальту та легше збудження *d*-електронів у трьох-, чотирьохатомних кластерів у порівнянні з ізольованим атомом. Тим самим пояснено легше вивільнення *d*-орбіталей, що є принципово для каталітичної активності нанокластерів перехідних металів. Показано, що включення у кластери перехідних металів Cu, Ni, Co акцепторних атомів Si сприяє зменшенню енергії збудженого стану.

Щодо *нанокластерів алмазу, кубічного BN та їх композиту* встановлено твердість нанокластерів алмазу, кубічного BN та їх композиту [5, 11]. Пояснено механізм їх високої твердості за рахунок утворення орієнтаційного дефекту (рис. 10).

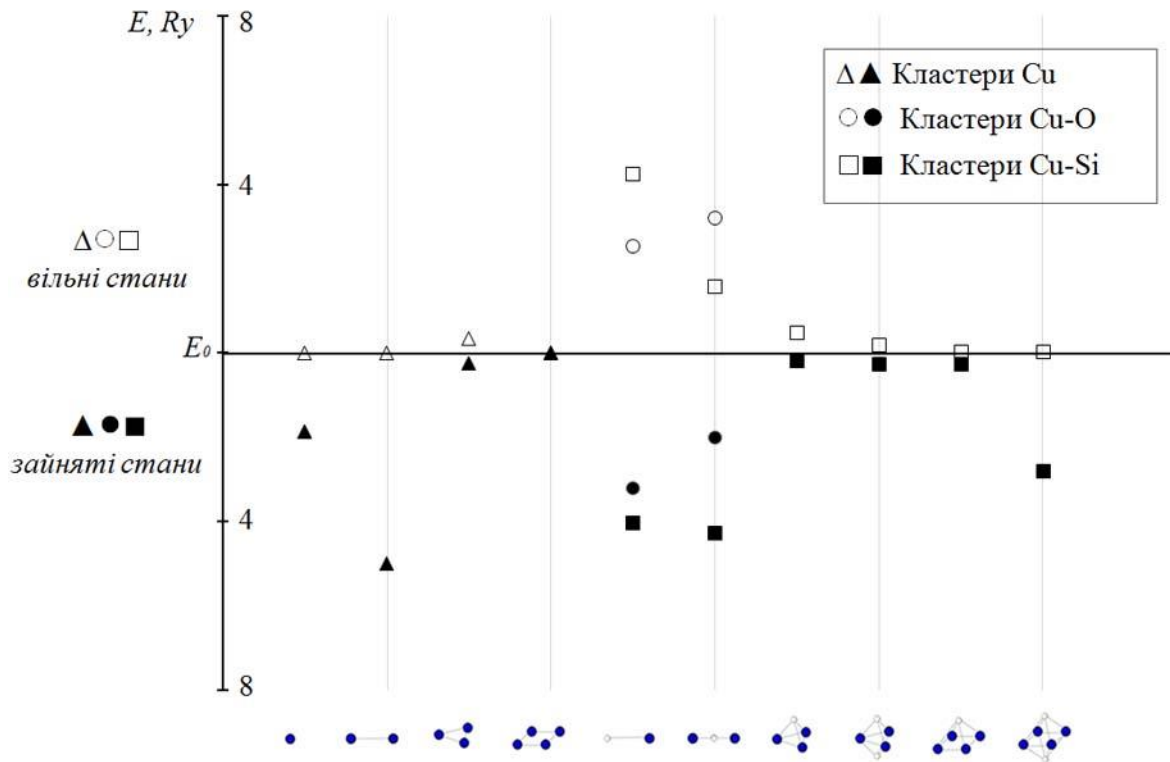


Рис. 9 Зміна енергії високоенергетичного зайнятого d -стану міді (зафарбовані маркери) та першого вільного стану (пусті маркери) відносно останнього зайнятого (E_0), що співпадає зі станом $4s^1$ міді, в різних атомних комбінаціях на основі міді

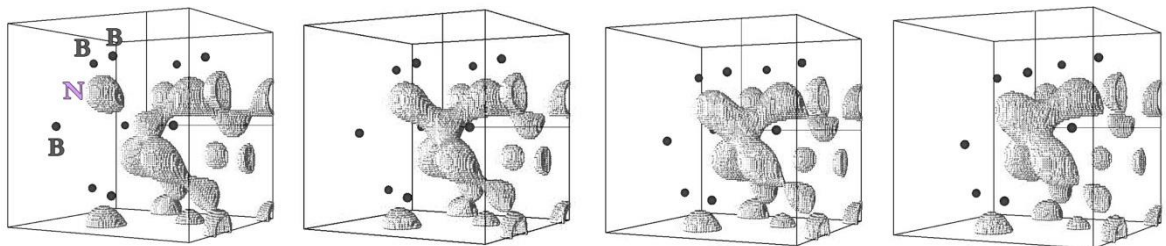


Рис. 10 Фрагмент просторового розподілу густини електронів в області дефекту при ізозначенні 0,7-0,8 від максимального для кластеру cC-cBN (глибина занурення індентора від 0,265 до 1,058 Å зліва направо)

Знайдено, що вдалим поєднанням високої твердості та хімічної інертності володіє нанокластер композиту cC-cBN вкритий бором. Встановлено, що більшу твердість проявляють матеріали, що у своїй формі мають вершинні кути.

ВИСНОВКИ

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів досліджено оптичні властивості фотонних кристалів, що складені із волокон нанопористого GaAs, волокон графен-SiO₂, наночастинок TiO₂; електронні властивості острівцевих наноплівочок Cu, Ni, Pt, NiFe; енергетичні характеристики формування наноплівочок GaN та AlGaN; каталітичні властивості нанокластерів перехідних металів Cu, Ni, Co, їх оксидів і силіцидів; механічні властивості нанокластерів алмазу, кубічного BN та їх композитів.

Кількісно визначено чутливість фотонного кристалу, складеного із волокон графен-SiO₂, до напрямку збурюючого електромагнітного поля. А саме, при його напрямку

вздовж волокон пік у спектрі поглинання знаходиться у видимому діапазоні – 406 нм, при напрямку перпендикулярному волокнам – у короткохвильовому – 14 нм.

Встановлено анізотропію діелектричних властивостей у фотонному кристалі кубічної симетрії, складеному із наночастинок TiO_2 -рутил із періодом укладання 7,4 Å. Пік у спектрі поглинання відповідав довжині хвилі 167 нм при напрямку збурюючого електромагнітного поля $E \parallel Z$. При $E \perp Z$ пік у спектрі поглинання змістився у видиму область – 439 нм. При періоді укладання наночастинок 7,9 Å у фотонному кристалі опалового типу на основі TiO_2 -рутил довжина хвилі поглинання становить ~600 нм. Фотонний кристал, складений із наночастинок TiO_2 -анатаз, не змінює діелектричних властивостей при зміні періоду укладання 7,4 Å або 7,9 Å або при зміні напрямку збурюючого електромагнітного поля. Довжина хвилі поглинання становила ~270 нм.

Встановлено осциляції ширин забороненої зони в електронному спектрі острівцевих плівок $\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$, Ni, Cu зі збільшенням відстані між острівцями. Розмах осциляцій сягає 10 еВ/атом. Для острівцевих плівок Pt осциляції не перевищують 0,6 еВ/атом.

Обчислено енергетичні рельєфи підходу атома парової фази до зростаючої плівки твердого розчину AlGaN. Виявлено рівність ймовірностей існування плівок GaN та AlGaN, котра обумовлює безбар'єрний механізм заміщення атомів Ga на атоми Al і навпаки та пояснює неконтрольованість процесу утворення твердого розчину AlGaN.

Встановлено організацію електронної структури вищих основних та нижчих збуджених станів для 1-6 атомних нанокластерів перехідних металів Cu, Ni, Co, їх оксидів та силіцидів. Обґрунтовано легше збудження *d*-електронів ізольованого атома міді у порівнянні з *d*-електронами нікелю і кобальту та легше збудження *d*-електронів у трьох-, чотирьохатомних кластерів у порівнянні з ізольованим атомом, що є принципово для каталітичної активності нанокластерів перехідних металів. Показано, що включення у кластери перехідних металів Cu, Ni, Co акцепторних атомів Si сприяє зменшенню енергії збудженого стану.

Встановлено твердість нанокластерів алмазу, кубічного BN та їх композиту. Пояснено механізм їх високої твердості за рахунок утворення орієнтаційного дефекту.

Доведено високий рівень достовірності отриманих результатів тестовими розрахунками енергетичного спектру кристалів та розподілу електронної густини, що узгоджуються із доступними експериментальними та теоретичними даними.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1*. Nelson, E. C., Dias, N. L., Bassett, K. P., Dunham, S. N., Verma, V., Miyake, M., ... & Braun, P. V. (2011). Epitaxial growth of three-dimensionally architected optoelectronic devices. *Nature Materials*, 10(9), 676.
- 2*. Колесников, А. А., & Лозовик, Ю. Е. (2013). Графеновый фотонный кристалл. *Труды Московского физико-технического института*, 5(1), 53–59.
- 3*. Zhang, Y., Farsinezhad, S., Wiltshire, B. D., Kisslinger, R., Kar, P., & Shankar, K. (2017). Optical anisotropy in vertically oriented TiO_2 nanotube arrays. *Nanotechnology*, 28(37), 374001.
- 4*. Болтаев, А. П., & Пудонин, Ф. А. (2008). Аномально высокая низкочастотная эффективная диэлектрическая проницаемость в системе металлических nanoостровов. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 134(3), 587–594.
- 5*. Болтаев, А. П., Пудонин, Ф. А., & Шерстнев, И. А. (2015). Низкочастотная гигантская эффективная диэлектрическая проницаемость островковых металлических

пленок. Физика твердого тела, 57(10), 2043–2049.

6*. Беляев, Б. А., & Дрокин, Н. А. (2012). Спектры импеданса тонких пермаллоевых пленок с наноостровковой структурой. Физика твердого тела, 54(2).

7*. Kuchuk, A. V., Kladko, V. P., Petrenko, T. L., Bryksa, V. P., Belyaev, A. E., Mazur, Y. I., ... & Salamo, G. J. (2014). Mechanism of strain-influenced quantum well thickness reduction in GaN/AlN short-period superlattices. Nanotechnology, 25(24), 245602.

8*. Balabai, R. M., & Chernikova, H. N. (2014). Platinum–nickel alloy catalysts for fuel elements. Applied Physics A, 116(2), 649–655.

9*. Litovchenko, V. G., Efremov, A. A., Gorbanyuk, T. I., Ptushinskii, Y. G., Kanash, O. V., Golovanov, V. V., ... & Rantala, T. T. (2004). Adsorbtion-catalytic properties of thin Pd and PdCux films. Physics of Low-Dimensional Structures, 3(4), 17–40.

10*. Wang, P., He, D., Wang, L., Kou, Z., Li, Y., Xiong, L., & Liu, J. (2015). Diamond-cBN alloy: A universal cutting material. Applied Physics Letters, 107(10), 101901.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

В яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Балабай Р. М. Енергетичні характеристики плівки, що вирощена на основі Ш-нітридів / Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, П. В. Мерзликін, О. Ю. Тарасова // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. – 2015. – Т. 12, № 2. – С. 57–63. (Фаховий)

2. Балабай Р.М. Електронна структура та діелектрична матриця модельних фотонних кристалів, складених із волокон: розрахунки із перших принципів / Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, А. В. Здешиц, О. Ю. Тарасова // *Наносистеми, Наноматеріали, Нанотехнології*. – 2015. – Т.13, №4. – С. 707–720. (Фаховий, Scopus)

3. Balabai R.M. Tuning of Electron States of Transition Metal’s Catalysts Using Acceptor’s Atoms: ab initio Calculation / R.M. Balabai, D.Yu. Gritsulia, V.G. Litovchenko // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2016. – V.8, №2. – P. 02007. (Фаховий, Scopus)

4. Балабай Р.М. Аномальні електронні властивості тонких металевих плівок острівцевої структури: розрахунки із перших принципів / Р. М. Балабай, Д. Ю. Кравцова // *Журнал фізичних досліджень*. – 2017. – Т.12, №1/2. – С.1703. (Фаховий, Scopus)

5. Balabai R.M. Hardness of diamond-cBN nanocomposite / R.M. Balabai, D.Yu. Kravtsova // *Diamond and Related Materials*. – 2018. – №82. – P. 56–62. (Scopus)

Які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Балабай Р.М. Енергетичні характеристики плівки, що вирощена на основі Ш-нітридів / Р.М. Балабай, Д.Ю. Грицуля, В.П. Кладько, А.В. Кучук // 6-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», Одеса, 29 вересня – 3 жовтня 2014 р. – Одеса: Астропринт, 2014. – 268 с.

7. Balabai R.M. Graphene-based Photonic Crystal: Ab initio Calculation / Balabai R.M., Gritsulia D.Yu., Zdeschchyts A.V. // Materials of XV International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems», Ivano-Frankivsk, 11–16 травня 2015 р. – Ivano-Frankivsk, 2015. – 400 с.

8. Balabai R.M. Photonic Crystal with Electrical Properties: Ab initio Calculation / Balabai R.M., Gritsulia D.Yu., Zdeschchyts A.V. // Materials of XV International Conference «Physics and Tecnology of Thin Films and Nanosystems», Ivano-Frankivsk, 11–16 травня 2015 р. – Ivano-Frankivsk, 2015. – 400 с.

9. Балабай Р.М. Порівняння електронних властивостей силіцидів та оксидів

перехідних металів: розрахунки із перших принципів / Балабай Р.М., Горбанюк Т.І., Грицуля Д.Ю., Литовченко В.Г. // IV міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», Київ, 7–10 жовтня 2015 р. – К., 2015. – 151 с.

10. Балабай Р.М. Аномальні електронні властивості тонких металевих плівок острівцевої структури: розрахунки із перших принципів / Р.М. Балабай, Д.Ю. Грицуля // 7-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», Одеса, 30 травня – 3 червня 2016 р. – Одеса: Астропринт, 2016. – 212 с.

11. Балабай Р.М. Розрахунки із перших принципів механічної міцності нанокompозиту із алмазу та кубічного нітриду бору / Р.М. Балабай, Д.Ю. Грицуля // 7-ма Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, Дніпро, 26 – 30 вересня 2016 р. – Кременчук: ПП Щербатих О. В., 2016. – 556 с.

12. Balabai R.M. Methods and algorithms of the realistic physical and chemical portrayal of nanoscale systems / R.M. Balabai, D.Yu. Kravtsova // Materials of XVI International Conference Physics and Tecnology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik), Yaremche, 15–20 травня 2017 р. – Ivano-Frankivsk: Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2017. – 388 с.

13. Балабай Р.М. Електронні властивості фотонних кристалів, створених із масивів TiO_2 -наносфер або нанотрубок: розрахунки із перших принципів / Р.М. Балабай, Д.Ю. Кравцова, П.В. Мерзликін, Ю.Прихожа // Тези доповідей на II Всеукраїнській науково-практичній конференції Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем, Дніпро, 22–24 листопада 2017 р. – Кременчук: ПП Щербатих О.В., 2017. – 320 с.

АНОТАЦІЯ

Кравцова Д.Ю. Електронна структура та фізико-хімічні властивості мета- і наноматеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Державний заклад «Південноукраїнський національний педагогічний університет ім. К. Д. Ушинського», Одеса, 2018.

Дисертація присвячена вивченню особливостей електронних структур та фізико-хімічних властивостей актуальних мета- і наноматеріалів. Дослідження виконані методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів.

Встановлено, що складений із волокон нанопористого GaAs фотонний кристал утворює вузькозонний кристал із порядком ширини електронної забороненої зони 10^{-1} еВ. Помічено осциляції ширини забороненої зони від відстані між волокнами. Показано, що електронна густина всередині пори зникаючи мала.

Показано, що складений із волокон графен- SiO_2 фотонний кристал утворює вузькозонний кристал із порядком ширини забороненої зони 10^{-2} еВ.

Кількісно визначено чутливість фотонного кристалу, складеного із волокон графен- SiO_2 , до напрямку збурюючого електромагнітного поля. А саме, при його напрямку вздовж волокон макроскопічна діелектрична проникність становить 0,96, пік у спектрі поглинання знаходиться у видимому діапазоні – 406 нм, при напрямку перпендикулярному волокнам – у короткохвильовому – 14 нм, а макроскопічна діелектрична проникність рівна 0,37.

Показано, що ширина електронної забороненої зони фотонного кристалу

опалового типу на основі TiO_2 -рутил не залежить від форми наночастинки, а тільки від періоду їх укладання в просторі метаструктури.

Встановлено анізотропію діелектричних властивостей у фотонному кристалі кубічної симетрії, складеному із наночастинок TiO_2 -рутил із періодом укладання $7,4 \text{ \AA}$. Чисельно визначено макроскопічна діелектрична проникність, що становить $1,13$, та пік у спектрі поглинання, що відповідає довжині хвилі 167 нм при напрямку збурюючого електромагнітного поля $E \parallel Z$. При $E \perp Z$ макроскопічну діелектричну проникність отримано $0,99$, а пік у спектрі поглинання змістився у видиму область – 439 нм .

При періоді укладання наночастинок $7,9 \text{ \AA}$ у фотонному кристалі опалового типу на основі TiO_2 -рутил довжина хвилі поглинання становить $\sim 600 \text{ нм}$, а макроскопічна діелектрична проникність – 1 .

Фотонний кристал, складений із наночастинок TiO_2 -анатаз, не змінює діелектричних властивостей при зміні періоду укладання або при зміні напрямку збурюючого електромагнітного поля. Макроскопічна діелектрична проникність отримана 1 , а довжина хвилі поглинання становить $\sim 270 \text{ нм}$.

Показано, що контраст діелектричної проникності фотонного кристалу можна змінювати не тільки шляхом заповнення пустот у його каркасі якою-небудь речовиною чи вакуумом, але й шляхом варіювання діелектричної проникності самого каркаса – змінюючи структуру або взаєморозташування формуючих елементів.

Помічено особливості у просторовому розподілі електронної густини у острівцевих плівках із Ni , Cu та $\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$, якими пояснено появу ємнісного характеру провідності в експерименті. Виявлено такі топологічні форми, в яких електронна густина меншого значення заповнює порожнину електронної хмари більшої густини. У Pt острівцевих плівках такий розподіл електронної густини не спостерігається.

Встановлено осциляції ширин забороненої зони в електронному спектрі острівцевих плівок $\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$, Ni , Cu зі збільшенням відстані між острівцями. Розмах осциляцій сягає 10 eV/атом . Для острівцевих плівок Pt осциляції не перевищують $0,6 \text{ eV/атом}$.

Обчислено енергетичні рельєфи підходу атома парової фази до зростаючої плівки твердого розчину AlGaN . Виявлено рівність ймовірностей існування плівок GaN та AlGaN , котра обумовлює безбар'єрний механізм заміщення атомів Ga на атоми Al і навпаки та пояснює неконтрольованість процесу утворення твердого розчину AlGaN .

Доведено, що енергетично вигіднішою траєкторією підходу атома парової фази до поверхні плівки GaN є підхід по нормалі над тетрадричною порожниною незаповненою азотом. Аналогічна локація атома проникнення на поверхні плівки є найменш енерговитратна для міграції у вакантний вузол.

Проаналізовано вплив підкладки для наноплівки GaN на зростання плівки AlGaN . Вказано, що стиснення плівки GaN на 1% та 2% призводить до збільшення витраченої енергії на підхід адатому Al на 3% та 6% відповідно, а розтягнення зменшує на 3% та 6% при підході атома по будь-якій траєкторії, а енергії міграції адатому Al будь-яка деформація зменшує, що сприяє утворенню точкових дефектів.

Встановлено організацію електронної структури вищих основних та нижчих збуджених станів для 1-6 атомних нанокластерів перехідних металів Cu , Ni , Co , їх оксидів та силіцидів. Обґрунтовано легше збудження d -електронів ізольованого атома міді у порівнянні з d -електронами нікелю і кобальту та легше збудження d -електронів у трьох-, чотирьохатомних кластерів у порівнянні з ізольованим атомом.

Тим самим пояснено легше вивільнення d -орбіталей, що є принципово для каталітичної активності нанокластерів перехідних металів. Показано, що включення у кластери Cu, Ni, Co акцепторних атомів Si сприяє зменшенню енергії збудженого стану.

Встановлено твердість нанокластерів алмазу, кубічного BN та їх композиту. Пояснено механізм їх високої твердості за рахунок утворення орієнтаційного дефекту.

Знайдено, що вдалим поєднанням високої твердості та хімічної інертності володіє нанокластер композиту cC-cBN вкритий бором. Встановлено, що більшу твердість проявляють матеріали, що у своїй формі мають вершинні кути.

Ключові слова: метаматеріали, наноматеріали, фотонний кристал, острівцеві плівки, плівки AlGaIn, нанокластери перехідних металів, силіциди перехідних металів, кластери композиту cC-cBN, діелектрична матриця, електронна густина, густина станів валентних електронів.

ABSTRACT

Kravtsova D.Yu. Electron structures, physical and chemical properties of meta- and nanomaterials. – Qualifying scientific work on the manuscript.

The thesis for obtaining Candidate's degree of Physical and Mathematical Sciences by specialty 01.04.07 – Solid State Physics. – The State Institution «South Ukrainian National Pedagogical University named after K. D. Ushynsky», Odesa, 2018.

The dissertation is devoted to the study of the electron structures, physical and chemical properties of actual meta- and nanomaterials. Methods of density functional theory and pseudopotential from the first principles have been used.

It has been determined that a photon crystal composed of fibers of a nanoporous GaAs forms a narrow-gap band crystal with the order of the width of the electronic bandgap 10^{-1} eV. Oscillations of the band gap from the distance between the fibers have been recorded. It has been shown that the electronic density inside the pores is small.

It has been determined, that a photon crystal composed of fibers of graphene-SiO₂ forms a narrow-gap band crystal with the order of the width of the electronic bandgap 10^{-2} eV.

It has been quantified that photonic crystal composed of fibers of graphene-SiO₂ is sensitive to the direction of the perturbing electromagnetic field. In the direction along the fibers, the macroscopic permittivity is 0,96 and the peak in the absorption spectrum is in the visible range – 406 nm, with the direction perpendicular to the fibers – in the short-wave – 14 nm, and the macroscopic permittivity is 0,37.

It has been discovered that the electron band gap of the opal photonic crystal based on TiO₂-rutile is independent of the shape of the nanoparticle, but dependent only from the period of their laying in the metastructure space.

Anisotropy of the dielectric properties of the photonic crystal of cubic symmetry composed of TiO₂-rutile nanoparticles with a period of 7,4 Å has been recorded. It has been numerically determined macroscopic permittivity of 1,13 and peak in absorption spectrum corresponding to wavelength 167 nm at direction of perturbing electromagnetic field $E||Z$. At $E \perp Z$, the macroscopic permittivity is 0,99, and the peak in the absorption spectrum is in the visible region – 439 nm.

In a photonic crystal composed of TiO₂-rutile nanoparticles with a longer period of 7,9 Å, there is no anisotropy of the dielectric properties. The absorption wavelength is ~600 nm, and the macroscopic permittivity is 1.

The photonic crystal composed of TiO₂-anatase nanoparticles does not change the dielectric properties when changing the laying period or when changing the direction of the perturbing electromagnetic field. Macroscopic permittivity is obtained 1, and the absorption wavelength is ~270 nm.

It has been demonstrated that the contrast of the dielectric permittivity of a photonic crystal can be changed not only by filling the cavity with a substance or vacuum in its frame, but also by changing the structure or the interposition of the forming elements.

The peculiarities in the spatial distribution of electronic density in island films of Ni, Cu and Ni_{0,8}Fe_{0,2}, which explain the appearance of the capacitive conductivity in the experiment, have been recorded. It has been found such topological forms, in which the electronic density of the lower value fills out the cavity of an electron cloud of higher density. In Pt island films, such a distribution of electron density has been not observed.

The oscillation of the band gap in the electronic spectrum of Ni_{0,8}Fe_{0,2}, Ni, Cu island films with an increase in the distance between the islands has been recorder. The amplitude of oscillations reaches 10 eV/atom. For Pt island films oscillations do not exceed 0,6 eV/atom.

The energy reliefs of the motion of the atom of the vapor phase to the growing film of the AlGa_N solid solution have been calculated. The equality of probabilities of existence of Ga_N and AlGa_N films has been revealed; it causes a barrier free mechanism of substitution of Ga atoms for Al atoms and vice versa and explains the uncontrollability of the formation of AlGa_N solid solution.

It has been found out that the energy-beneficial trajectory of the motion of the atom of the vapor phase to the surface of the Ga_N film is the motion along the normal above the nitrogen free tetrahedral cavity. Analogical location of the penetration atom on the surface of the film is the least energy-consuming for migration to a vacant site.

The influence of Ga_N nanofilm substrate on the growth of the AlGa_N film has been analyzed. It has been specified that compression of Ga_N film by 1% and 2% increases the energy of the Al adatom's motion by 3% and 6%, respectively, while the stretching of film reduces the energy costs by 3% and 6% when the atom moves on any trajectory; any deformation reduces the migration energy Al adatom, which contributes to the formation of point defects.

The organization of the electronic structure of higher ground and lower excited states for 1-6 atomic nanoclusters of transition metals Cu, Ni, Co, their oxides and silicides has been represented. It has been substantiated that *d*-electrons of isolated copper atom are easier to excite than *d*-electrons of nickel and cobalt; *d*-electrons of three-, four-atom clusters are easier to excite than isolated transition atoms. This explains how it is easier to release *d*-orbitals, which is basically for the catalytic activity of nanoclusters of transition metals. It has been shown that the inclusion of acceptor Si atoms in Cu, Ni, Co clusters reduces the energy of the excited state.

The hardness of diamond nanoclusters, cubic BN and their composite has been determined. The mechanism of their high hardness due to the formation of orientation defect has been explained.

It has been discovered that a successful combination of high hardness and chemical inertia has a nano-cluster of cC-cBN composite coated with boron. It has been observed that materials, which in its form have vertex angles, show a higher hardness.

Keywords: metamaterials, nanomaterials, photonic crystal, island films, AlGa_N films, transition metal nanoclusters, transition metal silicides, cC-cBN composite clusters, dielectric matrix, electron density, density of states of valence electrons.

КРАВЦОВА Дар'я Юріївна

**Електронна структура та фізико-хімічні властивості
мета- і наноматеріалів**

Автореферат дисертації
на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Підписано до друку 26.04.2018.
Формат 60×84/16. Ум. друк. арк. 0,93. Авт. арк. 0,9.
Тираж 100 пр.

Друкарня С. Г. Щербенка
вул. Рокоссовського, 5/3, м. Кривий Ріг, 50027
Тел.: (097) 192-20-77

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4561 від 13.06.2013 р.