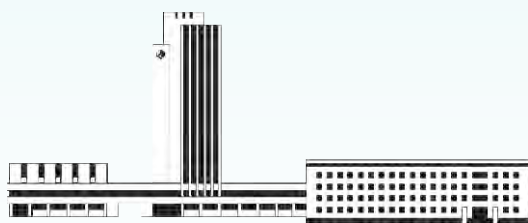


НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**Nanosistemi,
Nanomateriali,
Nanotehnologii**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 18, ВИПУСК 4, 2020



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

В. А. Татаренко	<i>головний редактор,</i> чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Б. М. Мордюк	<i>заступник головного редактора,</i> д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
В. В. Лізунов	<i>відповідальний секретар редколегії,</i> д.ф.-м.н., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
М. Я. Валах	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. С. Лашкарьова НАН України
П. П. Горбик	д.ф.-м.н., проф., Ін-т хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України
В. О. Зажигалов	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України
Б. Зайді	кандидат фізичних наук, факультет наук про матерію, Ун-т Батни 1 Hadj Lakhdar, Батна, Алжир
В. Л. Карбієвський	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
В. П. Кладько	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. С. Лашкарьова НАН України
О. А. Кордюк	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., с.н.с., Київський академічний ун-т
С. О. Котречко	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
М. П. Куліш	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський національний ун-т імені Тараса Шевченка МОН України
Б. І. Лев	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України
Є. Г. Лень	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Ю. А. Малетін	д.х.н., с.н.с., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України
В. Б. Молодкін	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
В. Є. Панарін	д.т.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Р. Р. Панчук	д.б.н., Ін-т біології клітини НАН України
В. І. Пехньо	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
О. Д. Погребняк	д.ф.-м.н., проф., Сумський держ. ун-т МОН України
Ю. І. Прилуцький	д.ф.-м.н., проф., ННЦ «Ін-т біології та медицини» Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка МОН України
В. А. Прокопенко	д.т.н., с.н.с., Ін-т біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України
О. А. Пуд	д.х.н., проф., Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухара НАН України
Т. М. Радченко	д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
П. Є. Стрижак	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
В. Й. Сузаков	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т ядерних досліджень НАН України
Л. Ф. Суходуб	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Сумський держ. ун-т МОН України
В. М. Уваров	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
О. М. Файнлейб	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т хімії високомолекулярних сполук НАН України
Д. О. Харченко	д.ф.-м.н., проф., Ін-т прикладної фізики НАН України

EDITORIAL BOARD

V. A. Tatarenko	<i>Editor-in-Chief,</i> Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
B. M. Mordyuk	<i>Associate Editor,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. V. Lizunov	<i>Executive Managing Editor,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
M. Ya. Valakh	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., V.Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine
P. P. Gorbytk	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., O.O. Chuiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
V. O. Zazhigalov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Sorption and Problems of the Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
Beddiaf Zaidi	Docteur en Physique, Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1 Hadj Lakhdar, Batna, Algérie
V. L. Karbivskyyy	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. P. Kladko	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., V.Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. A. Kordyuk	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Sr. Researcher, Kyiv Academic Univ.
S. O. Kotrechko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
M. P. Kulish	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
B. I. Lev	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., M.M. Bogolyubov Inst. for Theoretical Physics of the N.A.S. of Ukraine
E. G. Len	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
Yu. A. Maletin	Dr. Sci. (Chem.), Sr. Researcher, Inst. of Sorption and Problems of Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
V. B. Molodkin	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. Ye. Panarin	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
R. R. Panchuk	Dr. Sci. (Biol.), Inst. of Cell Biology of the N.A.S. of Ukraine
V. I. Pekhnyo	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.I. Vernadsky Inst. of General and Inorganic Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
O. D. Pogrebnyak	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
Yu. I. Prylutsky	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., NSC Inst. of Biology and Medicine of the Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
V. A. Prokopenko	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, F.D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
O. A. Pud	Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.P. Kukhar Inst. of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine
T. M. Radchenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
P. E. Strizhak	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L.V. Piszarshevsky Inst. of Physical Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
V. J. Sugakov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Inst. of Nuclear Research of the N.A.S. of Ukraine
L. F. Sukhodub	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
V. M. Uvarov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. M. Fainleib	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Chemistry of Macromolecular Compounds of the N.A.S. of Ukraine
D. O. Kharchenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Inst. of Applied Physics of the N.A.S. of Ukraine

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 18, ВИПУСК 4



РВВ ІМФ
КИЇВ — 2020

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 18, вип. 4. — Київ: РВВ ІМФ, 2020. — XVIII с. + 318 с.

У збірнику наведено оригінальні та оглядові статті за результатами робіт, виконаних у рамках досліджень за напрямом «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій». Основну увагу приділено розгляду проблемних питань нанофізики, наноелектроніки, особливостей будови наноструктурованих матеріалів, з'ясуванню їхніх електричних, термічних, механічних, реологічних і хімічних властивостей, поверхневих явищ і самоорганізації. Представлено результати фабрикації, оброблення, тестування й аналізування нанорозмірних частинок, наномасштабних структур і багатофункціональних наноматеріалів технічного та біомедичного призначення в умовах впливу зовнішніх чинників. Розглянуто особливості технологій одержання, діагностики та характеристики наносистем.

Статті друкуються мовами оригіналів.

Збірник розраховано на наукових працівників, інженерів, викладачів ВНЗ, аспірантів і студентів відповідних спеціальностей.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

*М. Я. Валах, П. П. Горбик, В. О. Зажигалов, Б. Зайді, В. Л. Карбівський,
В. П. Кладько, О. А. Кордюк, С. О. Котречко, М. П. Куліш, Б. І. Лев, Є. Г. Ленъ,
В. В. Лізунов (відповідальний секретар), Ю. А. Малетін, В. Б. Молодкін,
Б. М. Мордюк (заступник головного редактора), В. Є. Панарін, Р. Р. Панчук,
В. І. Пехньо, О. Д. Погребняк, Ю. І. Прилуцький, В. А. Прокопенко, О. А. Пуд,
Т. М. Радченко, П. Є. Стрижак, В. Й. Сугаков, Л. Ф. Суходуб,
В. А. Татаренко (головний редактор), В. М. Уваров, О. М. Файнлейб,
Д. О. Харченко*

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 18, вип. 4; 2020 р.

ЗМІСТ

Редакційні об'яви	Інформація для передплатників	IX
	Інформація для авторів	XI
	Видавнича етика	XV
	Моделювання динаміки формування та росту нанорозмірних поверхневих структур у системах «плазма–конденсат» <i>А. В. ДВОРНИЧЕНКО, Д. О. ХАРЧЕНКО, В. О. ХАРЧЕНКО</i>	775
	Mathematical Modelling and Software Development to Optimize the Composition of Four-Component Nanofilled Systems <i>V. G. REZANOVA and N. M. REZANOVA</i>	863
	Research of the Structure of Nanomaterials by Analysis of Micromorphology Images <i>Y. SUCHIKOVA, I. BOGDANOV, S. KOVACHOV, H. LOPATINA, N. TSYBULIAK, and N. PANOVA</i>	875
	Особливості формування наноструктури в літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалах на початкових етапах зародкоутворення <i>О. В. САВВОБА, О. І. ФЕСЕНКО, Г. К. ВОРОНОВ, С. О. РЯБІНІН</i>	889
	Аналіза умов ефективного фотохімічного субнанополірування поверхні кварцу з використанням ефекту цільовитого внутрішнього відбивання <i>В. І. КАНЄВСЬКИЙ, С. О. КОЛЄНОВ</i>	903
	Synthesis, Characterization and Structural Study of Untreated and Deep Cryotreated Hybrid Nano-Silica–Iron Oxide <i>G. D. GOKAK, S. M. BAPAT, R. M. KULKARNI, and S. D. KULKARNI</i>	919
	Influence of CuO Nanoparticles on the Structure, Thermal, Physical, and Mechanical Properties of MgO– NiO Nanoparticles <i>Aseel HADI</i>	929

Structural and Morphological Analysis of Copper-Doped Magnesium–Nickel Ferrite Nanoparticles <i>G. A. OSAMONG, P. K. KAMWERU, J. M. GICHUMBI, W. K. NGETICH, and F. G. NDIRITU</i>	939
Структурно-фазовий стан і магнеторезистивні властивості спін-клапанних структур на основі Co та Ru <i>А. М. ЛОГВИНОВ, І. В. ЧЕШКО, С. І. ПРОЦЕНКО</i>	953
Ferrimagnetic Resonance of High- T_c Organic-Based Magnet $V[TCNE]_x$ ($x \approx 2$) Films <i>Y. N. BATAIEV, N. P. RAJU, K. I. POKHODNYA, M. M. BATAIEV, A. J. EPSTEIN, and O. A. KORNIIENKO</i>	961
Synthesis of (Polymer– SnO_2) Nanocomposites: Structural and Optical Properties for Flexible Optoelectronics Applications <i>Ahmed HASHIM and Zinah Sattar HAMAD</i>	969
Structural and Optical Properties of (PMMA/ ZrO_2 /Ag) New Nanocomposites for Optoelectronics and UV Detectors Applications <i>Angham HAZIM, Ahmed HASHIM, and Hayder M. ABDULJALI</i>	983
Comparison between Organic and Perovskite Solar Cells: Concept, Materials and Recent Progress <i>Ourida OURAHMOUN</i>	1003
Дослідження релаксацийних процесів у наповненому пентапласті термомеханічним методом <i>М. І. ШУТ, М. О. РОКИЦЬКИЙ, В. Л. ДЕМЧЕНКО, Г. В. РОКИЦЬКА, А. М. ШУТ</i>	1017
Energy Characteristics of Hybrid Electrochemical Systems of the $C/Li_2SO_4/Li_{1.2}Mn_{1.8}O_4$ Type <i>B. K. OSTAFIYCHUK, N. YA. IVANICHOK, B. I. RACHIIY, M. I. KOLKOVSKIY, R. P. LISOVSKIY, and R. V. ILNITSKY</i>	1031
Сучасні напрями розвитку технології літій-йонних акумуляторів <i>Д. О. ТРЕТЬЯКОВ</i>	1041
Utilizing of ($nTiO_2$) Nanoparticles in Thin Films Based on Polystyrene Blending with (DCM) Laser Dye <i>Ahmed Namah MOHAMED, M. F. JADDOA, and Akeel Shaker TUHAIWER</i>	1063
Models of Nanostructures Based on Titanium Dioxide TiO_2 for Transport of Biologically Active Compounds <i>S. P. REPETSKY, A. V. ANDRUSYSHYN, G. M. KUZNETSOVA, R. M. MELNYK, and V. K. RYBALCHENKO</i>	1077
Состояние воды в зооглее тибетского молочного гриба и влияние на него жидкого полидиметилсилоксана <i>Т. В. КРУПСКАЯ</i>	1083

Науковий редактор випуску — *В. А. Татаренко*

Відповідальний секретар редакційної колегії — *В. В. Лізунов*

Редактори-коректори: *І. О. Головашич, Д. С. Леонов, Н. А. Леонова*

Технічний редактор — *Д. С. Леонов*

Оригінал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютеризованою групою РВВ

Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Друкуються за постановою редакційної колегії збірника англійською або українською мовами

Затверджено до друку вченою радою ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи серії ДК № 5875 від 13.12.2017 р.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДЗМІ серії КВ № 23231-13071ПР від 22.03.2018 р.

Підп. до друку 09.12.2020 р. Формат 70×100/16. Гарн. SchoolBookC. Папір офсет. № 1. Друк різнограф.

Адреса редакції «ННН»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,

бульв. Акад. Вернадського, 36, каб. 210, 1406, 1407; 03142 Київ, Україна

Тел.: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221; факс: +380 44 4242561

Ел. пошта: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com

Надруковано в РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна. Тел.: +380 44 4240236

Зав. поліграфічно-розмножувальної групи — *Л. І. Малініна*

COLLECTED SCIENTIFIC TRANSACTIONS

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 18, Issue 4 (2020)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers	X
	Information for Contributors	XIII
	Publication Ethics	XVI
	Modelling of Dynamics of Formation and Growth of Nanoscale Surface Structures in ‘Plasma–Condensate’ Systems <i>A. V. DVORNICHENKO, D. O. KHARCHENKO, and V. O. KHARCHENKO</i>	775
	Mathematical Modelling and Software Development to Optimize the Composition of Four-Component Nanofilled Systems <i>V. G. REZANOVA and N. M. REZANOVA</i>	863
	Research of the Structure of Nanomaterials by Analysis of Micromorphology Images <i>Y. SUCHIKOVA, I. BOGDANOV, S. KOVACHOV, H. LOPATINA, N. TSYBULIAK, and N. PANOVA</i>	875
	Features of the Formation of Nanostructure in Lithium- Aluminium-Silicate Glass–Ceramic Materials at the Initial Stages of Nucleation <i>O. V. SAVVOVA, O. I. FESENKO, H. K. VORONOV, and S. O. RIABININ</i>	889
	Analysis of Conditions for Effective Photochemical Subnanopolishing of Quartz Surface Using the Total Internal Reflection Effect <i>V. I. KANEVSKII and S. O. KOLIENOV</i>	903
	Synthesis, Characterization and Structural Study of Untreated and Deep Cryotreated Hybrid Nano-Silica–Iron Oxide <i>G. D. GOKAK, S. M. BAPAT, R. M. KULKARNI, and S. D. KULKARNI</i>	919
	Influence of CuO Nanoparticles on the Structure, Thermal, Physical, and Mechanical Properties of MgO– NiO Nanoparticles	

<i>Aseel HADI</i>	929
Structural and Morphological Analysis of Copper-Doped Magnesium–Nickel Ferrite Nanoparticles <i>G. A. OSAMONG, P. K. KAMWERU, J. M. GICHUMBI, W. K. NGETICH, and F. G. NDIRITU</i>	939
Structural and Phase State and Magnetoresistive Properties of Spin-Valve Structures Based on Co and Ru <i>A. M. LOHVYNOV, I. V. CHESHKO, and S. I. PROTSSENKO</i>	953
Ferrimagnetic Resonance of High- T_c Organic-Based Magnet $V[TCNE]_x$ ($x \approx 2$) Films <i>Y. N. BATAIEV, N. P. RAJU, K. I. POKHODNYA, M. M. BATAIEV, A. J. EPSTEIN, and O. A. KORNIIENKO</i>	961
Synthesis of (Polymer– SnO_2) Nanocomposites: Structural and Optical Properties for Flexible Optoelectronics Applications <i>Ahmed HASHIM and Zinah Sattar HAMAD</i>	969
Structural and Optical Properties of (PMMA/ ZrO_2 /Ag) New Nanocomposites for Optoelectronics and UV Detectors Applications <i>Angham HAZIM, Ahmed HASHIM, and Hayder M. ABDULJALI</i>	983
Comparison between Organic and Perovskite Solar Cells: Concept, Materials and Recent Progress <i>Ourida OURAHMOUN</i>	1003
Investigation of Relaxation Processes in Filled Penton by Means of Thermomechanical Method <i>M. I. SHUT, M. O. ROKYTSKYI, V. L. DEMCHENKO, H. V. ROKYTSKA, and A. M. SHUT</i>	1017
Energy Characteristics of Hybrid Electrochemical Systems of the $C/Li_2SO_4/Li_{1.2}Mn_{1.8}O_4$ Type <i>B. K. OSTAFIYCHUK, N. YA. IVANICHOK, B. I. RACHIIY, M. I. KOLKOVSKIY, R. P. LISOVSKIY, and R. V. ILNITSKY</i>	1031
Modern Directions of Development of Lithium-Ion Battery Technology <i>D. O. TRETIKOV</i>	1041
Utilizing of ($nTiO_2$) Nanoparticles in Thin Films Based on Polystyrene Blending with (DCM) Laser Dye <i>Ahmed Namah MOHAMED, M. F. JADDOA, and Akeel Shaker TUHAIWER</i>	1063
Models of Nanostructures Based on Titanium Dioxide TiO_2 for Transport of Biologically Active Compounds <i>S. P. REPETSKY, A. V. ANDRUSYSHYN, G. M. KUZNETSOVA, R. M. MELNYK, and V. K. RYBALCHENKO</i>	1077
The State of Water in the Zoogley of the Tibetan Milk Fungus and the Effect of Liquid Polydimethylsiloxane on It <i>T. V. KRUPSKAYA</i>	1083

Scientific Editor of the Issue—*V. A. Tatarenko*

Executive Managing Editor—*V. V. Lizunov*

Technical Editor—*D. S. Leonov*

Editorial-Publishing Department, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine

Editorial Office: 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine

Telephone: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221. Fax: +380 44 4242561

E-mail: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКОВ

Редакция ежеквартального сборника научных трудов

«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»

(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;

в «Каталоге изданий Украины» подписной индекс: **94919**)

извещает о подписке (начиная с текущего квартала выпуска).

Рекомендуем оформить подписку непосредственным перечислением оплаты

в гривнах:

«ПОЛУЧАТЕЛЮ»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
на расчётный счёт № UA058201720313291001201001901 в банке ГУТКСУ в г. Киеве

код банка 820172

код ЗКПО: 05417331

для «ПОСТАВЩИКА» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

Свидетельство плательщика налога № 36283185

ИНН 054173326066

Код НАЗНАЧЕНИЯ ПЛАТЕЖА: 25010100

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для

РИО ИМФ НАНУ

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

в иностранной валюте (долларах США, евро) через соответствующие банки-корреспонденты АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»:

«ПОЛУЧАТЕЛЮ»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»

в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)

на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067

МФО 322313

для «ПОСТАВЩИКА» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для

РИО ИМФ НАНУ

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

При этом способе подписки необходимо сообщить редакции сборника по почтовому адресу:

РИО (№83) ИМФ НАНУ,

бульв. Акад. Вернадского, 36,

03142 Киев, Украина

е-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042

дату оплаты, название учреждения или имя подписчика, адрес для почтовой доставки, а при необходимости — свои реквизиты для налоговой накладной.

Периодичность — том из 4 выпусков в год.

С учётом почтовой пересылки

для подписчиков в Украину подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 312 грн., тома — 1248 грн.;

для подписчиков в страны СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 37 US\$, тома — 148 US\$;

для иностранных подписчиков ввне СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 40 US\$ (37 EUR), тома — 160 US\$ (148 EUR).

✕

Образец для оплаты годовой подписки

Счёт-фактура

«ПОСТАВЩИК»: Институт металлофизики НАН Украины

«ПОЛУЧАТЕЛЬ»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве

(Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)

на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для ИМФ НАНУ

«ПЛАТЕЛЬЩИК»:

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

№	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма
1	сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» (включая доставку почтой)	экз.	4	37 US\$	148 US\$
Сумма к оплате					148 US\$

INFORMATION FOR SUBSCRIBERS

Editorial Board of Quarterly Collected Scientific Transactions 'NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII'

(i.e. 'NANOSYSTEMS, NANOMATERIALS, NANOTECHNOLOGIES')

(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794)

advertises the subscription on an annual basis for this year. Orders should be placed through one of the methods described below.

Besides the subscription via the centralized service by State Enterprise 'PRESA' (2a Georgiy Kyrpa Str., UA-03999 Kyiv, Ukraine; faxes: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406; e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua) or via Internet:

http://presa.ua/nanosistemi-nanomateriali-nanotehnologii.html?__SID=U

the Editorial Board will take orders sent directly to the Editorial Board. To obtain our edition, the persons and institutions, interested in this title, should made the definite payment sent, according to the order, to the account of the Publisher—Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine.

This edition frequency is 4 issues per year. The annual subscription rate for 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' is 160 US\$ (or 148 EUR), including airmail postage, packing and handling charges. All other currency payments should be made using the current conversion rate set by the Publisher (subscribers should contact the Editorial Board).

Subscription is valid after obtaining by the Editorial Board of banker's order. Banker's order should be sent to the address:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313
in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine'
(Joint Stock Company 'Ukreximbank')
(11^b Bulvarno-Kudriavska Str., UA-04053 Kyiv, Ukraine)

simultaneously with written notice providing the Editorial Board with a copy of banker's order for subscription and detailed address for mailing.

Address of the Editorial Board Office:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine.

E-mail: tatar@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'nano').

Fax: +380 44 4242561.

After receiving of banker's order, the Editorial Board will send the guarantee letter to the subscriber's address for mailing the collected scientific transactions for a corresponding term.

Editorial Board of this edition hopes for effective co-operation with its present and future readers and asks to promote the maximum information about its contents to persons and organizations concerned.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

Сборник научных трудов «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» (ННН) публикует ещё неопубликованные и не находящиеся на рассмотрении для опубликования в иных изданиях научные обзоры и оригинальные статьи, содержащие и характеризующие результаты экспериментальных и теоретических исследований в области физики, химии, методов синтеза, обработки и диагностики наноразмерных систем и наномасштабных материалов: кластеров, наночастиц, нанотрубок, нанокристаллов и наноструктур (апатитоподобных и др. биосистем, аморфных и коллоидных наноразмерных систем, наноструктурных плёнок и покрытий, нанопорошков и т.д.).

Статьи публикуются на одном из двух языков: **английском** или **украинском**.

Статьи, в оформлении которых не соблюдены следующие правила для публикации в ННН, возвращаются авторам без рассмотрения по существу. (Датой поступления считается день повторного представления статьи после соблюдения указанных ниже правил.)

1. Статья должна быть подписана всеми авторами (с указанием их адресов электронной почты); следует указать фамилию, имя и отчество автора, с которым редакция будет вести переписку, его почтовый адрес, номер телефона (факса), адрес электронной почты.

2. Изложение должно быть ясным, **структурированным** (разделами «1. Введение», «2. Экспериментальная/Теоретическая методика», «3. Результаты и их обсуждение», «4. Выводы», «Цитированная литература»), сжатым, без длинных введений, отступлений и повторов, дублирования в тексте данных таблиц, рисунков и подписей к ним. Аннотация и раздел «Выводы» должны не дублировать друг друга. Числовые данные следует приводить в общепринятых единицах.

3. Объём статьи должен быть не более 5000 слов (с учётом основного текста, таблиц, подписей к рисункам, списка литературы) и 10 рисунков. Вопросы, связанные с публикацией научных обзоров (не более 9000 слов и 30 рисунков), решаются редколлегией ННН на основании предварительно предоставленной авторами расширенной аннотации работы.

4. В редакцию предоставляется 1 экземпляр рукописи с иллюстративным материалом, напечатанный на бумаге формата А4 через двойной интервал в один столбец с одной стороны листа.

5. В редакцию обязательно предоставляется (по e-mail или на компакт-диске) файл рукописи статьи, набранный в текстовом редакторе Microsoft Word 2003, 2007 или 2010 с названием, состоящим из фамилии первого автора (латиницей), например, Smirnov.doc.

6. Печатный вариант рукописи и её электронная версия должны быть идентичными и содержать **5–7 индексов PACS** (в последней редакции ‘Physics and Astronomy Classification Scheme 2010’ — <http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition>) и **аннотацию** (200–250 слов) статьи (вместе с **5–6 ключевыми словами**). Тексты украиноязычных статей должны также содержать заглавие статьи (вместе со списком авторов и адресами соответствующих учреждений), расширенную аннотацию (300–350 слов), ключевые слова, заголовки таблиц и подписи к рисункам на **английском языке**. Кроме того, содержания аннотаций на украинском и английском языках должны быть идентичными по смыслу.

7. Рисунки (только черно-белые или полутоновые с градацией серого) предоставляются на отдельных листах с указанием номера рисунка и фамилии первого автора. Все рисунки должны быть дополнительно представлены в виде отдельных файлов (предпочтительно в **графических форматах TIFF, EPS или JPEG**) с названиями, состоящими из фамилии первого автора (латиницей) и номера рисунка, например, Smirnov_fig2a.tiff. Качество **иллюстраций** (в том числе полутоновых) должно обеспечивать их воспроизведение с разрешением 300–600 точек на дюйм. Дополнительно рисунки предоставляются в формате программы, в которой они создавались.

8. Надписи на рисунках (особенно на полутоновых) надо по возможности заменить буквенными обозначениями (набранными на контрастном фоне), а кривые обозначить цифрами или различного типа линиями/маркерами, разъясняемыми в подписях к рисункам или в тексте. На графиках все линии/маркеры должны быть чёрного цвета и достаточных толщин/размеров для качественного воспроизведения в уменьшенном в 2–3 раза виде (рекомендуемая ширина рисунка — 12,7 см). Снимки должны быть чёткими и контрастными, а надписи и обозначения должны не закрывать существенные детали (для чего можно использовать стрелки). Вместо указания в подтекстовке увеличения при съёмке желательно проставить масштаб (на контрастном фоне) на одном из идентичных снимков. На графиках подписи к осям, **выполненные на языке статьи**, должны содержать обозначения (или наименования) откладываемых величин и через запятую их единицы измерения.

9. Формулы в текст необходимо вставлять с помощью редактора формул MathType, полностью совместимого с MS Office 2003, 2007, 2010.

10. Рисунки, а также **таблицы** и **подстрочные примечания (сноски)** должны иметь сплошную нумерацию по всей статье.

11. Ссылки на литературные источники следует давать в виде порядкового номера, напечатанного в строку в квадратных скобках. Список литературы составляется в порядке первого упоминания источника. Примеры оформления ссылок приведены ниже; просим обратить внимание на порядок следования инициалов и фамилий авторов, библиографических сведений и на разделительные знаки, а также на необходимость указания **всех** соавторов цитированной работы и (в конце каждой ссылки) её **цифрового идентификатора DOI**, если таковой имеется у соответствующей пуб-

ликації (и указан на её интернет-странице издательства):

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, **9**, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001>
2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, **86**: 035418 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tvyordogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. **55** (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. **2**, p. 113 (in Russian).
8. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporiadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastivosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Dissert. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).
9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).
10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashcheniy* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Следует применять общепринятые сокращения названий журналов и сборников трудов:

<http://www.cas.org/content/references/corejournals>; <http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;
http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;
<http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf>

Обязательным требованием является предоставление дополнительного списка цитированной литературы (References) в латинской транслитерации (система BGN/PCGN; рекомендуемые транслитераторы: <http://www.slovnuk.ua/services/translit.php>; <http://ru.translit.net/?account=bgn>). После транслитерированных названий книг, диссертаций, патентов и пр. надо приводить в квадратных скобках их англоязычный перевод. При транслитерации статей из ННН надо использовать написание Ф.И.О. авторов, приведённое только в англоязычном оглавлении соответствующего выпуска, и официальное транслитерированное название сборника (см. также сайт).

12. Корректурa авторам может быть выслана электронной почтой в виде pdf-файла. На проверку корректуры авторам отводятся 5 рабочих дней, начиная со дня, следующего за датой отправки корректуры. По истечении указанного срока статья автоматически направляется в печать. Исправления следует отметить и прокомментировать в самом pdf-файле либо оформить в виде перечня исправлений и переслать (от имени уполномоченного представителя коллектива авторов) по электронной почте в адрес редакции.

Печатные версии рукописи направляются непосредственно в редакцию ННН по почтовому адресу: бульвар Акад. Вернадского, 36, каб. 210; 03142 Киев, Украина либо члену редакционной коллегии (состав редколлегии указан на 2-й странице обложки). Электронный вариант статьи направляется по e-mail: tatar@imp.kiev.ua (с темой, начинающейся словом 'nano').

В соответствии с договорённостью между редакцией ННН и учредителями сборника, редакция считает, что авторы, посылая ей рукопись статьи, передают учредителям и редколлегии право опубликовать эту рукопись на английском (украинском) языке, и просит авторов сразу прикладывать к рукописи

Соглашение о передаче авторского права

Мы, нижеподписавшиеся авторы рукописи «.....», передаём учредителям и редколлегии сборника научных трудов «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» право опубликовать эту рукопись на английском (украинском) языке. Мы подтверждаем, что эта публикация не нарушает авторского права других лиц или организаций.

Подписи авторов: (Ф.И.О., дата, адрес, тел., e-mail)

При этом за авторами сохраняются все остальные права как собственников этой рукописи. Авторы могут получить опубликованный выпуск со своей статьёй в редакции сборника по вышеуказанному адресу (тел. №№: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221), а также загрузить pdf-файл статьи с сайта сборника: <http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html>.

INFORMATION FOR CONTRIBUTORS

Submission of Manuscripts: Papers should be sent to the Executive Managing Editor, Editorial Office, Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine. Manuscripts may also be submitted to a member of the Editorial Advisory Board or to the appropriate Editorial Board Member who is familiar with the research presented.

Submission of a paper to '*Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*' (i.e., '*Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*') will be taken to imply that it represents original work not previously published, it is not being considered for publication elsewhere, and if accepted for publication, it will not be published in the same language without the consent of the Editors and Publisher. It is a condition of acceptance by the Editor of a typescript for publication that the Publishers acquire automatically the copyright in the typescript throughout the world.

Scope of the Collected Scientific Transactions: '*Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*' (i.e., '*Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*'—NNN) is the quarterly multidisciplinary peer-reviewed collected scientific transactions, which publish high-quality work on all aspects of nanoscience and nanotechnology. Currently, transactions stand alone in serving the 'nano' community in providing up-to-date information on all developments and progresses being made in nanoscience and nanotechnology and the future predictions for this extraordinary technology. The topics covered by the transactions relate to all 'nano' related areas of the latest research and recent development works including nanomaterials, characterization tools, fabrication methods, numerical simulation, and theory as well as discussions in the field of nanoscience and technology ranging from basic aspects of the science of nanoscale systems and materials to practical applications of such systems and materials ranging from civil engineering to advanced molecular electronics so promising to transform our everyday technology as well as basic economics. The subjects covered include the following: 1. physical sciences; 2. chemical sciences; 3. life sciences; 4. theoretical and computational science and engineering.

Language: The language of publication may be English or Ukrainian.

Abstract: Each paper requires an English abstract of 300–350 words summarizing the significant coverage and findings.

Keywords and PACS numbers: Up to six keywords and PACS numbers reflecting the content of the contribution should be supplied (see 'Physics and Astronomy Classification Scheme 2010' at <http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition>).

Manuscript Preparation: Papers should be typed (in duplicate) with double spacing and wide margins on good quality paper (A4 size). The length of original contributions should not in general exceed 5000 words and 10 figures, and subject review articles should not exceed 9000 words and 30 figures, including tables and diagrams. Authors are urged to arrange the subject matter clearly under headings such as: 1. Introduction, 2. Experimental/Theoretical Details, 3. Results, 4. Discussion, 5. Conclusion, References. Subsections should be identified with section and subsection numbers (such as 6.1. Second-Value Subheading).

References and Notes: Notes are indicated in the text by consecutive superior Arabic numbers (without parentheses). References should be numbered consecutively (in square brackets) throughout the text. The full list should be collected and typed at the end of the paper in numerical order. Listed references should be completed in all details including DOI (if available) but excluding article titles in journals. All authors' initials should precede their surnames. Examples of references preparation:

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, **9**, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001>
2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, **86**: 035418 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tvyordogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. **55** (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering'* (Dec. 25–31, 1999) (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. **2**, p. 113 (in Russian).
8. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvoli*

Zmishanykh Krystaliv [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Diss. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).

9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).

10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskih Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).

11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashchenij* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

<http://www.cas.org/content/references/corejournals>; <http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;

http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;

<http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf>

Equations and Formulae: Formulas in the text should be inserted by MathType, which is fully compatible with MS Office 2003, 2007, 2010.

Tables: Number tables consecutively with arabic numerals and give a clear descriptive caption at the top.

Figures: All figures should be numbered with consecutive arabic numerals, have descriptive captions and be mentioned in the text. Keep figures separate at the end of the text and clearly label each figure with author's name and figure number. The labels at axis should contain the designation (or notation) of quantities and their units.

Preparation: Figures submitted (black-and-white or greyscale strongly recommended) must be of a high enough standard for reproduction with 300–600 dpi resolution (including half-tone illustrations). Redrawing or retouching of unusable figures will be charged to the authors.

Colour Plates: Whenever the use of colour is an integral part of the research, or where the work is generated in colour, the Transactions will publish the colour illustrations with charge to the author. Reprints in colour will carry a surcharge. Please write to the Publisher for details.

Submission of Electronic Text: Authors should also submit papers by e-mail or on a CD (in addition to hard copy with figures). The file should be saved in the native formats of the Microsoft Word 2003, 2007 or 2010 with a name consisting the name of the first author, for example, Smirnov.doc. The electronic form of figures (graphics files in **TIFF**, **EPS** or **JPEG** formats preferably and with name consisting the name of the first author also, for example, Smirnov_fig2a.tiff) should be planned so that they reduce to 12.7 cm column width (or less), and keep them separate from the text file. It is necessary to submit additionally all the **figures** within the format of the program, in which they were created.

Proofs: In a special emergency, contributors may receive page proofs for correction by e-mail as a PDF document. In that case, these must be returned to Kyiv office (tatar@imp.kiev.ua) with subject beginning by word 'nano' within 120 hours of receipt.

Page Charges: There are no page charges to individuals or institutions.

Reprints: Hard-copy reprints provided to the first-named author of each paper may be ordered by completing the appropriate form sent with proofs. Authors can de-archive a PDF version of their published article from Editorial Office site: <http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html>.

Further Information: All questions arising after the acceptance of manuscripts, especially those relating to reprints, should be directed to Executive Managing Editor, Editorial Office, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine. Fax: +380 44 4242561, e-mail: tatar@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'nano').

We ask the authors to apply with their manuscript

Copyright Transfer Agreement

We, the undersigned authors of the manuscript '_____', transfer to the founders and the Editorial Board of the collected scientific transactions 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' the right to publish this manuscript in English language (or in the Ukrainian translation). We confirm that publication of this manuscript will not infringe a copyright of other persons or organizations.

Author(s): _____

(Last Name, First Name, Affiliation)

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ЭТИКА

И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НЕДОБРОСОВЕСТНОЙ ПРАКТИКИ ПУБЛИКАЦИЙ

Редакционная коллегия сборника научных трудов «*Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології*» следует этическим нормам, принятым международным научным сообществом, и делает всё для предотвращения любых нарушений их. В своей деятельности редакция опирается на рекомендации Комитета по этике научных публикаций (<http://publicationethics.org>).

Обязанности редакции

- Все представленные статьи рецензируются экспертами в данной области.
- При рассмотрении статьи учитываются её соответствие предметной области, обоснованность, значимость, оригинальность, читабельность и язык.
- По результатам рецензирования статья может быть принята к опубликованию без доработки, принята с доработкой или отклонена.
- Отклонённые статьи повторно не рецензируются.
- Статьи могут быть отклонены без рецензии, если они очевидным образом не подходят для публикации.
- Редакция принимает решение о публикации, руководствуясь политикой журнала, с учётом действующего законодательства в области авторского права.
- Не допускается к публикации информация, если имеется достаточно оснований полагать, что она является плагиатом.

При наличии каких-либо конфликтов интересов (финансовых, академических, личных) все участники процесса рецензирования должны сообщить об этом редколлегии. Все спорные вопросы рассматриваются на заседании редколлегии.

Принятые к опубликованию статьи размещаются в открытом доступе на сайте сборника; авторские права сохраняются за авторами.

Этические принципы в деятельности рецензентов

- Рецензенты оценивают статьи по их содержанию, безотносительно к национальности, полу, сексуальной ориентации, религиозным убеждениям, этнической принадлежности или политическим убеждениям авторов.
- Сотрудники редакции не должны сообщать какую-либо информацию о поступивших статьях лицам, не являющимся рецензентами, авторами, сотрудниками редакции и издательства.
- Рецензии должны быть проведены объективно. Персональная критика автора неприемлема. Рецензенты обязаны обосновывать свою точку зрения чётко и объективно.
- Рецензирование помогает издателю принимать решение и посредством сотрудничества с рецензентами и авторами улучшить статью.
- Материалы, полученные для рецензии, являются конфиденциальными документами и рецензируются анонимно.
- Рецензент также обязан обращать внимание редактора на существенное или частичное сходство представленной статьи с какой-либо иной работой, с которой рецензент непосредственно знаком.

Принципы, которыми должны руководствоваться авторы научных публикаций

- Авторы статей должны представлять точный отчёт о выполненной работе и объективное обсуждение её значимости.
- Авторы статьи должны предоставлять достоверные результаты проведённого обзора и анализа исследований. Заведомо ошибочные или сфальсифицированные утверждения неприемлемы.
- Статья должна содержать достаточное количество информации для проверки и повторения экспериментов или расчётов другими исследователями. Мошеннические или заведомо неправдивые заявления приравниваются к неэтичному поведению и являются неприемлемыми.
- Авторы могут предоставлять оригинальные регулярные и обзорные работы. При использовании текстовой или графической информации, полученной из работ других лиц, обязательно необходимы ссылки на соответствующие публикации или письменное разрешение их автора.
- Подача статьи более чем в один журнал расценивается как неэтичное поведение и является неприемлемой.
- Авторство должно быть ограничено теми, кто внёс значительный вклад в концепцию, разработку, исполнение или интерпретацию заявленного исследования.
- Источники финансовой поддержки публикуемого исследования могут быть указаны.

PUBLICATION ETHICS

AND MALPRACTICE STATEMENT

The Editorial Board of the Collected Scientific Transactions '*Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*' (i.e., '*Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*') follows ethics norms accepted by international scientific community and makes every endeavour to prevent any infringements of the norms. The Editorial Board follows the guidelines of the Committee on Publication Ethics (<http://publicationethics.org>).

Duties of Editors

- All submitted papers are subject to strict peer-review process by reviewers that are experts in the area of the particular paper.
- The factors, which are taken into account in reviewing process, are relevance, soundness, significance, originality, readability, and quality of language.
- The possible decisions include acceptance, acceptance with revisions, or rejection.
- If authors are encouraged to revise and resubmit a submission, there is no guarantee that the revised submission will be accepted.
- Rejected articles will not be re-reviewed.
- Articles may be rejected without review, if they are obviously not suitable for publication.
- The paper acceptance is constrained by such legal requirements as shall then be in force regarding libel, copyright infringement, and plagiarism.

When a conflict of interests arising, all the participants of reviewing process should inform the Editorial Board. All the contentions questions are considered in the Board meeting.

The accepted papers are allocated in open access on the journal site; copyrights reserved.

Duties of Reviewers

- The reviewers evaluate manuscripts for their intellectual content without regard to race, gender, sexual orientation, religious belief, ethnic origin, citizenship, or political philosophy of the authors.
- The staff must not disclose any information about a submitted manuscript to anyone other than the corresponding author, reviewers, other editorial advisers, and the Publisher, as appropriate.
- Reviews should be conducted objectively. Personal criticism of the author is inappropriate. Referees should express their views clearly with supporting arguments.
- Peer review assists the Publisher in making editorial decisions and through the editorial communications with the experts from the scientific board and the author may assist the author in improving the paper.
- Manuscripts received for review are treated as confidential documents and are reviewed by anonymous staff.
- A reviewer should also call to the Publisher's attention any substantial similarity or overlap between the manuscript under consideration and any other published paper of which they have personal knowledge.

Duties of Authors

- Authors of contributions and studies research should present an accurate account of the work performed as well as an objective discussion of its significance.
- A paper should contain sufficient details and references to permit others to replicate the work. Fraudulent or knowingly inaccurate statements constitute unethical behaviour and are unacceptable.
- The authors should ensure that they have written original regular or entirely review works, if the authors have used the work and/or words of others that this has been obligatory and appropriately cited or quoted.
- Submitting the same manuscript to more than one publication concurrently constitutes unethical publishing behaviour and is unacceptable.
- Authorship should be limited to those who have made a significant contribution to the conception, design, execution, or interpretation of the reported study.
- Sources of financial support for the reported results can be specified.

PACS numbers: 05.40.-a, 05.65.+b, 68.35.Dv, 68.43.-h, 68.55.J-, 81.15.Aa, 82.40.Np

Моделювання динаміки формування та росту нанорозмірних поверхневих структур в системах «плазма–конденсат»

А. В. Дворниченко¹, Д. О. Харченко², В. О. Харченко²

¹Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2,
40007 Суми, Україна

²Інститут прикладної фізики НАН України,
вул. Петропавлівська, 58,
40000 Суми, Україна

Проведено теоретичні дослідження динаміки перерозподілу концентрації адсорбату у системах «плазма–конденсат» з урахуванням анізотропії в переходах адатомів між шарами, спричиненої дією підведеного до підкладинки зовнішнього електричного поля. Побудовано узагальнений теоретичний модель для опису процесів формування просторових відокремлених поверхневих структур на одному з шарів багат шарової системи. У рамках однорідної системи встановлено умови реалізації переходів плазма–конденсат першого роду. У припущенні, що сила анізотропії змінюється у часі періодичним і стохастичним чином, досліджено залежність часу переходу системи від стану з низькою густиною адсорбату до стану з високою густиною адсорбату від параметрів зовнішнього періодичного та стохастичного навантаження. У рамках аналізу на стійкість однорідних стаціонарних станів до неоднорідних збурень встановлено умови структурування зростаючої поверхні. У рамках процедури числового моделювання встановлено режими контролювання динамікою структурування поверхні, морфологією поверхні, типом і розміром поверхневих структур. Встановлено вплив тиску всередині камери, енергії взаємодії адсорбату, середнього значення напруженості електричного поля на статистичні властивості наноструктурованих тонких плівок у системах «плазма–конденсат». Проведено узагальнення моделю з урахуванням флюктуацій поверхневого потоку адсорбату та виявлено вплив їхньої інтенсивності на морфологічні перетворення в структурі поверхні шару, тип і лінійний розмір поверхневих структур, їхню кількість і розподіл структур за розмірами. Вивчено вплив флюктуацій напруженості підведеного до підкладинки електричного поля на динаміку упорядкування адсорбату на поверхні та статистичні властивості поверхневих структур при конденсації. Досліджено конкуруючий вплив регулярної та стохастичної частин зовнішнього потоку на динаміку системи. Проаналізовано здатність флюктуацій індукувати процеси формування поверхневих структур, керу-

вати динамікою структуроутворення, просторовим порядком, морфологією поверхні, законом росту середнього розміру островів адсорбату, типом і лінійним розміром поверхневих структур. У рамках багатоповітряного моделювання проаналізовано динаміку просторового перерозподілу адсорбату на кожному шарі багатоповітряної системи «плазма–конденсат».

Theoretical studies of the dynamics of the adsorbate-concentration redistribution in ‘plasma–condensate’ systems are provided. We take into account anisotropy in the transitions of adatoms between the neighbour layers caused by the action of the external electric field near the substrate. A generalized theoretical model for describing the formation processes of spatial separated surface structures on one of the layers of a multilayer system is derived. Within the framework of the homogeneous system, the conditions of realization of the first-order plasma–condensate transitions are established. Assuming that the anisotropy force changes in time periodically and stochastically, the dependence of the transition time of the system from the low adsorbate state to the high adsorbate state on the external periodic and stochastic loading parameters is investigated. By using the stability analysis of the homogeneous stationary states with respect to inhomogeneous perturbations, the conditions for structuring the growing surface are established. Within the framework of the numerical simulation procedure, the control regimes for the dynamics of surface structuring, surface morphology, type and size of surface structures are revealed. The influences of the pressure inside the chamber, the interaction energy of the adsorbate, the average value of the electric-field strength on the statistical properties of nanostructured thin films in plasma–condensate systems are established. The generalization of the model by considering fluctuations of the surface flow of the adsorbate is carried out, and the influence of their intensity on the morphological transformations in the structure of the layer surface, the type and linear size of surface structures, their number and distribution of structures by size is revealed. The influence of fluctuations of the electric field near the substrate on the dynamics of the adsorbate ordering over the surface and the statistical properties of surface structures during condensation is studied. The competitive influence of regular and stochastic parts of the external flow on the dynamics of the system is investigated. The ability of fluctuations to induce processes of surface-structures’ formation, to control the dynamics of structure formation, spatial order, surface morphology, the law of growth of the average size of adsorbate islands, the type and linear size of surface structures is analysed. Within the multilayer model, the dynamics of spatial redistribution of the adsorbate on each layer of the multilayer ‘plasma–condensate’ system is analysed.

Ключові слова: системи «плазма–конденсат», конденсація, адсорбат, процеси адсорбції–десорбції, нанорозмірні поверхневі структури, морфологія поверхні.

Key words: ‘plasma–condensate’ systems, condensation, adsorbate, adsorption–desorption processes, nanosize surface structures, surface morphology.

(Отримано 27 січня 2020 р.; остаточна версія — 5 березня 2020 р.)

1. ВСТУП

Тонкі плівки відносяться до будь-якого матеріалу, який має товщину від одного атомного шару до декількох мікрометрів, а наноструктури відносяться до будь-якого матеріалу, що складається з нанорозмірних частинок. Ці об'єкти стали невід'ємною частиною сучасних технологій, із застосуванням від мікроелектроніки (будучи частиною мініатюрних приладів) до виготовлення різальних інструментів для мікрооброблення [1]. На сьогоднішній день такі наноструктуровані тонкі плівки набувають зростаючого інтересу через їх технологічні застосування в сучасних наноелектронних пристроях завдяки винятковим функціональним здібностям [2–5]. Екзотичні нові матеріали, що характеризуються малими розмірами, можуть використовуватися для утворення метастабільних сплавів, або плівок з метою створення зовсім іншої атомної структури, накладеної підкладинкою. Тонкі плівки використовуються сьогодні в широкому діапазоні застосувань, таких як покриття для інструментів різання, оптичні та декоративні покриття, сонячні батареї, а також як дифузійні шари в інтегральних схемах.

Вирощування плівок може здійснюватися за допомогою ряду методів осадження. Серед них можна виділити хімічне осадження з газової фази [1, 6], коли хімічні реакції зумовлюють осадження, а стан хімічного з'єднання адатомів відрізняється від з'єднання частинок в газовій фазі. Інші методи, а саме, золь–гель-синтез [7, 8], атомне осадження шару, осадження електронним пучком [9], розпилення [10], імпульсне лазерне осадження [11], піроліз з ультразвуковим спреєм [12–15], розпорошувальне напорошення [16] можна об'єднати у фізичні процеси осадження, оскільки при цих методиках частинки з парової фази осаджуються на підкладинку фізичними засобами.

Йонно-плазмові пристрої широко використовуються для виробництва відокремлених сферичних структур адсорбату на поверхні з невеликим лінійним розміром [17, 18]. У таких системах процес росту відокремлених багатошарових структур адсорбату відбувається за наступним механізмом. Йони, розпорошені магнетроном, досягають зростаючої поверхні, яка розташована в порожньому катоді, і стають адатомами. Через наявність електричного поля поблизу підкладинки певна частина адатомів повторно випаровується (десорбується з підкладинки), щоб знову йонізуватись, і повертається назад до верхніх шарів зростаючої поверхні [19]. Отже, системи «плазма–конденсат» характеризуються анізотропією в переходах адатомів між сусідніми шарами, що індукується дією електричного поля, підведеного до підкладинки. За допомогою різних методів осадження можна виготовляти різні типи структур, а саме: періодично розташовані наноотвори в матричній фазі (острови вакансій) [20], видовжені острови адсорбованих напівпровідників [21, 22] і металів [23] та сфе-

ричні вакансійні острови (наноотвори) або острови адсорбату (наноточки) [24–28].

Властивості плівки тісно пов'язані з її мікроструктурою, яка, в свою чергу, може бути змінена під час вирощування плівки. Відповідно до роботи [29], морфологія наноструктурованих плівок залежить від певної кількості факторів, серед яких можна виділити температуру, матеріал підкладинки, тиск всередині камери. Раніше було показано, що концентрацією адсорбату на підкладинці та відповідними фазовими переходами першого роду між станами з низькою та високою густиною адсорбату можна контролювати за допомогою зміни температури, швидкості адсорбції та десорбції [30–37]. В той же час було показано, що багатошарові системи газ-конденсат проявляють каскад фазових переходів першого роду, коли формується новий додатковий шар адсорбату [38, 39]. Такі системи в основному вивчалися за умови рівномірних переходів адатомів між сусідніми шарами, відповідно до стандартного механізму вертикальної дифузії [40, 41].

Залежно від того, чи зв'язок між однаковими адатомами сильніший, ніж між адатомами та атомами субстрату, можна виділити три основних режими зростання тонких плівок: *а)* режим тривимірного або острівкового росту, також відомий як режим Вольмера–Вебера; *б)* 2-вимірне або пошарове зростання, також відоме як режим Франка–Ван дер Мерве; *в)* змішаний режим, що розпочинається двовимірним зростанням, яке переходить в острівний режим після заповнення одного або декількох моношарів; цей режим також відомий як режим Странського–Крастанова [42]. Кластери адатомів останнім часом привертати велику увагу у сучасних напрямках електроніки, напівпровідників, біомагнетиків, каталізу та магнетизму [43–46].

Процеси росту тонких плівок та відповідних островів Вольмера–Вебера включають в себе безліч атомно-масштабних процесів, які не завжди легко вивчати експериментально. Числове моделювання слугує альтернативним методом для детального вивчення динаміки формування структур в таких системах. Такі підходи можуть бути використані для прогнозування морфології зростаючої поверхні в різних умовах росту тонких плівок [39, 47]. Для тестування теоретичних моделей росту тонких плівок виконуватися різні типи комп'ютерних симуляцій. У задачах формування структур зазвичай розглядаються реакційно-дифузійні системи, які відіграють важливу роль у вивченні загальної просторово-часової поведінки нерівноважних систем. Ці моделі містять основні внески, пов'язані як з локальною динамікою (хімічні реакції типу народження та смерті), так і з масоперенесенням. Такі системи проявляють процеси самоорганізації з формуванням різних просторово-часових структур. Ці структури виникають у результаті взаємодії нелінійної кінетики реакцій, дифузії рухомих частинок та їх взаємодії. Такі ефекти набувають підвищеної уваги в різних областях, включаючи

фізику, хімію та біологію [48]. Самоорганізація адсорбованих частинок (адатомів) в абсорбційних бістабільних системах приводить до утворення стабільних відокремлених островів адсорбату на підкладинці або утворення розділених отворів усередині матриці адсорбату [49–51]. Такий підхід дає можливість контролювати динаміку самоорганізації ансамблю адатомів, морфологію зростаючої поверхні, тип структур та лінійний розмір структур адсорбату або отворів (вакансій) в матричній фазі.

Бістабільні системи можуть проявляти ефекти стохастичного резонансу в умовах періодично змінюваного тиску газоподібної атмосфери (див., наприклад, [52]), або хімічного потенціалу [53]. Ефект стохастичного резонансу використовується для оптимізації співвідношення вихідного сигналу до шуму, коли коливання (шум) грають конструктивну роль і посилюють відповіді нелінійної динамічної системи, підданої слабкому зовнішньому періодичному сигналові [54, 55].

Нелінійні системи зазвичай проявляють неупорядковану поведінку за відсутності флюктуацій. Вплив флюктуацій різної природи на динаміку та статистичні властивості просторово-розподілених систем є предметом підвищеної уваги теоретичних досліджень протягом останніх десятиліть [56–62]. Було показано, що шум може спричинити упорядкування та індукувати реалізацію нових динамічних станів [63, 64]. Багато досліджень були зосереджені на вивченні індукованих флюктуаціями явищ, які демонструють здатність флюктуацій приводити до ефектів самоорганізації. Велика частина ранніх робіт була присвячена дослідженню ефектів флюктуацій у нульвимірних системах. Останнім часом став досліджуватися вплив флюктуацій на системи з великим числом ступенів свободи, так звані просторово-розподілені системи. Найбільш цікавими ефектами у таких системах є індуковані шумом процеси формування просторових структур та фазові переходи [65, 66]. Фазовий перехід з формуванням упорядкованого стану (фази у термодинамічному сенсі) реалізується, коли до динамічної системи уводиться випадкове флюктувальне джерело [67–70]. Флюктуаційно-індуковані ефекти вивчалися в різних класах задач [71, 72]. У процесах адсорбції в стохастичному моделі «газ–конденсат» флюктуації, що пов'язані із внутрішньою динамікою системи, регулюють фазові переходи між щільною та розбавленою фазами та керують типом та розміром поверхневих структур [36]. З фундаментальної точки зору такі ефекти мають динамічне походження: у короткочасній межі флюктуації дестабілізують неупорядкований однорідний стан. Шум відіграє організуючу роль, якщо його амплітуда залежить від змінної поля [63, 64]. Крім того, упорядкована фаза може існувати для певного діапазону значень інтенсивності шуму. Ці ефекти, відомі як реверсивні фазові переходи, коли збільшення інтенсивності шуму приводить до формування впорядкованого стану у фіксованому діапазоні зміни

інтенсивності шуму. Така реверсивність є результатом спільної дії нелінійності системи та просторової взаємодії.

Метою даної роботи є встановлення умов реалізації відокремлених структур адсорбату в багатошаровому моделі системи «плазма–конденсат» і проведення теоретичних досліджень динаміки перерозподілу концентрації адсорбату на одному з шарів багатошарової системи «плазма–конденсат» з урахуванням анізотропії в переходах адатомів між шарами, викликаній дією підведеного до підкладинки зовнішнього електричного поля. Буде побудовано узагальнений теоретичний модель для опису процесів формування просторових відокремлених поверхневих структур на одному з шарів багатошарової системи. У припущенні, що сила анізотропії, яка визначається напруженістю електричного поля, змінюється у часі періодичним та стохастичним чином, буде досліджено однорідну систему з метою встановлення залежності часу переходу системи від стану з низькою густиною адсорбату до стану з високою густиною адсорбату від параметрів зовнішнього навантаження. Буде виявлено умови оптимізації цього часу. Встановлення умов та режимів контролювання динамікою структурування поверхні, морфологією поверхні, типом та розміром поверхневих структур буде проведено в рамках числових симуляцій просторово-розподіленої системи зі стаціонарним значенням напруженості електричного поля. Буде встановлено вплив тиску всередині камери, енергії взаємодії адсорбату та напруженості електричного поля на статистичні властивості наноструктурованих тонких плівок в системах «плазма–конденсат». Буде проведено узагальнення моделю з урахуванням флюктуацій поверхневого потоку адсорбату та виявлено вплив їх інтенсивності на морфологічні перетворення в структурі поверхні шару, тип та лінійний розмір поверхневих структур, їх кількість та розподіл структур за розмірами. Буде вивчено вплив флюктуацій напруженості підведеного до підкладинки електричного поля на динаміку упорядкування адсорбату на поверхні та статистичні властивості поверхневих структур при конденсації. Буде досліджено конкурувальний вплив регулярної та стохастичної частин зовнішнього потоку на динаміку системи. Буде проаналізовано здатність флюктуацій індукувати процеси формування поверхневих структур та керувати динамікою й статистичними властивостями системи. У рамках багатошарового моделю буде проаналізовано динаміку просторового перерозподілу адсорбату на кожному шарі багатошарової системи «плазма–конденсат».

Роботу організовано наступним чином. У Розділі 2 буде побудовано одношаровий математичний модель, що описує просторово-часову еволюцію адсорбату при конденсації з урахуванням ефектів взаємодії адсорбату, анізотропії в переходах адатомів між шарами, викликаній підведеним до підкладинки електричним полем, та флюктуацій різної природи. У третьому розділі буде проведено детальне дослідження однорідної системи зі встановленням умов реа-

лізації переходів між розбавленою та щільною фазами. Розділ 4 присвячено аналізу стійкості однорідних стаціонарних станів до неоднорідних збурень, де буде встановлено умови реалізації поверхневих структур при конденсації. У Розділі 5 представлено результати числового моделювання процесів формування та росту поверхневих структур при конденсації та встановлено умови контролювання морфологією зростаючої поверхні, типом та розміром поверхневих структур. Результати числового моделювання процесів росту структур адсорбату у багатошаровому моделі «плазма–конденсат» подано у Розділі 6. Основні висновки зібрано в останньому розділі.

2. МАТЕМАТИЧНИЙ МОДЕЛЬ СИСТЕМИ «ПЛАЗМА–КОНДЕНСАТ»

Для опису еволюції концентрації адсорбату на підкладинці у багатошаровій системі при конденсації з газової фази (або плазми) будемо досліджувати динаміку поля концентрації на кожному n -тому рівні (шарі) $x_n(\mathbf{r}, t) \in [0, 1]$, $n = 1, \dots, N$, визначену як відношення кількості абсорбованих атомів до кількості місць для адсорбції (вузлів) у певні області даного шару; тут $\mathbf{r} = \{x, y\}$ визначає просторову координату на шарі, а t це часова змінна. У такому разі просторово-часова еволюція поля концентрація адсорбату на кожному рівні багатошарової системи задається рівнянням реакційно-дифузійного типу у стандартному вигляді:

$$\partial_t x_n(\mathbf{r}, t) = f(x_n) - \nabla \cdot \mathbf{J}_n \quad (1)$$

де $f(x_n)$ задає реакційну складову, що визначає процеси «народження–смерті», та $\mathbf{J}_n$ — потік адсорбату по шару, пов'язаний з перенесенням маси; індекс n задає номер шару багатошарової системи. Відповідно до стандартного підходу опису процесів конденсації реакційна складова $f(x_n)$ включає адсорбцію (збільшення локальної концентрації адсорбату за рахунок того, що атом/іон досягає певного шару і стає адатомом) та десорбцію (зменшення локальної концентрації адсорбату коли адатом з ненульовою ймовірністю покидає шар і десорбується назад у газову фазу). Крім того, при описі багатошарових систем, дискретних у вертикальному напрямку (за кількістю шарів) необхідно також врахувати переходи адатомів між сусідніми шарами. При цьому слід враховувати як ізотропні переходи (з однаковою ймовірністю переходу як з верхнього шару на нижній, так і з нижнього на верхній), так і анізотропні переходи, коли такі ймовірності різняться, що може бути індуковано зовнішнім впливом. Схематичне зображення багатошарових структур адсорбату та відповідних квазіхімічних реакцій, що реалізуються на поверхні, наведено на рис. 1.

Процеси адсорбції описуються складовою $k_a x_{n-1}(1 - x_n)(1 - x_{n+1})$, де

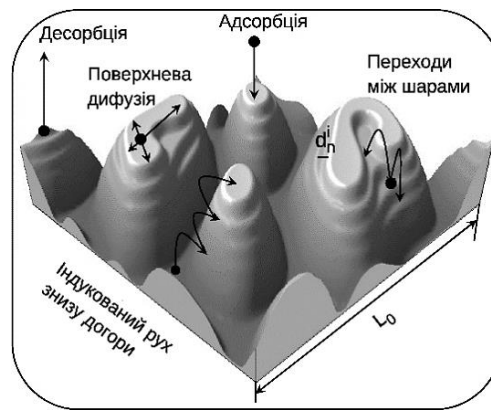


Рис. 1. Схематичне зображення багатошарових структур адсорбату та основних процесів, що реалізуються при конденсації.¹

$k_a = \omega \exp(-E_a/T)$ це коефіцієнт адсорбції, визначений через тиск всередині камери p , енергію активації адсорбції E_a , температуру T , виміряну в енергетичних одиницях, і частотний фактор ω . Ці процеси потребують $(1 - x_n)$ вільних місць для адсорбції на даному шарі, $(1 - x_{n+1})$ вільних місць на наступному шарі та ненульової концентрації адсорбату x_{n-1} на попередньому шарі, що слугуватиме субстратом для адсорбції на n -му шарі.

Адсорбовані частинки (адатоми) можуть десорбуватися з шару зі швидкістю $k_d = k_d^0 \exp(U_n / T)$, визначеної через коефіцієнт десорбції невзаємодійних частинок $k_d^0 = \omega \exp(-E_d / T)$, де E_d це енергія активації десорбції, та потенціал взаємодії $U_n(r)$. Середній час життя адатома τ_d визначається через k_d^0 стандартним чином: $\tau_d = [k_d^0]^{-1}$. Розглядаючи випадок десорбції, що підтримується попереднім шаром, який відіграє роль підкладинки для даного шару, процеси десорбції описуються виразом — $k_d x_n x_{n-1} (1 - x_{n+1})$. Переходи адатомів між сусідніми шарами визначаються ймовірностями руху зверху вниз $\omega_\downarrow$ та знизу вгору $\omega_\uparrow$. У граничному випадку $\omega_\uparrow = \omega_\downarrow$ одержуємо стандартну вертикальну дифузію [38]. У загальному випадку ці ймовірності можуть різнитися. Наприклад, у випадку конденсації з газової фази у слабкому вакуумі тиск газової фази індукує анізотропію у вертикальних переходах адатомів між шарами з переважаючими переходами від верхніх шарів до нижніх, що приводить до $\omega_\uparrow / \omega_\downarrow < 1$ [39]. У системах «плазма-конденсат» підведене до підкладинки електричне поле індукує зворотній анізотропний рух атомів з $\omega_\uparrow / \omega_\downarrow > 1$ [47]. В останньому випадку можна покласти $\omega_\uparrow = \omega_\downarrow + \omega_E$, де сила анізотропії переходів адатомів між сусідніми шарами з переважаючими переходами знизу вгору $\omega_E = |E|Ze/T$ пропорційна до напруженості електричного поля біля підкладинки $|E|$; Z — координатне число, а e — заряд еле-

ктрона. Враховуючи, що такі переходи можливі лише на вільні місця, маємо $\omega_{\downarrow}(x_{n-1} + x_{n+1} - 2x_n) + \omega_E[x_{n-1}(1 - x_n) - x_n(1 - x_{n+1})]$ для реакцій переходів адатомів між шарами, де перший доданок визначає стандартну вертикальну дифузію, а другий пов'язаний із індукованою електричним полем анізотропією.

Розглядаючи адатоми як мобільні взаємодійні частинки, потік адсорбату на певному n -му шарі J_n має включати як вільну поверхневу дифузію, що задається відповідно до стандартного визначення $D_{\leftrightarrow}\nabla x_n$ з коефіцієнтом дифузії $D_{\leftrightarrow}$, так і дифузійну складову, що визначається потенціалом взаємодії адсорбату $U_n(r)$ у наступному вигляді: $D_{\leftrightarrow}/T\mu(x_n)\nabla U_n$, де $\mu(x_n) = x_n(1 - x_n)$ визначає, що ця дифузія можлива лише на місця, вільні від адсорбату. Відповідно до робіт [35–41, 47] потенціал взаємодії $U_n(r)$ може бути визначений в рамках апроксимації самоузгодженого підходу через бінарний притягальний потенціал для двох адатомів, розділених відстанню r у наступному вигляді $U_n(r) = -x_{n-1}(r)\int u(r-r')x_n(r')dr$. Тут нами враховано, що така взаємодія на певному n -му шарі відбувається за умови наявності ненульової концентрації адсорбату на $(n-1)$ -му шарі багат шарової системи. Відповідно до робіт [30, 33] будемо вважати, що бінарний потенціал $u(r)$ має симетричну форму, тобто $\int r^{2m+1}u(r)dr = 0$, $m = 1, \dots, \infty$. У якості найпростішої апроксимації із заданими властивостями виберемо Гаусіян у стандартному вигляді:

$$u(r) = \frac{2\varepsilon}{\sqrt{4\pi r_0^2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4r_0^2}\right), \quad (2)$$

де ε — енергія взаємодії адсорбату, а r_0 — радіус взаємодії адатомів. Припускаючи, що концентрація адсорбату x змінюється достатньо повільно в межах радіуса взаємодії, можна використати розвинення інтегралу

$$\int u(\mathbf{r} - \mathbf{r}')x_n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \approx \int u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_m \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^m}{m!} \nabla^m x_n(\mathbf{r})d\mathbf{r}'. \quad (3)$$

Підставляючи рівняння (2) до рівняння (3), одержуємо потенціал взаємодії у вигляді (до складових четвертого порядку):

$$U(r) \approx -\varepsilon x_{n-1} \left[x_n + (1 + r_0^2 \nabla^2)^2 x_n \right], \quad (4)$$

де $\int u(r)x_n(r)dr = 2\varepsilon x_n$,

$$(1/2) \int u(r)r^2 \nabla^2 x_n(r)dr = 2\varepsilon r_0^2 \nabla^2 x_n, \quad (1/4) \int u(r)r^4 \nabla^4 x_n(r)dr = \varepsilon r_0^4 \nabla^4 x_n,$$

з використанням умови $r_0^{2m} \rightarrow 0$ при $m > 2$.

У загальному випадку для опису процесів формування багатошарових структур при конденсації у випадку дискретного моделю у вертикальному напрямку за кількістю шарів необхідно одночасно розв'язувати N реакційно-дифузійних рівнянь (1). При цьому збільшення кількості шарів приводить до суттєвого збільшення часу обчислень та потребує великих обчислювальних потужностей.

У такому разі постає актуальна проблема побудови одношарового моделю, який би адекватно описував процеси формування та росту відокремлених поверхневих структур на певному шарі багатошарової системи. При цьому такий одношаровий модель має задовольняти наступним критеріям: 1) концентрація адсорбату на кожному наступному шарі має бути меншою за концентрацію адсорбату на попередньому шарі; 2) лінійний розмір структур має зменшуватися з ростом номеру шару; 3) мають бути враховані переходи адатомів між шарами.

Для побудови такого моделю необхідним є встановлення певної функціональної залежності концентрації адсорбату на сусідніх $(n + 1)$ -му та $(n - 1)$ -му шарах від концентрації адсорбату на n -му шарі. Концентрацію адсорбату на будь-якому n -му шарі будемо розглядати як відношення площі, покритої адсорбатом на n -му шарі, S_n і площі підкладинки S_0 , тобто $x_n = S_n/S_0$: $S_0 \propto L_0^2$, де L_0 — лінійний розмір підкладинки; $S_n = \sum_i^M s_{ni} = \pi \sum_i^M r_{ni}^2$, де s_{ni} — площа i -ї структури на n -му шарі; сума береться по всім M структурам. Дотримуючись принципу мінімізації поверхневої енергії припускаємо, що лінійний розмір кожної i -ї багатошарової структури зменшується з ростом кількості шарів n на ширину тераси $d = \langle d_n^i \rangle$, усередненої за всіма M структурами та всіма N шарами (див. рис. 1).

Формально ми можемо об'єднати всі M площ, вкритих адсорбатом, на n -му шарі, в одну структуру з лінійним розміром r_n , що дає $S_n \propto r_n^2$. У такому випадку r_n зменшується з номером шару n на величину Δ , яка представляє ширину тераси для побудованої багатошарової структури. З наївного розгляду випливає, що $d < \Delta < L_0$ і $\Delta = \Delta(d, L_0, N)$.

У найпростішому випадку ми можемо покласти $r_n = r_1 - (n - 1)\Delta$ [73]. Цей вираз дає відношення між площею, покритої адсорбатом на будь-якому n -му шарі, та площею зайнятою адсорбатом на першому шарі у вигляді: $S_n \propto S_1 [1 - (n - 1)\Delta/r_1]^2$. Таким чином, для концентрації адсорбату на n -му шарі та сусідніх $(n - 1)$ -му й $(n + 1)$ -му шарах одержуємо:

$$x_n = \frac{S_1}{S_0} \left[1 - (n - 1) \frac{\Delta}{r_1} \right]^2, \quad x_{n \pm 1} = \frac{S_1}{S_0} \left\{ \left[1 - (n - 1) \frac{\Delta}{r_1} \right] \mp \left[\frac{\Delta}{r_1} \right] \right\}^2 =$$

$$= \underbrace{\frac{S_1}{S_0} \left[1 - (n-1) \frac{\Delta}{r_1} \right]^2}_{x_n} \mp \underbrace{2 \frac{\Delta}{r_1} \frac{S_1}{S_0} \left[1 - (n-1) \frac{\Delta}{r_1} \right]}_{\sqrt{x} \sqrt{S_0/S_1}} + \frac{S_1}{S_0} \left(\frac{\Delta}{r_1} \right)^2. \quad (5)$$

Після простих алгебраїчних перетворень знаходимо [73]:

$$x_{n\pm 1} = \left(\sqrt{x_n} \mp \beta / 2 \right)^2, \quad (6)$$

де $\beta = 2\Delta/L_0 < 1$. З фізичної точки зору, значення ширин терас Δ та d залежать властивостей осаджуваного матеріалу, температури та умов осадження та можуть бути встановлені в рамках реального експерименту. При проведенні теоретичних розрахунків і числового моделювання у нашому моделі величини Δ та d є параметрами моделю. Таким чином, використовуючи рівняння (6), реакційній складовій $f(x = x_n)$ надаємо вигляду:

$$f(x) = \alpha(1-x)v(x) - xv(x)e^{-2\varepsilon x \left(\sqrt{x} + \frac{1}{2}\beta \right)^2} + u\beta\sqrt{x}(1-2x) + \frac{1}{4}\beta^2(u + 2D_b), \quad (7)$$

де уведено безрозмірні параметри $\varepsilon = \varepsilon/T$, $\alpha \equiv k_a / k_d^0$, $u = \omega_E / k_d^0$, $D_b \equiv \omega_{\downarrow} / k_d^0$ та використано позначення:

$$v(x) = \left(\sqrt{x} + 1 / 2\beta \right)^2 \left[1 - \left(\sqrt{x} - 1 / 2\beta \right)^2 \right].$$

Загальний потік адсорбату J має вигляд:

$$J = -D_{\leftrightarrow} \left[\nabla x - \varepsilon \gamma(x) \nabla \left\{ x + \left(1 + r_0^2 \nabla^2 \right)^2 x \right\} \right], \quad (8)$$

де $\gamma(x) = \mu(x) \left(\sqrt{x} + 1 / 2\beta \right)^2$. Потік адсорбату (8) можна ефективно розділити на дві складових, а саме, $J = J_1 + J_2$, де

$$J_1 = -D_{\leftrightarrow} (1 - \varepsilon \gamma(x)) \nabla x, \quad J_2 = D_{\leftrightarrow} \varepsilon \gamma(x) L_{SH} x. \quad (9)$$

Тут у визначенні потоку J_2 використано позначення оператора Свіфта-Хоенберга $L_{SH} = (1 + r_0^2 \nabla^2)^2$ [74].

Для опису еволюції зростаючої поверхні в більш реалістичних умовах необхідно враховувати стохастичну природу електричного поля. Це означає, що напруженість електричного поля $|E|$ може розглядатися як флюктувальний параметер моделю. Враховуючи невеликі відхилення напруженості електричного поля від середнього значення $|E_0|$, далі розкладемо реакційну складову $f(u)$ рівняння (7) в околі u_0 . У результаті одержуємо: $f = f(u_0) + \left(\partial f / \partial u \right) \Big|_{u=u_0} \xi$, де ξ

представляється стохастичним полем, $\xi = \xi(r, t)$, що у найпростішому випадку являє собою білий дельта-корельований Гаусів шум з властивостями: $\langle \xi(r, t) \rangle = 0$, $\langle \xi(r, t) \xi(r', t') \rangle = 2\sigma^2 \delta(t - t') \delta(r - r')$, де σ^2 — інтенсивність флюктуацій напруженості підведеного до підкладинки зовнішнього електричного поля, пропорційна до середнього значення напруженості $|E_0|$.

При такому підході керуючий параметер u у рівнянні для реакційної складової $f(x)$, що задає силу анізотропії у переходах адамів між сусідніми шарами, може змінюватись з часом. Загалом, такі зміни можуть бути викликані як флюктуаціями напруженості поля, так і періодичною зміною його напруженості. У загальному випадку можемо формально записати:

$$u = u_0 + A \sin(\omega t) + \xi(t), \quad (10)$$

де $u_0 = \langle u \rangle$ визначає певне середнє значення; A і ω задають амплітуду та частоту періодичних змін напруженості електричного поля відповідно.

З іншого боку, потік J_2 у рівнянні (9) описує вплив мікрорівня (взаємодійні адатоми) на процес формування структур адсорбату на мезорівні, де опис динаміки системи проводиться з використанням локальної концентрації адсорбату, як основної змінної. У загальному випадку потік J_2 має як регулярну, так і стохастичну частини:

$$J_2 = D_{\leftrightarrow} \varepsilon \gamma(x) L_{SH} x + \zeta(x; r, t), \quad (11)$$

де для стохастичного доданку $\zeta(x; r, t)$ використано Гаусові властивості: $\langle \zeta(x; r, t) \zeta(x; r', t') \rangle = 2 \sum D_{ef}(x) \delta(t - t') \delta(r - r')$. Тут $D_{ef}(x) = D_{\leftrightarrow} \varepsilon \gamma(x)$, а Σ задає інтенсивність цих флюктуацій. Об'єднуючи рівняння (7)–(11), враховуючи часові зміни в силі анізотропії вертикального руху адатомів між шарами (10), уводячи дифузійну довжину $L_D \equiv \sqrt{D_{\leftrightarrow} / k_d^0}$, рівнянню еволюції концентрації адсорбату на певному шарі багатошарової системи «плазма–конденсат» надаємо вигляду:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} = & f(x) + A g(x) \sin(\omega t) + \sigma^2 g(x) \frac{dg(x)}{dx} - L_D^2 \nabla J - \frac{\Sigma}{2} \nabla \cdot \left(\nabla \frac{dD_{ef}}{dx} \right) + \\ & + g(x) \zeta(t) + \nabla \sqrt{D_{ef}(x)} \tilde{\zeta}(r, t), \end{aligned} \quad (12)$$

де $\langle \tilde{\zeta}(r, t) \rangle = 0$ та $\langle \tilde{\zeta}(r, t) \tilde{\zeta}(r', t') \rangle = 2 \Sigma \delta(r - r') \delta(t - t')$.

Одержаний модель еволюції концентрації адсорбату на проміжному шарі багатошарової системи має одне фізичне обмеження, пов'язане з граничним значенням концентрації адсорбату на попе-

редньому $(n-1)$ шарі, $x_{n-1} = 1$, що відповідає підкладинці. У такому разі граничне значення концентрації адсорбату на поточному (першому) шарі, $x_{\max} = (1 - 1/2\beta)^2$ дозволяє визначити мінімальне значення сили анізотропії u або максимальне значення параметра β із співвідношення $f(x_{\max}) = 0$.

На рисунку 2 наведено залежності мінімального значення сили анізотропії $u_{\min}$ від параметра β . Тут залежність $u_{\min}(\beta)$ обмежує область I параметрів системи, коли концентрація адсорбату на поточному шарі не перевищує значення $x_{\max}$. З рисунку 2 видно, що навіть нескінченно мале значення β , що визначає різницю в концентрації адсорбату на сусідніх шарах, вимагає ненульового значення сили анізотропії $u_{\min}$ для забезпечення виконання умови $x_{n-1} \leq 1$. При $\beta \rightarrow 0$ концентрація адсорбату на будь-якому шарі залишається постійною, визначеною коефіцієнтом адсорбції α та енергією взаємодії ε . У цьому випадку рівняння (12) описує еволюцію концентрації адсорбату в одношаровому моделі без урахування переходів адатомів між шарами (пошарове зростання товщини плівки). Звідси випливає, що збільшення коефіцієнта адсорбції α або енергії взаємодії ε приводить до зменшення області I, коли реалізується багатошаровий ріст. На вставці на рис. 2 наведено залежності $u_{\min}(\alpha)$ при фіксованому $\beta = 0,1$. Видно, що у випадку малого тиску ($\alpha \rightarrow 0$) багатошарове зростання плівки з пірамідальними структурами можливе лише при ненульовій силі анізотропії u (перенесення адатомів між сусідніми шарами, спричинене електричним полем).

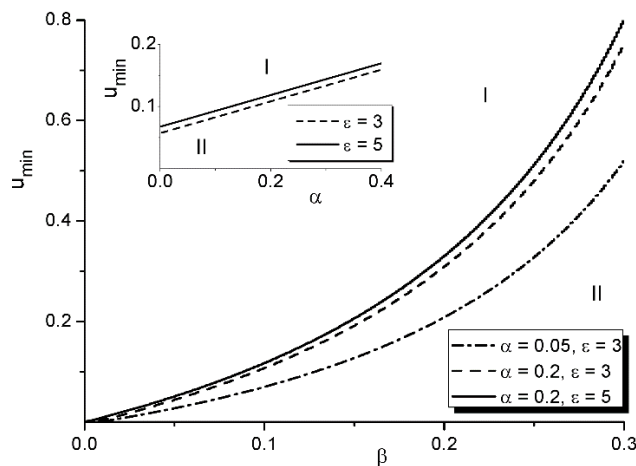


Рис. 2. Залежності мінімального значення сили анізотропії $u_{\min}$ від ширини тераси багатошарових структур адсорбату β : область I визначає значення параметрів системи, коли концентрація адсорбату на даному рівні не перевищує значення $x_{\max}$. На вставці наведено залежності $u_{\min}(\alpha)$ при $\beta = 0,1$.²

У наступному розділі буде окремо досліджено однорідну систему при $\nabla x = 0$ з метою встановлення умов реалізації переходів плазма–конденсат першого роду у детерміністичній і стохастичній системах, та встановлення впливу періодичних осциляцій та флюктуацій сили анізотропії у переходах адатомів між шарами на час переходу системи від розрідженого стану, що відповідає малому значенню концентрації адсорбату, до щільного стану з високою концентрацією адсорбату, коли досягається критичне пересичення, достатнє для формування поверхневих структур.

3. СТАЦІОНАРНІ СТАНИ ТА ПЕРЕХОДИ ПЕРШОГО РОДУ

Основною метою даного розділу є дослідження залежності стаціонарної концентрації адсорбату на виділеному шарі багат шарової системи від основних керуючих параметрів системи та встановлення умов реалізації переходів першого роду в системі «плазма–конденсат», еволюція якої задається рівнянням (12). Для цього розглянемо випадок однорідної системи, поклавши $\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$.

3.1. Бістабільність детермінованої системи

Спочатку сконцентруємо нашу увагу на детерміністичних моделях з $\sigma^2 = 0$ та $\Sigma = 0$, без наявності осциляцій сили анізотропії u , покладаючи $A = 0$ та $\omega = 0$. Стаціонарні стани однорідної системи одержуються з умови $\partial_t x = 0$. Отже, залежність стаціонарної концентрації адсорбату від керуючих параметрів системи, що зводяться до коефіцієнта адсорбції α , енергії взаємодії адсорбату ε та сили анізотропії вертикального переходу адатомів між шарами u , викликаной дією підведеного до підкладинки електричного поля, визначається з розв'язків рівняння $f(x) = 0$. У подальших розрахунках зафіксуємо $\beta = 0,1$. Спершу прослідкуємо зміну стаціонарної концентрації адсорбату x_{st} від коефіцієнта адсорбції α при різних значеннях сили анізотропії вертикального переходу адатомів між шарами u та енергії взаємодії адсорбату ε . Відповідну залежність $x_{st}(\alpha)$ подано на рис. 3. З рисунка видно, що при малому значенні сили анізотропії u в системі зі збільшенням коефіцієнта адсорбції α реалізується перехід першого роду (див. суцільну криву на рис. 3 при $u = 0,5$). Тобто є певна область значень коефіцієнта адсорбції, коли можливим є три значення стаціонарної концентрації. Так, зі збільшенням коефіцієнта адсорбції від нуля при досягненні певного критичного значення $\alpha = \alpha_1$ стаціонарна концентрація адсорбату стрибком приймає підвищене значення. Навпаки, при зменшенні коефіцієнта адсорбції при досягненні критичного значення $\alpha = \alpha_2$ стаціонарна концентрація адсорбату стрибком набуває заниженого значення. Стрілками

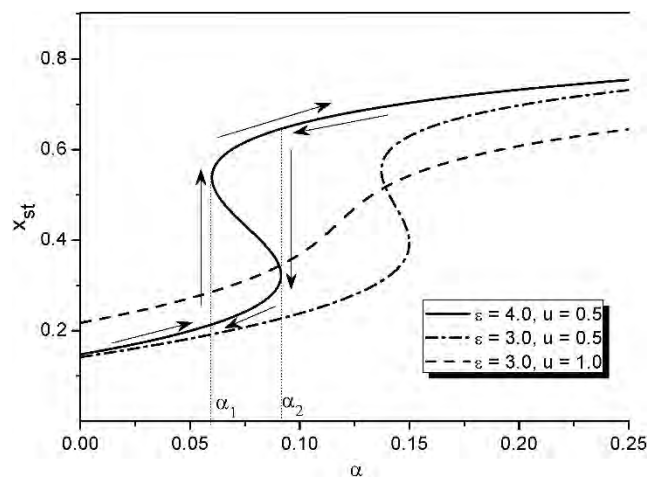


Рис. 3. Залежність стаціонарної концентрації адсорбату x_{st} від коефіцієнта адсорбції α при різних значеннях сили анізотропії вертикального переходу адатомів між шарами u та енергії взаємодії адсорбату ε при $\beta = 0,1$.³

наведено відповідні переходи. Зменшення значення енергії взаємодії адсорбату ε вимагає більших значень коефіцієнта адсорбції α , коли досліджувана система є бістабільною; ширина інтервалу (α_1, α_2) існування трьох стаціонарних станів звужується (пор. суцільну та штрих-пунктирну криві на рис. 3). Збільшення інтенсивності анізотропії u при інших фіксованих параметрах системи приводить до виродження інтервалу (α_1, α_2) , коли реалізуються переходи першого роду (пор. суцільну та штрихову криві на рис. 3). Таким чином, при великих значеннях u в системі завжди існує лише один розв'язок $x_{st}(\alpha)$. Слід зауважити, що значення стаціонарної концентрації адсорбату тут обмежене максимальним значенням $x_{\max}(\beta)$ (див. рис. 2).

Далі розглянемо залежність стаціонарного значення концентрації адсорбату x_{st} на досліджуваному шарі багатошарової системи від сили анізотропії вертикальної дифузії адатомів u при зміні коефіцієнта адсорбції α та фіксованих інших параметрах системи. Результати відповідних розрахунків подано на рис. 4. Тут, при малих значеннях коефіцієнта адсорбції α (див. панель $\alpha = 0,04$ на рис. 4) та малих значеннях сили анізотропії вертикальної дифузії $u_{\min} < u < u_1$ в системі реалізується три стаціонарні стани. При цьому один стан характеризується малим значенням концентрації (розбавлений стан або фаза плазми), а два інші стани характеризуються великим значенням концентрації: проміжний стан є не стійким, тоді як стан з найбільшим значенням концентрації (щільна фаза) є стійким. При $u = u_1$ відбувається перехід першого роду і при $u > u_1$ реалізується лише одне стаціонарне значення, незалежно від u . При збільшенні коефіцієнта

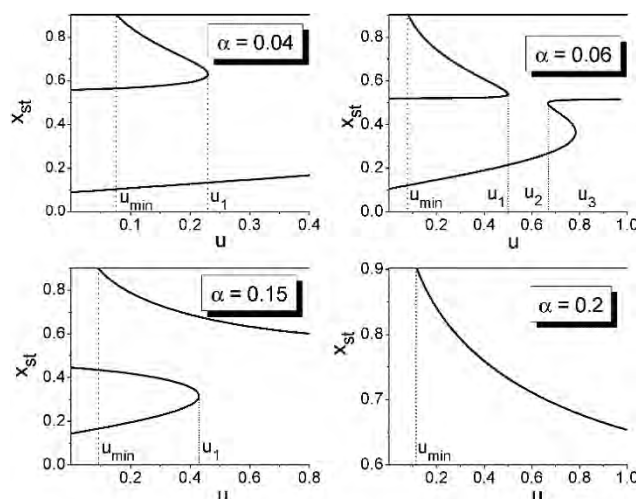


Рис. 4. Залежність стаціонарної концентрації адсорбату x_{st} від сили анізотропії вертикального переходу адатомів між шарами u при різних значеннях коефіцієнта адсорбції α при фіксованих $\varepsilon = 4,0$ та $\beta = 0,1$.⁴

адсорбції маємо більш складну залежність стаціонарної концентрації від сили анізотропії вертикальної дифузії адатомів u (див. панель $\alpha = 0,06$ на рис. 4). Тут три стаціонарні стани реалізуються як при малих $u < u_1$, так і при підвищених значеннях сили анізотропії $u_1 < u < u_3$. При цьому, збільшення α приводить до збільшення u_1 . Таким чином, маємо три точки фазового переходу: u_1 , u_2 та u_3 . Подальше збільшення коефіцієнта адсорбції α приводить до трансформації залежності $x_{st}(u)$, коли один стан характеризується великим значенням концентрації адсорбату (щільна фаза), а два інших відповідають малій концентрації адсорбату (див. панель $\alpha = 0,15$ на рис. 4). Нарешті, при досить великих значеннях коефіцієнта адсорбції α маємо однозначну залежність $x_{st}(u)$ (див. панель $\alpha = 0,2$ на рис. 4) з $x_{st}(u) > 0,5$ (щільна фаза). Як і у випадку залежності $x_{st}(\alpha)$ тут стаціонарне значення концентрації адсорбату обмежене значенням $x_{\max}(\beta)$, тоді як мінімальне значення сили анізотропії, коли формуватимуться багатошарові структури з фіксованою шириною тераси, визначену через β , дається величиною $u_{\min}(\alpha)$ (див. рис. 2).

Одержані залежності стаціонарної концентрації від коефіцієнта адсорбції $x_{st}(\alpha)$ та сили анізотропії вертикальної дифузії $x_{st}(u)$ дають можливість встановити вигляд фазової діаграми, що обмежує область існування трьох стаціонарних станів (область бістабільності). Для розрахунку відповідної фазової діаграми $\alpha(u)$ для кожного значення сили анізотропії вертикальної дифузії u визначалися критичні значення параметра адсорбції α_1 та α_2 із відповідної залежності $x_{st}(\alpha)$ при фіксованих значеннях енергії взаємодії адсорбату ε . Від-

повідні результати подано на рис. 5. Звідси випливає, що вся площина (α, u) розділена на шість різних областей чотирма кривими. Тут суцільні криві (бінодалі) визначають параметри системи $(\alpha_1(u))$ та $\alpha_2(u)$, коли досліджувана система є бістабільною, що реалізується між ними. Штрих-пунктирна крива відповідає залежності $u_{\min}(\alpha)$ (див. рис. 2). Вона обмежує область бістабільності зліва значеннями параметрів системи, коли виконується співвідношення $x_{st} \leq x_{\max}$. Всередині області I співвідношення $x_{st} \leq x_{\max}$ не виконується і фізично реалізованого стаціонарного значення концентрації адсорбату не існує. В областях III та IV фазової діаграми $\alpha(u)$ система є монотабільною, з одним стаціонарним станом не залежно від значень параметрів системи; в областях II, V та VI реалізується більше ніж один стаціонарний стан.

Варто відзначити, що область бістабільності системи, обмежена суцільними кривими (знизу та зверху) та штрих-пунктирною кривою (зліва), обмежена справа значенням u_3 . Більш того, детальний аналіз нижньої бінодалі дозволяє визначити характерні значення коефіцієнта адсорбції: $\alpha_{c1} = \alpha(u_1) = \alpha(u_3)$ та $\alpha_{c2} = \alpha(u_2)$, де значення u_2 може бути визначене з рівняння $\partial_u \alpha = 0$. При фіксованому α , взятому з інтервалу $\alpha_{c1} < \alpha < \alpha_{c2}$, збільшення сили анізотропії u приводить до реверсивної картини фазових переходів першого роду (див. залежність $x_{st}(u)$ при $\alpha = 0,06$ на рис. 4).

На вставці на рис. 5 наведено характер зміни області бістабільності шляхом варіювання енергії взаємодії адсорбату ε та ширини тераси багаточарових структур β . Тут суцільні криві відповідають

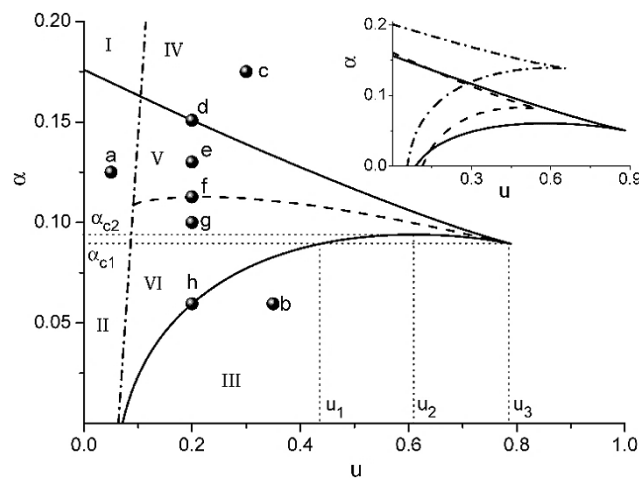


Рис. 5. Фазова діаграма $\alpha(u)$ існування області бістабільності при $\varepsilon = 3,5$ та $\beta = 0,1$. На вставці наведено діаграму $\alpha(u)$ при: $\varepsilon = 4,0$ та $\beta = 0,1$ (суцільні криві); $\varepsilon = 3,0$ та $\beta = 0,1$ (штрих-пунктирні криві); $\varepsilon = 3,0$ та $\beta = 0,15$ (штрихові криві).⁵

$\varepsilon = 4,0$, $\beta = 0,1$; штрих-пунктирні криві одержано при $\varepsilon = 3,0$, $\beta = 0,1$; штрихові криві відповідають значенням $\varepsilon = 3,0$, $\beta = 0,15$. З одержаних даних випливає, що зі збільшенням β область бістабільності звужується як по значеннях коефіцієнта адсорбції α , так і по значеннях сили анізотропії u (пор. штрих-пунктирні та штрихові криві на вставці на рис. 5). Збільшення сили взаємодії приводить до розширення області бістабільності по значеннях сили анізотропії та до звуження по коефіцієнту адсорбції та появи інтервалу $(\alpha_{c1}, \alpha_{c2})$ реалізації реверсивних фазових переходів першого роду.

Для детального аналізу станів системи проаналізуємо характер зміни ефективного потенціалу $V(x) = -\int f(x)dx$ в кожній області фазової діаграми $\alpha(u)$ з рис. 5, а також при значеннях α та u , що відповідають бінодалям (суцільні криві на рис. 5). При цьому, положення екстремумів потенціалу $V(x)$ відповідають стаціонарним станам: мінімуми $V(x)$ відповідають стійким станам, максимуми — нестійким. Розраховані потенціали в точках $a-h$ з рис. 5 наведено на рис. 6. Так, в області II система характеризується одним стійким і одним нестійким станами (один мінімум і один максимум залежності $V(x)$ в точці a на рис. 6, a). Області III і IV відповідають параметрам системи, коли система характеризується єдиним стаціонарним станом з низькою та високою густиною адсорбату, відповідно (див. панелі b та c на рис. 6 для точок b та c на рис. 5). Фіксуючи силу анізотропії $u < u_3$ зі зменшенням коефіцієнта адсорбції α , ми переходимо з області IV одного стану високої щільності (точка c) до області бістабі-

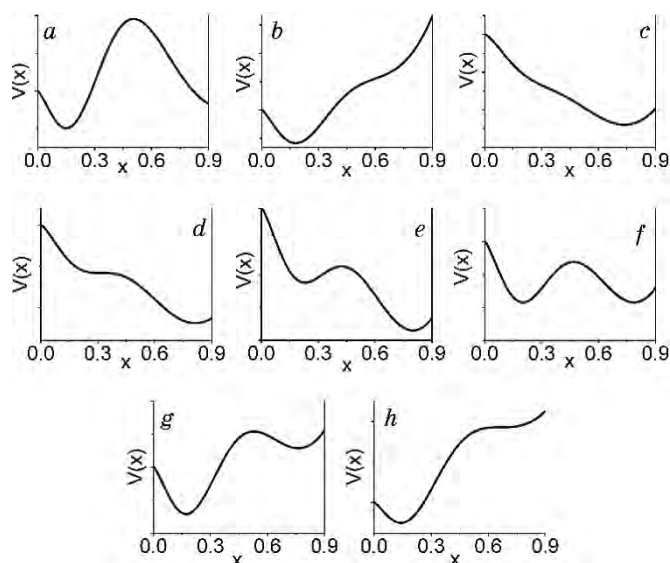


Рис. 6. Ефективний потенціал $V(x)$ при $\varepsilon = 3,5$, $\beta = 0,1$ і різних значеннях α та u .⁶

льності V (точка e) через бінодаль (точка d). У цьому випадку з'являється додатковий мінімум потенціалу $V(x)$ і система перебуває у стані високої щільності (мінімум при великих x глибше). Два мінімуми потенціалу $V(x)$ стають еквівалентними при значеннях параметрів системи, що відповідають спинодалі (штрихова крива на рис. 5), що представлено на панелі f на рис. 6). Подальше зниження коефіцієнта адсорбції приводить до переходу бістабільної системи в стан низької щільності (див. панель g на рис. 6). Перехід від області бістабільності VI до області існування єдиного стаціонарного значення III відбувається через перетин бінодалі (точка h), коли вироджується мінімум потенціалу при великих x .

3.2. Індуковані зовнішнім шумом переходи першого роду

Відомо, що внутрішні флюктуації, які відповідають флюктуаційно-дисипативній теоремі, або зовнішні флюктуації можуть індукувати фазові переходи в складних системах (див., наприклад, [63, 64, 71]). У цьому розділі ми встановимо вплив уведених зовнішніх флюктуацій напруженості електричного поля з інтенсивністю σ^2 на стійкість однорідного стану x_{st} , який визначається з рівняння

$$f(x) + \sigma^2 g(x) d_x g(x) = 0. \quad (13)$$

Біфуркаційну діаграму $x_{st}(\sigma^2)$ при $\varepsilon = 3,5$, $u = 1,0$ та $\alpha = 0,1$ наведено на вставці на рис. 7. З одержаної залежності випливає, що при збільшенні інтенсивності флюктуацій σ^2 відбувається перехід пер-

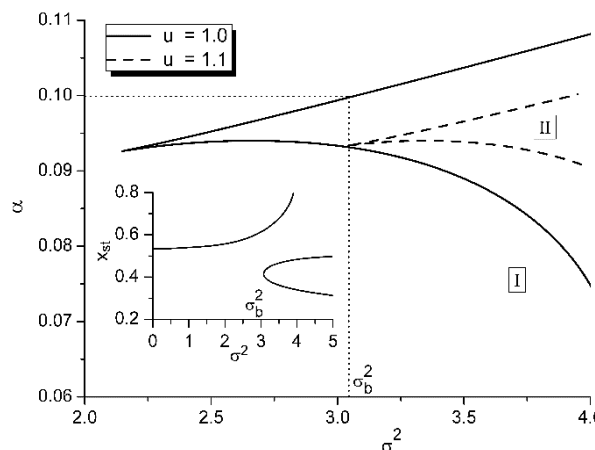


Рис. 7. Фазова діаграма однорідної системи при $\varepsilon = 3,5$ та різних значеннях сили анізотропії u . На вставці наведено біфуркаційну діаграму $x_{st}(\sigma^2)$ при $u = 1,0$ і $\alpha = 0,1$.⁷

шого роду при $\sigma^2 = \sigma_b^2$. Варіюючи коефіцієнт адсорбції α , можна встановити критичне значення інтенсивності шуму, що відповідає умові реалізації такої біфуркації. Відповідна фазова діаграма $\alpha(\sigma^2)$ показана в якості основного графіка на рис. 7 для різних значень сили анізотропії u . Тут в області I система характеризується єдиним стаціонарним станом x_{st} ; в області II (всередині відповідної обмеженої області) система є бістабільною. Видно, що збільшення сили анізотропії u вимагає підвищених значень інтенсивності її флюктуацій σ^2 для реалізації переходу першого роду. Отже, конкуренція детермінованої та стохастичної частин зовнішнього потоку, індукованого електричним полем поблизу підкладинки, керує фазовими переходами першого роду в даній системі.

3.3. Переходи від стану з низькою концентрацією до стану з високою концентрацією у стохастичній бістабільній системі

У цьому розділі нами буде досліджено переходи від стану з низькою густиною адсорбату до стану з високою концентрацією адсорбату в бістабільних системах «плазма–конденсат» з урахуванням анізотропії у переходах адатомів між сусідніми шарами, викликаній дією підведеного до підкладинки електричного поля. В рамках узагальненого одношарового моделю буде досліджено ефекти пов'язані з періодичними коливаннями та флюктуаціями напруженості електричного поля. Основною метою розділу є встановлення особливостей зовнішнього впливу на середній час переходу від стану з низькою густиною адсорбату до стану з високою концентрацією адсорбату у моделі, що описується потенціалом $V(x) = -\int f(x)dx$.

Фазову діаграму, що ілюструє вплив напруженості електричного поля на стани системи, наведено на рис. 8. Тут всередині області II система є бістабільною. З рисунка видно, що збільшення напруженості електричного поля звужує область бістабільності по коефіцієнта адсорбції α та потребує більших значень енергії взаємодії адсорбату ε для її реалізації. Потенціал $V(x)$, показаний на вставці відповідає спинодалі та одержано при $\alpha = 0,064$, $\varepsilon = 4,0$ та $u = 0,7$ (чорна точка всередині клину на рис. 8). З аналізу однорідного рівняння (12) випливає, що при $x = x_0$, коли $\gamma(x_0) = 0$ вплив електричного поля біля підкладинки на концентрацію адсорбату зникає, і рівноважна система описується лише адсорбцією, десорбцією та ізотропною вертикальною дифузією. При цьому x_0 не є поглинальною точкою (границею), оскільки $f(x_0) \neq 0$.

Зазвичай комбінований ефект впливу періодичної та стохастичної сили у бістабільних потенціалах приводить до стохастичного резонансу. Згідно з цим ефектом слабка періодична сила рухає ефективну «Броуніву частинку», що знаходиться в одному мінімумі потенціалу, до максимуму потенціалу, і у випадку, коли періодична сила

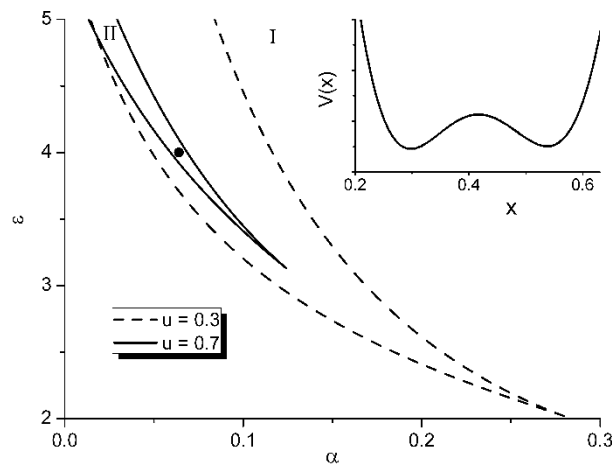


Рис. 8. Фазова діаграма системи «плазма-конденсат», що описується рівнянням $\partial_t x = f(x)$: I — область моностабільності; II — область бістабільності.⁸

синхронізується зі стохастичною, остання перекидає «Броуніву частинку» через потенціальний бар'єр та відбувається перехід між двома стаціонарними станами. Основною задачею в цьому дослідженні буде описати переходи системи «плазма-конденсат» зі стану з малою густиною адсорбату до стану з високою густиною адсорбату. Для цього будемо розраховувати середній час, необхідний для такого переходу в залежності від параметрів періодичного та стохастичного навантаження. Для цього будемо проводити числове моделювання однорідної системи для 10^4 точок з використанням методів розрахунків на графічних картах, розв'язуючи рівняння Лянжевена (12) з ∇x з часом інтегрування $\Delta t = 10^{-3}$. Такі розрахунки дають суттєве прискорення (порядку 500 разів) в одержанні результатів, порівняно із відповідними розрахунками на процесорі для даної конкретної задачі.

На рисунку 9 наведено еволюцію концентрації адсорбату (одна реалізація представлена сірим кольором) і середньої концентрації адсорбату, усередненої за 10^4 реалізаціями (чорна крива). В усіх симуляціях у якості початкових умов для концентрації адсорбату було обрано мінімум потенціалу $V(x)$, який відповідає стаціонарному стану з низькою густиною. З одержаних результатів випливає, що протягом еволюції системи комбінований ефект впливу періодичної та стохастичної сил приводить переходу системи в стаціонарний стан з високою концентрацією адсорбату. Цей перехід відбувається в середньому за час t_p , коли дисперсія $\langle (dx)^2 \rangle$ для ансамблю траєкторій спадає до нуля після максимального значення (див. вставку на рис. 9).

Далі будемо досліджувати вплив періодичного навантаження

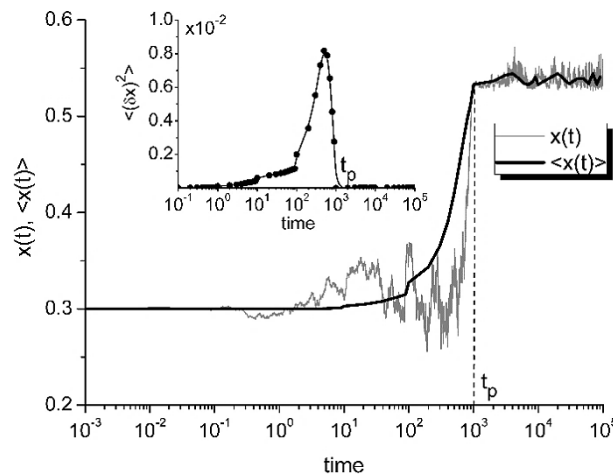


Рис. 9. Еволюція концентрації адсорбату (одна реалізація представлена сірим кольором) та середньої концентрації, усередненої за 10^4 реалізаціями (чорна крива). На вставці наведено часову залежність дисперсії. Результати одержано при $A = 0,06$, $\omega = 10^{-3}$ та $\sigma^2 = 0,05$.⁹

(амплітуди періодичних коливань A та їх частоти ω) та флюктуацій інтенсивності σ^2 на середній час (mpt) переходу зі стану з низькою густиною адсорбату (розріджена фаза), що відповідає мінімуму потенціалу $V(x)$ з малим значенням x до стану з високою густиною адсорбату (щільна фаза), що відповідає мінімуму $V(x)$ з великим значенням x , який визначається у наступний спосіб: $mpt = N^{-1} \sum_{i=1}^N t_p$ з $N = 10^4$ реалізацій. Спершу ми сконцентруємо нашу увагу на дослідженні впливу періодичного навантаження у границі малих флюктуацій з $\sigma^2 = 10^{-5}$. Залежності середнього часу переходу mpt з розрідженої до щільної фази від амплітуди періодичної сили A та різних значеннях частоти коливань ω наведено на рис. 10, *а*. Залежності mpt від частоти ω при різних значеннях амплітуди A представлені на рис. 10, *б*.

З рисунку 10, *а* випливає, що при малих значеннях амплітуди періодичної сили A перехід з розрідженої до щільної фази стає неможливим у зв'язку з тим, що $\log(mpt) \rightarrow \infty$, незалежно від частоти ω . Зі збільшенням амплітуди A значення часу переходу mpt різко зменшується та набуває незмінних значень при великих значеннях A . Збільшення частоти періодичної сили ω потребує підвищених значень амплітуди A для переходу до щільної фази, з одного боку, та приводить до зменшення часу переходу при великих значеннях амплітуди A , з іншого боку. Залежність $mpt(\omega)$, представлена на рис. 10, *б* має більш складну структуру. Тут спостерігається певний ви-

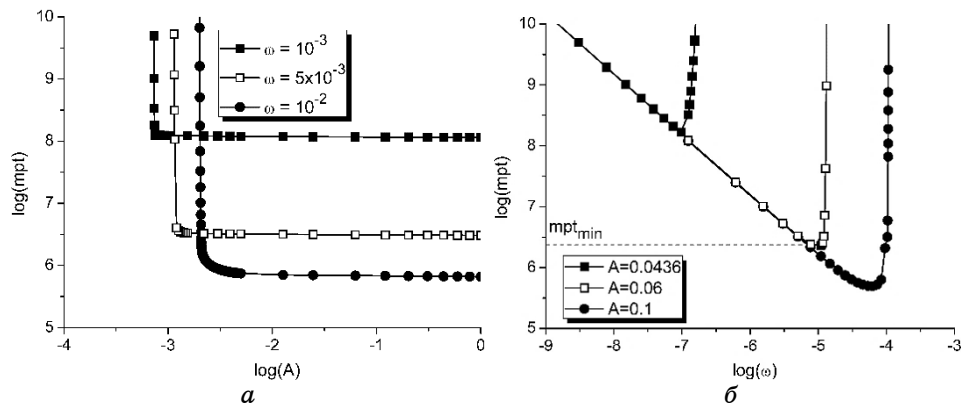


Рис. 10. Залежності середнього часу переходу mpt з розрідженої до щільної фази при $\sigma^2 = 10^{-5}$ від а) амплітуди періодичної сили A та різних значень частоти коливань ω ; б) частоти ω за різних значень амплітуди A .¹⁰

падок синхронізації: при фіксованому значенні амплітуди періодичної сили A збільшення частоти осциляцій приводить до зменшення часу переходу до щільної фази, поки не досягається мінімальне значення $mpt_{\min}$; з подальшим ростом частоти ω середній час mpt збільшується. Крім того, це мінімальне значення часу переходу до щільної фази $mpt_{\min}$ зменшується з ростом амплітуди періодичної сили A .

Таким чином, час, необхідний для переходу системи з розбавленої до щільної фази mpt , оптимізується з частотою періодичної сили у неадіабатичному режимі.

Далі, проаналізуємо зміну в значенні часу переходу mpt при зміні інтенсивності флюктуацій σ^2 та різних значень амплітуди A та частоти ω періодичної сили. Відповідні залежності $mpt(\sigma^2)$ при $A = 0,06$ та різних значеннях частоти ω наведено на рис. 11, а. З рисунка видно, що при малих значеннях частоти періодичної сили ω збільшення інтенсивності флюктуацій дещо зменшує час переходу (див. криву з заповненими квадратами при $\omega = 0,001$ на рис. 11, а). Коли σ^2 стає достатньо великим, $\sigma^2 > \sigma_{\max}^2$, то стохастична сила починає відігравати домінуючу роль в динаміці системи і подальше збільшення інтенсивності шуму приводить до суттєвого зменшення часу переходу з розбавленої до щільної фази. Збільшення частоти періодичної сили при малих σ^2 діє у спосіб, наведений на рис. 10, б: mpt зменшується, досягає мінімального значення $mpt_{\min}$ і потім збільшується. При $\sigma^2 < \sigma_{\max}^2$ значення $mpt_{\min}$ слабо збільшується з σ^2 . При великих значеннях частоти періодичної сили перехід від розбавленої до щільної фази відбувається при підвищених значеннях інтенсивності флюктуацій. У вузькому інтервалі значень частоти залежність середнього часу переходу системи з розбавленого до щільного стану від інтенсивності флюктуацій напруженості елект-

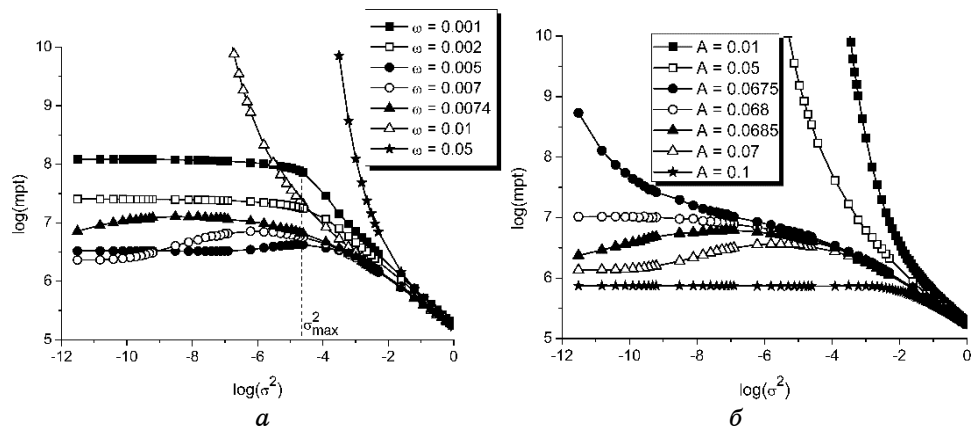


Рис. 11. Залежності середнього часу переходу з розбавленої до щільної фази від інтенсивності флюктуацій σ^2 при: а) $A = 0,06$ та різних значеннях частоти ω періодичної сили; б) $\omega = 0,01$ та різних значеннях амплітуди A періодичної сили.¹¹

ричного поля проявляє немонотонну поведінку (див. криві з заповненими та пустими кружками при $\omega = 0,005$ та $0,007$, та криву з заповненими трикутниками при $\omega = 0,0074$). Тут зі збільшенням інтенсивності шуму час переходу до щільної фази збільшується, досягає максимального значення, та потім зменшується.

Таким чином, при малих значеннях інтенсивності шуму її збільшення приводить до затримки в динаміці переходів з розбавленої до щільної фази. Іншими словами, при таких умовах комбінованого зовнішнього навантаження реалізується асинхронізація періодичної та стохастичної сили: поки періодична сила рухає «Броунівську частинку» до максимуму бістабільного потенціалу флюктуації повертають цю частину назад в мінімум потенціалу, що відповідає розбавленій фазі. З подальшим збільшенням інтенсивності флюктуацій σ^2 шум починає відігравати визначальну роль в динаміці системи та переводить систему до щільної фази через потенціальний бар'єр.

На рисунку 11, б представлено залежності середнього часу переходу від інтенсивності флюктуацій при фіксованому значенні частоти періодичної сили $\omega = 0,01$ та різних значеннях амплітуди періодичної сили A . З рисунка видно, що зі збільшенням амплітуди A перехід з розбавленої до щільної фази відбувається швидше. Збільшення інтенсивності флюктуацій приводить до: а) зменшення часу переходу від розбавленої до щільної фази при малих значеннях амплітуди періодичної сили; б) затримки у динаміці переходу при підвищених значеннях амплітуди періодичної сили A ; в) при підвищених значеннях A флюктуації визначають динаміку системи при великих значеннях їхньої інтенсивності.

4. УМОВИ ФОРМУВАННЯ СТІЙКИХ ВІДОКРЕМЛЕНИХ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР

Метою даного розділу є встановлення умов формування відокремлених структур адсорбату на виділеному шарі багатшарової системи при конденсації в системі «плазма–конденсат». Для цього нами буде проведено лінійний аналіз на стійкість однорідного стаціонарного стану x_{st} до неоднорідних збурень з метою визначення області значень основних параметрів системи, коли просторові збурення приведуть до нестійкості однорідного стану. Будемо розглядати випадок відсутності періодичних змін в напруженості підведеного до підкладинки електричного поля, поклавши $A = 0$ та $\omega = 0$.

4.1. Дисперсійне співвідношення

В рамках стандартної процедури лінійного аналізу системи на стійкість розглянемо відхилення концентрації адсорбату від стаціонарного однорідного значення: $\delta x = x - x_{st}$, де x_{st} визначається з рівняння (13). Розглядаючи відхилення δx як малий параметер, проведемо лінеаризацію рівняння (12) шляхом розвинення в ряд реакційної складової $R(x) = f(x) + \sigma^2 g(x) d_x g(x)$ в околі стаціонарного рівноважного стану x_{st} :

$$R(x) \approx R(x_{st}) + \left(\frac{dR(x)}{dx} \right) \Big|_{x=x_{st}} \delta x. \quad (14)$$

В рамках стандартного аналізу на стійкість відхилення концентрації адсорбату x від стаціонарного значення x_{st} приймемо у вигляді

$$\delta x = x - x_{st} \propto \exp(\lambda(k)t + ikr), \quad (15)$$

де k — хвильове число, а $\lambda(k)$ — показник стійкості однорідних стаціонарних станів до неоднорідних збурень. Тоді похідні від зміщення $\delta x(t, r)$ за часом і простором визначаються наступним чином:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta x(t, r) = \lambda(k) \delta x, \quad \frac{\partial}{\partial r} \delta x(t, r) = ik \delta x. \quad (16)$$

Таким чином, використовуючи зв'язки (16) і рівняння (14), рівняння еволюції (12) для відхилення δx від стаціонарного однорідного стану набуває наступного вигляду:

$$\lambda(k) \delta x = R(x_{st}) + \left. \frac{dR(x)}{dx} \right|_{x=x_{st}} \delta x - D_{\perp} \kappa^2 \left[1 - \varepsilon \gamma(x_{st}) \{ 1 + (1 - \rho_0^2 \kappa^2)^2 \} - \frac{\Sigma}{2} \varepsilon \left. \frac{d^2 \gamma(x)}{dx^2} \right|_{x=x_{st}} \right] \delta x, \quad (17)$$

де $\kappa = kL_D$ — безрозмірне хвильове число. Враховуючи те, що стаціонарне однорідне значення концентрації адсорбату x_{st} визначається з умови $R(x) = 0$, в результаті маємо $R(x_{st}) = 0$. Беручи до уваги $\delta x \neq 0$, скорочуємо зліва і справа на δx і приходимо до рівняння на показник стійкості однорідного стаціонарного стану до неоднорідних збурень $\lambda(\kappa)$ (дисперсійне співвідношення) у вигляді:

$$\lambda(\kappa) = \lambda(0) - D_{\perp} \kappa^2 \left[1 - \varepsilon \gamma(x_{st}) \{1 + (1 - \rho_0^2 \kappa^2)^2\} - \frac{\Sigma}{2} \varepsilon \frac{d^2 \gamma(x)}{dx^2} \right]_{x=x_{st}}, \quad (18)$$

$$\text{де } \lambda(0) = \frac{dR(x)}{dx} \Big|_{x=x_{st}}, \quad \gamma(x_{st}) = \mu(x_{st}) (\sqrt{x_{st}} + 1 / 2\beta)^2.$$

Згідно зі стандартною теорією, маємо, що у випадку $\lambda(\kappa) < 0$ всі відхилення від однорідного стану з часом експоненційно зменшуються, і адсорбат однорідно заповнює досліджуваний шар. У випадку, коли $\lambda(\kappa) > 0$ при $\kappa \in (0, \kappa_c)$ та $\lambda(\kappa) < 0$ при $\kappa \in (\kappa_c, \infty)$ буде реалізовуватися сценарій фазового розшарування. Натомість, коли $\lambda(\kappa) > 0$ при $\kappa \in (\kappa_1, \kappa_2)$, в стаціонарному режимі в системі будуть існувати просторові структури адсорбату, що характеризуватимуться періодом (середньою відстанню розташування) $\kappa = \kappa_0$: $\kappa_1 < \kappa_0 < \kappa_2$, яке визначатиме максимальне значення показника стійкості та визначається з рівняння: $d_{\kappa} \lambda(\kappa) = 0$. Оскільки величина $\rho_0 \ll 1$ ($\rho_0 = r_0 / L_D$, де радіус взаємодії атома $r_0 \approx 10^{-9}$ м, а дифузійна довжина для більшості металів і напівпровідників $L_D \approx 10^{-6}$ м, $\rho_0 \approx 10^{-3}$), то, поклавши $\rho_0^4 \kappa^4 \approx 0$, рівняння (18) можна записати у спрощеному вигляді:

$$\lambda(\kappa) = \lambda(0) - D_{\perp} \kappa^2 \left[1 - 2\varepsilon \gamma(x_{st}) (1 - \rho_0^2 \kappa^2) - \frac{\Sigma}{2} \varepsilon \frac{d^2 \gamma(x)}{dx^2} \right]_{x=x_{st}}. \quad (19)$$

З рівняння на показник стійкості (19) випливає, що флуктуації поверхневого потоку адсорбату сприятимуть стабілізації системи внаслідок $d_{xx}^2 \gamma(x) \Big|_{x=x_{st}} < 0$. Складова з κ^4 також стабілізує систему за рахунок $\gamma(x_{st}) > 0$. З іншого боку, перший член в правій частині в рівнянні (19) має бути негативним для виконання умови $\kappa_1 > 0$. З аналізу рівняння (19) випливає, що в границі великих κ показник стійкості $\lambda(\kappa)$ буде від'ємним. Таким чином, необхідними та достатніми умовами для формування відокремлених структур адсорбату в досліджуваному моделі «плазма-конденсат» є: 1) стійкість однорідного стаціонарного стану x_{st} , що визначається значенням $\lambda(0)$ та досягається умовою $\lambda(0) < 0$; 2) існування просторової нестійкості $\lambda(\kappa) > 0$ в певному обмеженому інтервалі хвильових чисел $\kappa > 0$. Отже, варіюючи параметри системи та розраховуючи залежність по-

казника стійкості від хвильового числа (19) можна знайти умови виникнення просторових нестійкостей. Такий підхід дозволяє одержати фазову діаграму, що ілюструватиме область параметрів системи, коли можливим буде формування відокремлених структур адсорбату на досліджуваному шарі багаточислової системи «плазма–конденсат».

4.2. Умови контролювання процесами структурування поверхні в детерміністичній системі

Для дослідження детерміністичного моделю будемо вважати, що інтенсивність флюктуацій напруженості електричного поля σ^2 є малою величиною. У такому разі вплив зовнішнього електричного поля будемо описати середнім значенням, поклавши у подальшому розгляді у рівнянні (12) $\sigma^2 = 0$. Буде розглянуто чисто детерміністичну систему, враховуючи флюктуації потоку адсорбату малими, поклавши $\Sigma = 0$. Результати щодо області реалізації відокремлених структур адсорбату подано на рис. 12 у площині сила анізотропії вертикальної дифузії — коефіцієнт адсорбції (u, α). При значеннях параметрів системи ззовні обмеженої області (область II) з плином часу адсорбат однорідно покриватиме досліджуваний шар, і жодних відокремлених структур адсорбату не виділиться. Типову залежність показника стійкості в області реалізації однорідного розподілу адсорбату (в області II) діаграми рис. 12) подано на рис. 13, а. Видно, що при всіх значеннях хвильового числа k показник стійкості приймає від'ємні значення. При значеннях параметрів в середині обмеженої області (область I) з плином часу на досліджуваному шарі будуть формуватися відокремлені структури адсорбату. Типову залежність показника стійкості в області I діаграми рис. 12 представлено на рис. 13, б. Тут показник стійкості $\lambda(k)$ приймає позитивні значення в обмеженому інтервалі хвильових чисел (k_1, k_2). Це свідчить про те, що в системі будуть формуватися просторові збурення (структури), період розташування яких у r -просторі прийматиме значення від $r_1 \propto 1/k_2$ до $r_2 \propto 1/k_1$. Аналізуючи одержані залежності (u, α) при різних ε перш за все слід зазначити, що у випадку ізотропної вертикальної дифузії (відсутності електричного поля біля підкладинки, що задовольняється умовою $u = 0$) незалежно від коефіцієнта адсорбції α та енергії взаємодії адсорбату ε реалізація відокремлених структур є неможливою. Проаналізуємо детально залежність (u, α) при $\varepsilon = 3,3$ (див. суцільну криву на рис. 12).

Область реалізації просторових структур (область I) є обмеженою так, що мінімальне можливе значення коефіцієнта адсорбції $\alpha_{\min}$ прямує до нуля при прямуванні до нуля сили анізотропії вертикальної дифузії. При цьому також існує верхня межа в значеннях як коефіцієнта адсорбції, що визначається значенням $\alpha_{\max}$ і сили анізот-

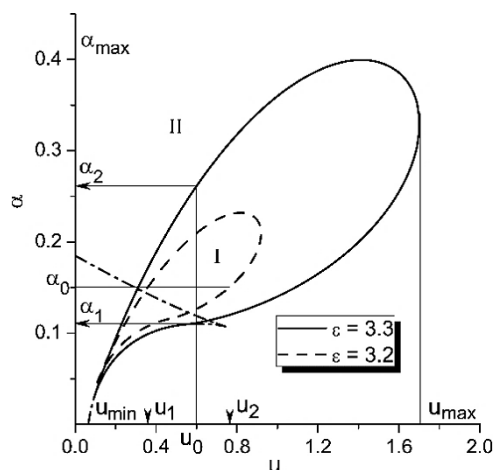


Рис. 12. Діаграма стійкості однорідного стаціонарного стану до неоднорідних збурень: при значеннях параметрів системи з області I будуть формуватися відокремлені структури адсорбату; область II характеризується однорідним розподілом адсорбату на досліджуваному шарі.¹²

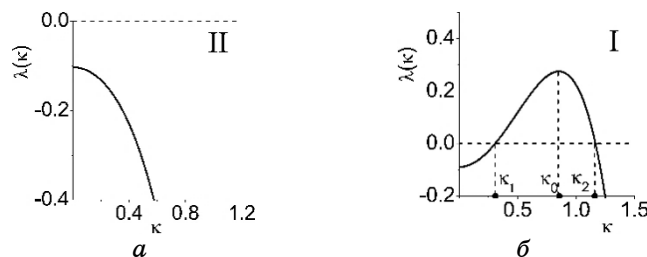


Рис. 13. Залежності показника стійкості від хвильового числа: а) в області II на діаграмі рис. 12; б) в області I на діаграмі рис. 12.¹³

ропії $u_{\max}$. Отже, фіксуючи значення сили анізотропії вертикальної дифузії (напруженість підведеного до підкладинки електричного поля) значенням $u = u_0$ та збільшуючи коефіцієнт адсорбції (тиск всередині камери) α маємо наступні структурні перетворення в морфології досліджуваного шару. При низькому тискові плазми (малі α) адсорбат однорідним чином покриває шар з малою концентрацією (область II нижче суцільної кривої). При $\alpha > \alpha_1$ в області I адатоми здатні формувати відокремлені структури. Подальше збільшення коефіцієнта адсорбції приводить до переходу з області I в область II при $\alpha = \alpha_2$ і на поверхні шару реалізується однорідний розподіл адсорбату високої концентрації. Це означає, що інтенсивність процесів адсорбції суттєво переважає процеси десорбції та подавляє анізотропію вертикальної дифузії адатомів.

Таким чином, збільшення коефіцієнта адсорбції приводить до реверсивного характеру упорядкування (структурування) на досліджуваному шарі. При цьому, у випадку $\alpha < \alpha_1$ слабкий тиск в камері не здатен продукувати необхідну концентрацію адсорбату на досліджуваному шарі для кластеризації адатомів з формуванням відокремлених структур. У такому разі адсорбат десорбується з шару або з малою концентрацією рівномірно покриває підкладку. При великих значеннях коефіцієнта адсорбції $\alpha > \alpha_2$ реалізується процес росту поверхні шар за шаром без можливості структурування адсорбату. Аналогічний ефект реверсивності спостерігається і при збільшенні/зменшенні напруженості підведеного до підкладки електричного поля u при сталому значенні коефіцієнта адсорбції $\alpha = \alpha_0$. Тут при малих значеннях сили анізотропії ($u < u_1$) її недостатньо для того, щоб ініціювати процеси формування структур, а при великих $u > u_2$ сильна анізотропія приводить до суттєвого зменшення концентрації адсорбату на даному шарі, а отже неможливим є досягання необхідного пересичення шару адсорбатом, щоб формувалися відокремлені структури. Порівнюючи суцільну та штрихову криві на рис. 12 можна бачити, що зменшення енергії взаємодії адсорбату ϵ приводить до звуження області реалізації стійких просторових структур.

На рисунку 14 наведено зміну критичних значень параметра β , що визначає ширину тераси пірамідальних багат шарових структур при зміні сили анізотропії u . З рисунку випливає, що досліджуваний модель уможливорює проводити опис процесів формування пірамідальних структур з різним значенням ширини тераси β . При цьому для формування більш гладких структур з малим значенням

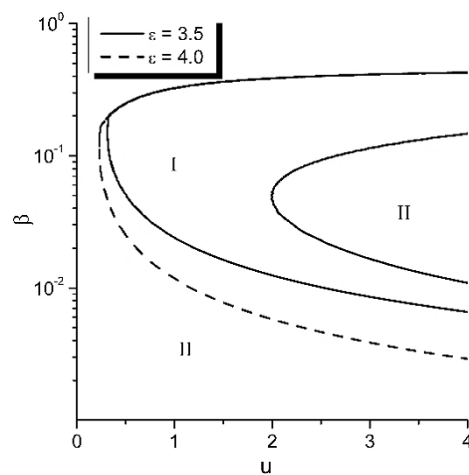


Рис. 14. Діаграма стійкості при $\alpha = 0,2$. В області I формуються стаціонарні просторові структури; в області II адсорбат однорідно покриває поверхню.¹⁴

ширини тераси необхідним є висока напруженість електричного поля біля підкладинки.

Далі розглянемо залежності хвильових чисел κ_1 , κ_2 , які визначають границі інтервалу позитивних значень коефіцієнта стійкості λ , та κ_0 , який визначає середній період розташування просторових збурень (відокремлених поверхневих структур) від сили анізотропії вертикальної дифузії u , коефіцієнта адсорбції α та енергії взаємодії адсорбату ε . Відповідні залежності подано на рисунках 15, а, б, в відповідно. Спочатку розглянемо детально залежність хвильових чисел від сили анізотропії вертикальної дифузії при фіксованих інших параметрах системи (див. рис. 15, а). Звідси випливає, що при $u < u_1^c$ вся залежність $\lambda(\kappa)$ лежить нижче рівня $\lambda = 0$. При $u > u_1^c$ показник стійкості стає позитивним в інтервалі (κ_1, κ_2) , який збільшується зі зростанням u . Тут κ_0 збільшується з u , означаючи утворення нових островів адсорбату на шарі, що приводить до зменшення середньої відстані між

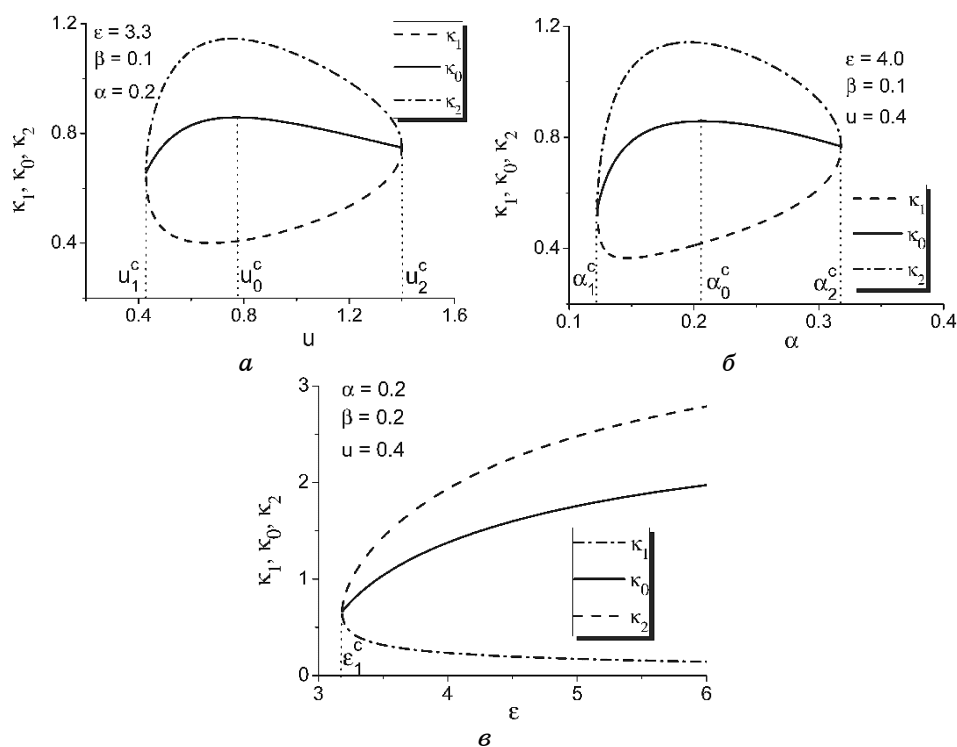


Рис. 15. Залежності хвильових чисел κ_1 , κ_2 , які визначають границі інтервалу позитивних значень коефіцієнта стійкості λ , та κ_0 , який визначає середній період просторових збурень (відокремлених поверхневих структур) від а) сили анізотропії вертикальної дифузії u ; б) коефіцієнта адсорбції α ; в) енергії взаємодії адсорбату ε .¹⁵

ними в r -просторі. При $u > u_0^c$ відстань між кластерами адсорбату починає зменшуватися, що означає утворення меншої кількості островів адсорбату з більшим періодом їх розташування за рахунок анізотропії в реакціях перенесення адсорбату між шарами.

У випадку $u > u_2^c$ показник стійкості стає негативним, а сильна анізотропія приводить до того, що в стаціонарному режимі реалізація структур адсорбату є неможливою. Залежності хвильових чисел κ_1 , κ_2 та κ_0 від коефіцієнта адсорбції α , подані на рис. 15, б, є аналогічними до попередніх. Реалізація відокремлених структур можлива лише при значеннях α з інтервалу (α_1, α_2) . Зменшення залежності $\kappa_0(\alpha)$ тут означає збільшення лінійного розміру островів адсорбату. Залежність хвильових чисел від енергії взаємодії адсорбату ε (див. рис. 15, в) відрізняється топологічно від попередніх двох тим, що тут існує одне критичне значення енергії взаємодії адсорбату ε_1 , так, що при $\varepsilon > \varepsilon_1$ на поверхні шару будуть формуватися відокремлені структури адсорбату. При цьому збільшення ε приводить до зменшення середньої відстані між структурами; розширює інтервал (κ_1, κ_2) та приводить до зростання κ_0 .

4.3. Стабілізація системи за рахунок флюктуацій потоку адсорбату

Далі проведемо детальний аналіз впливу флюктуацій поверхневого потоку адсорбату на умови реалізації стаціонарних поверхневих структур, поклавши $\Sigma \neq 0$. Аналізуючи показник стійкості $\lambda(\kappa)$ при варіювання основних керуючих параметрів системи та інтенсивності флюктуацій потоку адсорбату, було одержано діаграми стійкості, які наведено на рис. 16. З одержаних результатів випливає, що збільшення інтенсивності флюктуацій потоку адсорбату приводить до переходу системи з області формування стаціонарних відокремлених просторових структур «структурування» до області однорідного розподілу адсорбату на шарі «гладка поверхня» при критичному значенні інтенсивності флюктуацій Σ_c (рис. 16, а). При фіксованих значеннях інтенсивності шуму потоку адсорбату Σ збільшення сили анізотропії u або коефіцієнта адсорбції α приводить до реверсивного процесу упорядкування поверхні, що супроводжується формуванням стаціонарних просторових структур (див. рис. 16, а, б відповідно).

Типові залежності показника стійкості $\lambda(\kappa)$ при різних значеннях інтенсивності флюктуацій потоку адсорбату наведено на рис. 17. З рисунка випливає, що з ростом інтенсивності флюктуацій потоку адсорбату (зліва направо) вся залежність $\lambda(\kappa)$ зміщується в бік негативних значень, означаючи перехід від структурування до однорідного стану. Залежності перенормованих хвильових чисел κ_1 , κ_0 та κ_2 від інтенсивності шуму Σ при інших фіксованих параметрах системи подано на рис. 18. Спадаюча залежність періоду просторових

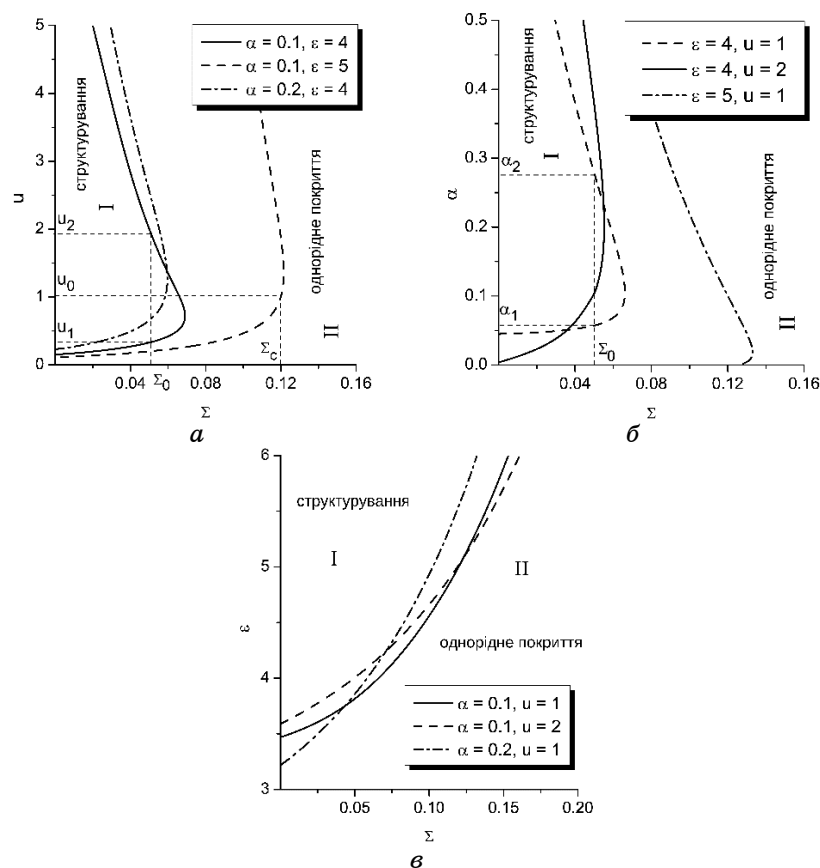


Рис. 16. Діаграми стійкості: в області I формуються відокремлені поверхневі структури; в області II адсорбат однорідно покриває шар.¹⁶

збурень κ_0 означає збільшення середньої відстані між відокремленими поверхневими структурами. Принциповим є той факт, що при $\Sigma = \Sigma_c$ маємо $\kappa \neq 0$. Це означає, що у границі $\Sigma \rightarrow \Sigma_c - 0$ поверхня шару характеризується скінченною кількістю поверхневих структур з фіксованою середньою відстанню між ними.

4.4. Структурування поверхні індуковане флюктуаціями напруженості поля

Проведемо аналіз впливу флюктуацій напруженості підведеного до підкладинки зовнішнього електричного поля, що характеризуються інтенсивністю σ^2 на можливість реалізації стійких поверхневих структур, поклавши $\Sigma = 0$.

Розраховану діаграму стійкості в координатах (σ^2, u) при різних

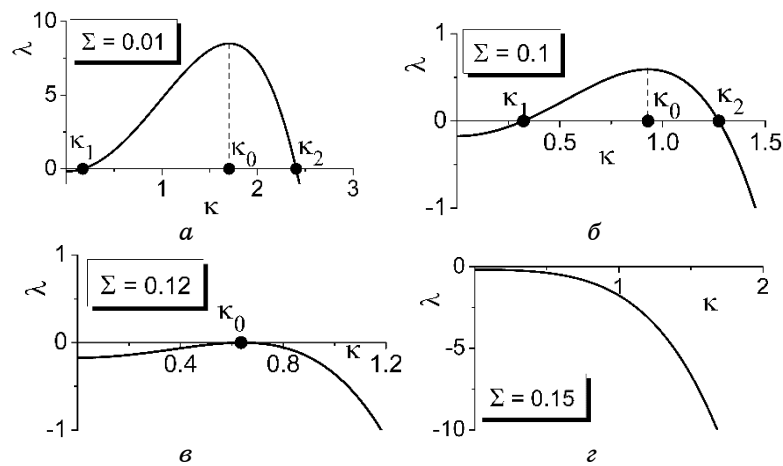


Рис. 17. Залежності показника стійкості λ від перенормованого хвильового числа κ при різних значеннях інтенсивності флюктуацій Σ при $\varepsilon = 5$, $u = 1$, $\alpha = 0,1$.¹⁷

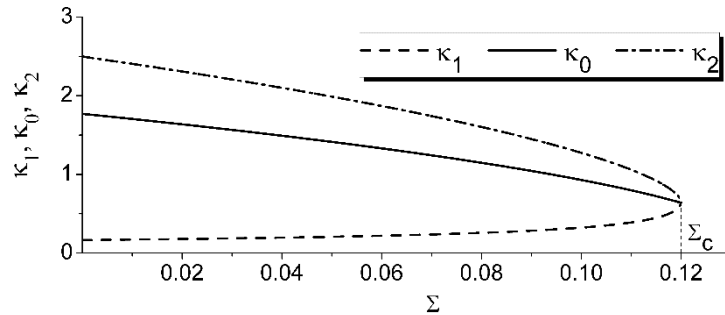


Рис. 18. Залежності хвильових чисел κ_1 , κ_0 , κ_2 від інтенсивності флюктуацій Σ при: $\varepsilon = 5$, $u = 1$, $\alpha = 0,1$.¹⁸

значеннях α і ε показано на лівій панелі на рис. 19. Тут всередині областей A_I та A_{II} показник стійкості приймає від'ємні значення при всіх $\kappa > 0$ (див. типову залежність $\lambda(\kappa)$ у правій панелі вгорі на рис. 19). В області B , обмеженої кривими однакового типу, показник стійкості $\lambda(\kappa)$ приймає позитивні значення в інтервалі (κ_1, κ_2) . Типова залежність показника стійкості λ від хвильового числа κ всередині області B показана в правій панелі внизу на рис. 19.

Розглянемо спочатку вплив конкуренції регулярної та стохастичної частин зовнішнього потоку u та σ^2 на стійкість стаціонарного однорідного стану x_{st} до неоднорідним збурень при $\alpha = 0,2$ та $\varepsilon = 3,5$, що представлено суцільними кривими на лівій панелі на рис. 19. З цього випливає, що в разі сильної анізотропії ($u = u^h$) у квазидетер-

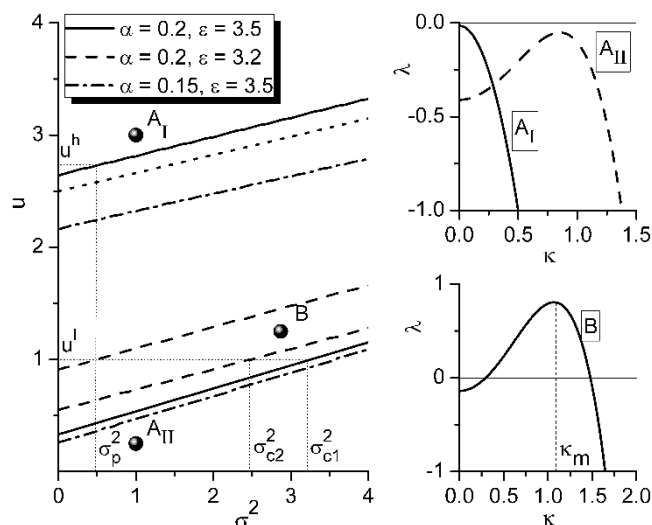


Рис. 19. Діаграма стійкості (ліва панель) та показники стійкості $\lambda(\kappa)$ (права панель) у різних областях діаграми стійкості.¹⁹

мінованій системі ($\sigma^2 \rightarrow 0$) швидкий рух адатомів знизу вгору приводить до зниження концентрації адсорбату на шарі і необхідне пересичення концентрації адсорбату, необхідне для формування структур, не досягається. Збільшення інтенсивності шуму індукує формування структур в системі при $\sigma^2 = \sigma_p^2$ (перехід з області A_I в область B). При подальшому зростанні σ^2 зростаюча поверхня залишається структурованою. При проміжних значеннях сили анізотропії $u = u^l$ навіть у детермінованій системі поверхневі структури будуть стійкими. Тут збільшення інтенсивності шуму σ^2 забезпечує стабілізацію однорідного стану x_{st} при $\sigma^2 = \sigma_{c1}^2$.

Зменшення сили взаємодії ε при фіксованому коефіцієнті адсорбції α приводить до звуження області B , де можливе утворення стійких структур (див. штрихові криві на лівій панелі на рис. 19). Тут при фіксованих значеннях детермінованої частини зовнішнього потоку $u = u^l$ реалізується індуковані шумом реверсивні процеси структурування поверхні: у випадках, $0 \leq \sigma^2 < \sigma_p^2$ та $\sigma^2 > \sigma_{c2}^2$ адсорбат однорідно розподілятиметься по шару і формування структур є неможливим; при $\sigma^2 \in (\sigma_p^2, \sigma_{c2}^2)$ у процесі конденсації будуть реалізовуватися відокремлені поверхневі структури. Зменшення коефіцієнта адсорбції приводить до зменшення критичних значень сили анізотропії u , коли можливе формування стійких структур (пор. суцільні та штрих-пунктирні криві на лівій панелі на рис. 19). Пунктирна крива на лівій панелі на рис. 19 відповідає співвідношенню $u = 2,5 + 0,16188\sigma^2$ при $\alpha = 0,2$, $\varepsilon = 3,5$ і буде обговорюватися у наступному розділі при числовому моделюванні.

Залежність максимального значення показника стійкості, що відповідає найбільш нестійкій моді κ_m (див. праву нижню панель на рис. 19) від сили анізотропії u та інтенсивності шуму σ^2 при фіксованих $\alpha = 0,2$ та $\varepsilon = 3,5$ (суцільні криві на рис. 19) показано на рис. 20. Звідси випливає, що при збільшенні детермінованої або стохастичної частини зовнішнього потоку значення показника стійкості $\lambda(\kappa_m)$ характеризується наявністю максимального значення. Це означає, що просторовий порядок системи збільшується, досягає максимального значення і потім зменшується з ростом як u , так і σ^2 . Значення σ_m^2 , яке відповідає максимально упорядкованій поверхні, збільшується з ростом u , що показано на вставці на рис. 20. Крім того, зі збільшенням сили анізотропії u , враховуючи $\sigma^2 = \sigma_m^2(u)$ з вставки на рис. 20, максимальне значення показника стійкості $\lambda(\kappa_m)$ збільшується. Отже, збільшення як стохастичної, так і детермінованої частин зовнішнього потоку сприяє формуванню добре впорядкованої поверхні при осадженні в системі «плазма–конденсат». Така немонотонна залежність максимального значення показника стійкості від детермінованої та стохастичної частин зовнішнього потоку означає зміну типу поверхневих структур, що реалізуються при осадженні. Таким чином, можна очікувати, що введені флюктуації приведуть до морфологічного перетворення структури поверхні зі збільшенням інтенсивності шуму σ^2 .

Слід підкреслити, що проведений аналіз стійкості однорідного стаціонарного стану до неоднорідних збурень дозволяє визначити умови (значення керувальних параметрів), коли просторова нестійкість приведе до утворення стаціонарних багатопарових поверхне-

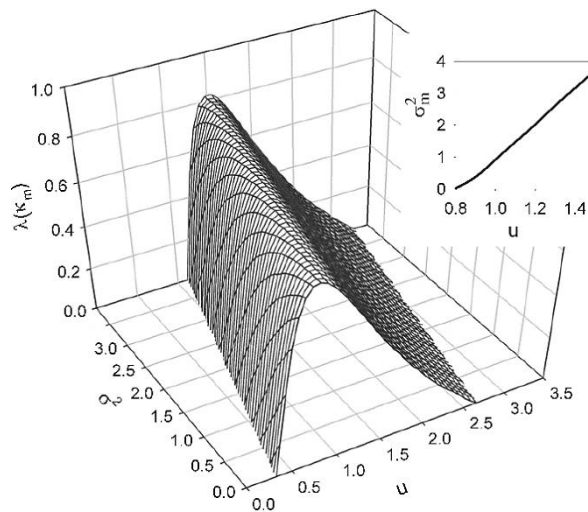


Рис. 20. Залежність показника стійкості λ , розрахованого для найбільш нестійкої моди κ_m при $\alpha = 0,2$ та $\varepsilon = 3,2$.²⁰

вих структур в досліджуваній системі «плазма–конденсат». У той же час, цей аналіз не дає жодної інформації про морфологію поверхні, тип поверхневих структур, а саме, відокремлені структури адсорбату на шарі, або відокремлені отвори в матриці адсорбату, або видовжені перколяційні острови.

Проведений аналіз системи на стійкість дозволяє прогнозувати можливість формування просторових структур у стаціонарному режимі. Для проведення детального аналізу впливу флюктуацій потоку адсорбату на динаміку структуроутворення та можливість контролювання морфологією поверхні, типом та розміром поверхневих структур у досліджуваній стохастичній системі «плазма–конденсат» у наступному розділі нами буде проведено числові симуляції.

5. ЧИСЛОВЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ТА РОСТУ ПОВЕРХНЕВИХ СТРУКТУР

Далі будемо проводити числові симуляції розв'язуючи рівняння Лянжевена (12) на двовимірній трикутній ґратниці з лінійним розміром $L = 256\Delta x$ та періодичними межевими умовами. Просторові похідні другого та четвертого порядків розраховувались відповідно до стандартної скінченно-різницевої схеми. Крок інтегрування за часом складав величину $\Delta t = 10^{-3}$, крок інтегрування у просторі $\Delta x = 0,5$. У якості початкових умов було обрано Гаусів розподіл з $\langle x(r, 0) \rangle = \langle (\delta x(r, 0))^2 \rangle = 10^{-2}$. У розрахунковій схемі загальний розмір системи складав $L \approx 40L_D$.

5.1. Контролювання морфологією поверхні в границі слабких флюктуацій

У даному розділі встановимо режими контролю динамікою росту поверхні, її морфологією, типом та розміром поверхневих структур при конденсації у границі слабких флюктуацій, поклавши $\Sigma = \sigma^2 = 0$, варіюючи коефіцієнт адсорбції (тиск всередині камери), силу анізотропії в переходах адатомів між сусідніми шарами (напруженість підведеного до підкладинки електричного поля) та енергію взаємодії адсорбату.

На рисунку 21, а, б наведено знімки еволюції системи при різних значеннях сили анізотропії у переходах адатомів між шарами u . Тут у відтінках сірого кольору наведено розподіл адсорбату на шарі від чорного (мінімальне значення) до білого (максимальне значення) для кожного моменту часу.

На рисунку 22, а, б представлено еволюцію середньої концентрації адсорбату на шарі $\langle x \rangle$ і дисперсії поля концентрації $\langle (\delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ при різних значеннях керувальних параметрів

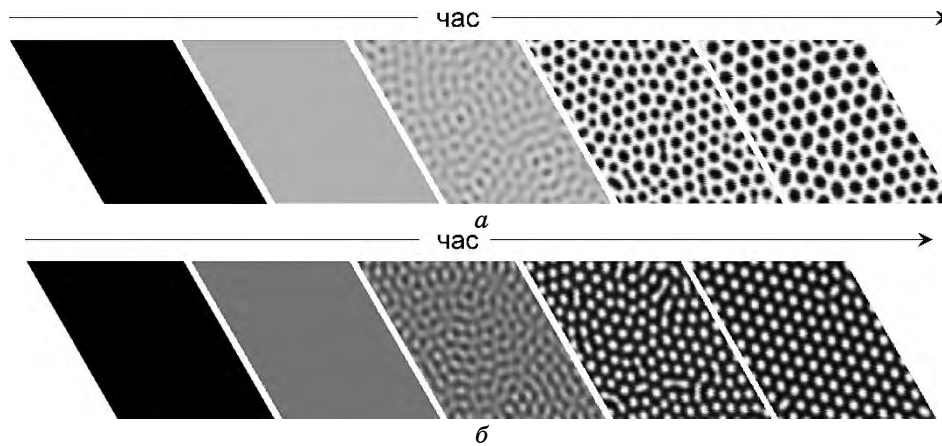


Рис. 21. Знімки еволюції системи при $\alpha = 0,15$, $\varepsilon = 3,2$ та: а) $u = 0,4$; б) $u = 0,6$.²¹

системи. Величина $\langle(\delta x)^2\rangle$ відіграє роль параметра порядку у проблемах формування структур [30, 36, 37]. У випадку $\langle(\delta x)^2\rangle = 0$ суттєвої різниці в концентрації адсорбату x в різних комірках обчислювальної ґратки не існує, а отже адсорбат рівномірно заповнює даний шар. Зростання величини $\langle(\delta x)^2\rangle$ з часом вказує на проходження процесів упорядкування на поверхні з утворенням щільної (збагаченої на адсорбат) та розбавлені (збіднені на адсорбат) фаз. При цьому, чим більше значення параметра порядку $\langle(\delta x)^2\rangle$, тим більш структурованою є поверхня: формування більш чіткої межі поділу вказаних фаз, а отже, просторовий порядок просторової конфігурації адсорбату в системі є більшим. У випадку, коли параметр порядку $\langle(\delta x)^2\rangle$ досягає стаціонарного ненульового значення, просторова конфігурація стає стабільною (процеси перерозподілу адсорбату завершуються) і сформована структурована поверхня є стійкою.

З одержаних результатів випливає, що під час еволюції системи середня концентрація адсорбату на шарі зростає з часом (див. рис. 22, а). При цьому параметр порядку $\langle(\delta x)^2\rangle = 0$ (див. рис. 22, б) і адсорбат однорідно розподіляється по шару. У момент часу $t = t_c$ концентрація адсорбату досягає критичного пересичення і параметр порядку $\langle(\delta x)^2\rangle$ починає зростати (див. рис. 22, б), означаючи початок процесів самоорганізації адсорбату з формуванням просторових структур адсорбату (рис. 21, а) або отворів в матриці адсорбату (рис. 21, б), в залежності від коефіцієнта адсорбції α , енергії взаємодії адсорбату ε та сили анізотропії u . На пізніх стадіях величини $\langle x \rangle$ та $\langle(\delta x)^2\rangle$ набувають квазістаціонарних значень і на поверхні шару формуються стійкі просторові структури. З рисунків 22, а, б випливає, що збільшення сили анізотропії u прискорює процеси структуроутворення та приводить до зменшення як стаціонарної

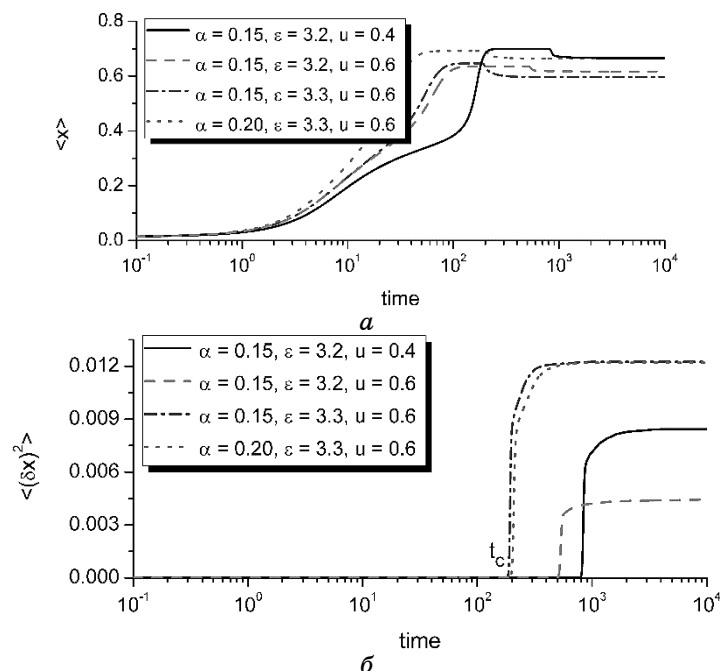


Рис. 22. Еволюція а) середньої концентрації адсорбату та б) дисперсії поля концентрації при різних значеннях параметрів системи.²²

концентрації адсорбату, $\langle x \rangle_{st}$, так і параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ (пор. суцільну та штрихову криві). Збільшення енергії взаємодії ε приводить до аналогічних результатів, проте стаціонарне значення параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ набуває більших значень, що свідчить про реалізацію більш упорядкованої просторової конфігурації (див. штрихову та штрих-пунктирну криві на рис. 22, а, б). Збільшення коефіцієнта адсорбції α приводить до затримки у процесах упорядкування поверхні та збільшення концентрації адсорбату (пор. штрих-пунктирну та пунктирну криві на рис. 22, а, б).

За результатами аналізу досліджуваної системи «плазма-конденсат» на стійкість впливає, що формування стаціонарних просторових структур можливе в обмеженій області коефіцієнта адсорбції $\alpha \in (\alpha_1, \alpha_2)$ та сили анізотропії переходів адатомів між шарами $u \in (u_1, u_2)$. Шляхом варіювання керувальних параметрів ми будемо аналізувати значення моменту часу t_c , коли починають реалізуватися процеси формування структур (коли починає зростати параметер порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle$). Відповідні залежності показано на рис. 23. З одержаних результатів випливає, що при фіксованому значенні енергії взаємодії адсорбату ε і напруженості електричного поля u збільшення коефіцієнта адсорбції від α_1 приводить до знижен-

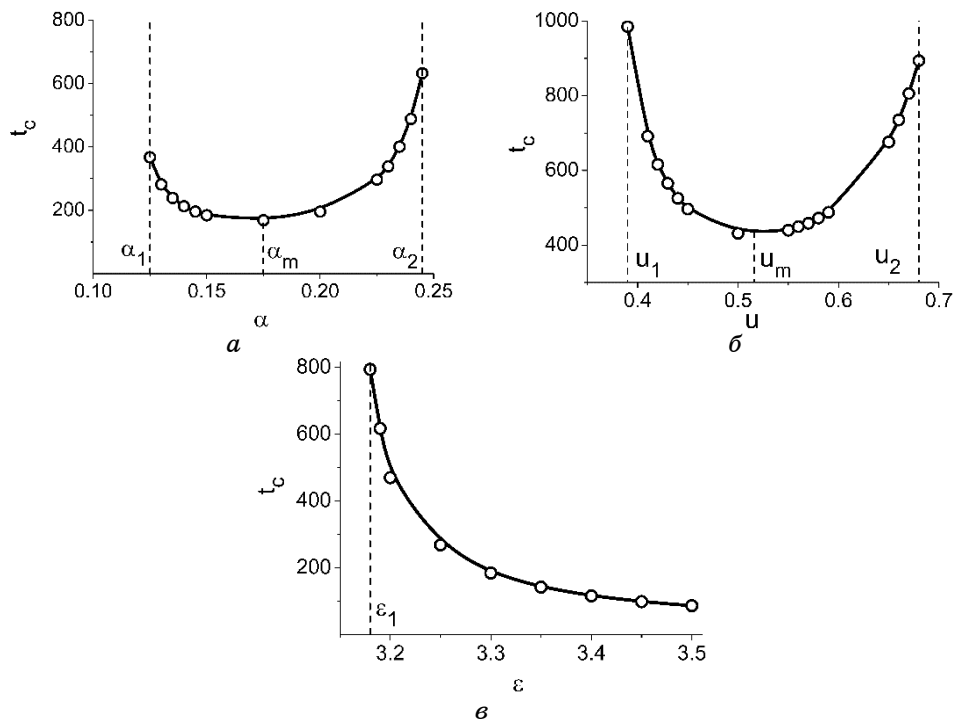


Рис. 23. Залежності моменту часу t_c , коли починають реалізуватися процеси формування структур, при: а) $\epsilon = 3,3$, $u = 0,6$; б) $\epsilon = 3,2$, $\alpha = 0,15$; в) $\alpha = 0,15$, $u = 0,6$.²³

ня t_c , що означає прискорення процесів упорядкування (див. рис. 23, а). Момент часу t_c оптимізується з коефіцієнтом адсорбції α , досягаючи мінімального значення при $\alpha = \alpha_m$. Подальше збільшення коефіцієнта адсорбції призводить до затримки в динаміці упорядкування, оскільки t_c зростає з α . Аналогічна ситуація спостерігається також зі зміною сили анізотропії u при інших фіксованих параметрах: в інтервалі (u_1, u_2) значення моменту часу початку упорядкування в системі t_c досягає мінімального значення при $u = u_m$ (рис. 23, б). Збільшення сили взаємодії адсорбату ϵ приводить до прискорення процесів упорядкування (t_c спадає з ϵ), за умови, коли ϵ перевищує критичне значення ϵ_1 (див. рис. 23, в).

Слід зазначити, що критичні значення $\alpha_{1,2}$, $u_{1,2}$ та ϵ_1 , одержані в рамках процедури числового моделювання добре узгоджуються з відповідними значеннями, одержаними в рамках аналізу системи на стійкість (див. рис. 14 та рис. 23).

Далі розглянемо залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату $\langle x \rangle_{st}$ та параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ від керуваль-

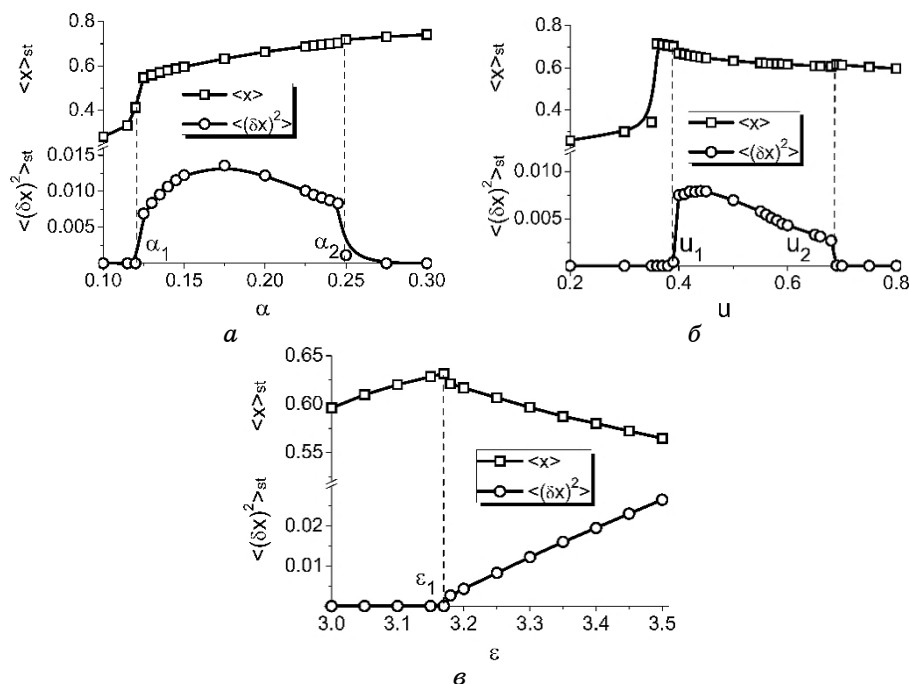


Рис. 24. Залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату $\langle x \rangle_{st}$ та параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ при: а) $\varepsilon = 3,3$, $u = 0,6$; б) $\varepsilon = 3,2$, $\alpha = 0,15$; в) $\alpha = 0,15$, $u = 0,6$.²⁴

них параметрів системи, що наведені на рис. 24. З рисунка видно, що зі збільшенням коефіцієнта адсорбції значення стаціонарної концентрації адсорбату зростає, тоді як в інтервалі $\alpha \in (\alpha_1, \alpha_2)$ стаціонарний параметер порядку приймає ненульове значення: він збільшується з нуля до максимального значення, а потім спадає до нуля (див. рис. 24, а). Зі зміною напруженості електричного поля при $u < u_1$ величина $\langle x \rangle_{st}$ зростає, але $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st} = 0$. В інтервалі (u_1, u_2) параметер порядку оптимізується (див. рис. 24, б). Збільшення енергії взаємодії адсорбату $\varepsilon < \varepsilon_1$ приводить до зростання стаціонарного зростання концентрації адсорбату з $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st} = 0$ (див. рис. 24, в); при $\varepsilon > \varepsilon_1$ концентрація адсорбату $\langle x \rangle_{st}$ зменшується з ростом ε і поверхня стає більш впорядкованою за рахунок зростання $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ з ε .

Таким чином, з одержаних результатів в рамках аналізу системи на стійкість та числового моделювання можна зробити висновок, що збільшення або коефіцієнта адсорбції або напруженості електричного поля поблизу підкладинки приводить до реверсивного процесу

впорядкування поверхні, що супроводжується процесами формування стаціонарних просторових структур, в багат шаровій системі «плазма–конденсат».

Далі, проаналізуємо вплив основних керувальних параметрів системи на зміну морфології поверхні, тип, кількість і лінійний розмір структур адсорбату/отворів, які реалізуються при осадженні в квазістаціонарному режимі (при великому часі). На рисунку 25, *а, б, в* наведено зміну морфології поверхні при зміні коефіцієнта адсорбції α , сили анізотропії u та енергії взаємодії адсорбату ε , відповідно. Спочатку розглянемо вплив коефіцієнта адсорбції на морфологію шару (див. рис. 25, *а*). З нього випливає, що у випадку $\alpha > \alpha_1$ на поверхні шару формуються відокремлені острови адсорбату (див. знімок для значення $\alpha = 0,13$). Зі збільшенням коефіцієнта адсорбції структури зростають в розмірах і стають витягнутими. При $\alpha \approx \alpha_m$ (див. рис. 23, *а*) одержуємо лабіринтоподібну структуру (див. знімок для $\alpha = 0,175$) і при $\alpha > \alpha_m$ вона перетворюється в окремі отвори всередині матриці адсорбату (див. знімок для $\alpha = 0,2$). Подальше збільшення значення α дозволяє зменшити лінійні розміри цих отворів і при $\alpha > \alpha_2$ адсорбат з високою концентрацією однорідно покриває шар. Абсолютно протилежна ситуація відбувається із збільшенням напруженості підведеного до підкладки електричного поля u (див. рис. 25, *б*). Тут зростання $u > u_1$ забезпечує перетворення морфології шару з відокремленими отворами всередині матриці адсорбату (зні-

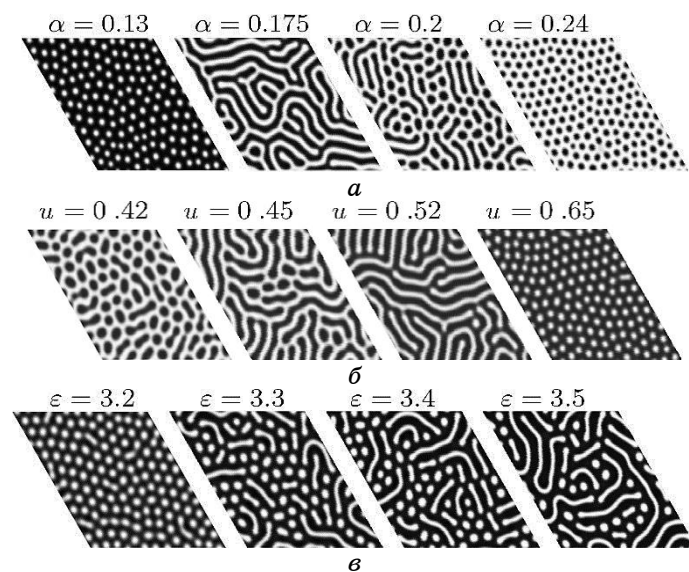


Рис. 25. Типові ілюстрації морфології поверхні у квазістаціонарному режимі, одержані при: *а*) $\varepsilon = 3,3$, $u = 0,6$; *б*) $\varepsilon = 3,2$, $\alpha = 0,15$; *в*) $\alpha = 0,15$, $u = 0,6$.²⁵

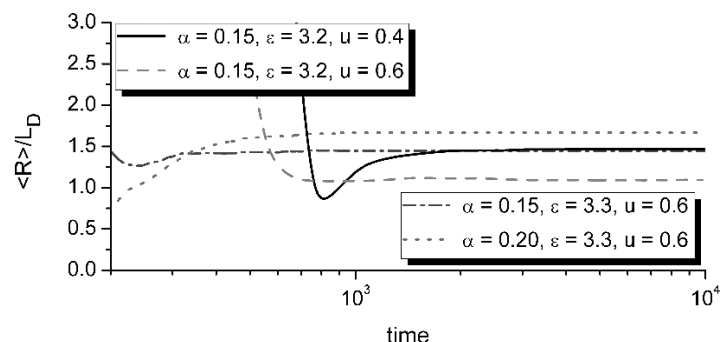


Рис. 26. Еволюція середнього розміру структур адсорбату/отворів $\langle R \rangle$, усередненого за усіма структурами, при різних значеннях керувальних параметрів.²⁶

мок для $u = 0,42$) через лабіринтоподібну структуру при $u \approx u_m$ (див. рис. 23, б та знімок для $u = 0,52$) до відокремлених структур адсорбату (знімок для $u = 0,65$). Збільшення енергії взаємодії адсорбату ε забезпечує сильну взаємодію сферичних островів адсорбату і, як наслідок, формування витягнутих структур (див. зміни в морфології шару із зростанням ε на рис. 25, в).

З метою встановлення впливу основних керуючих параметрів системи на лінійний розмір поверхневих структур ми використаємо метод перколяції та визначимо область s_i кожного кластера адсорбату/отвору в одиницях L_D^2 . Далі, розглядаючи кожен кластер як диск з тією ж площею, ми визначаємо лінійний розмір (радіус) $R = \sqrt{s_i} / \pi$ в одиницях L_D . На рисунку 26 показано еволюцію середнього розміру структур адсорбату/отворів $\langle R \rangle$, усередненого за усіма структурами, при різних значеннях керуючих параметрів. З рисунку випливає, що після інкубаційного періоду (стадії формування та росту) середній розмір просторових структур (як структур адсорбату, так і отворів) досягає стаціонарного значення. Шляхом порівняння суцільної та штрихової кривих, одержаних при різних значеннях напруженості електричного поля u , маємо, що лінійний розмір островів адсорбату є меншим за лінійний розмір отворів в матриці адсорбату. Збільшення енергії взаємодії адсорбату ε (пор. штрихову та пунктирну криві) приводить до збільшення стаціонарного значення середнього лінійного розміру островів адсорбату внаслідок формування видовжених поверхневих структур. З ростом коефіцієнта адсорбції α внаслідок структурного перетворення в морфології поверхні, отвори характеризуються більшими розмірами, порівняно зі структурами адсорбату.

На рисунку 27 наведено залежності кількості $N_{a,v}$ відокремлених структур, що реалізуються на поверхні шару, та їхнього середнього розміру $\langle R_{a,v} \rangle$ від коефіцієнта адсорбції α (рис. 27, а), напруженості електричного поля u (рис. 27, б) та енергії взаємодії ε (рис. 27, в). Спо-

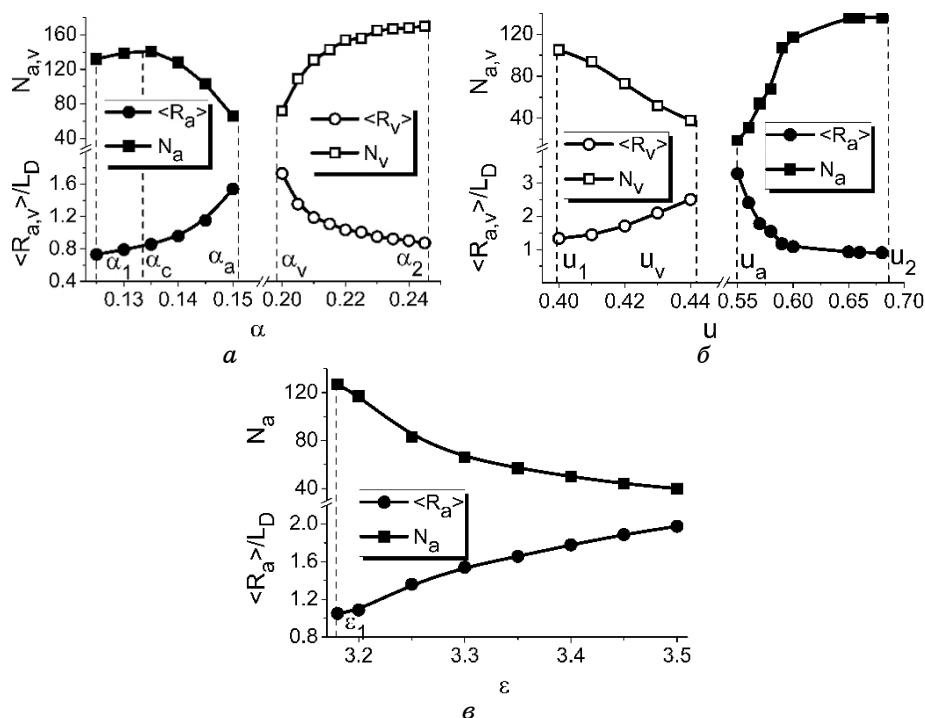


Рис. 27. Залежність середнього лінійного розміру структур адсорбату (заповнені кружки) $\langle R_a \rangle$ й отворів (порожні кружки) $\langle R_v \rangle$ та кількості структур адсорбату (заповнені квадрати) N_a й отворів (порожні квадрати) N_v при: а) $\epsilon = 3,3$, $u = 0,6$; б) $\epsilon = 3,2$, $\alpha = 0,15$; в) $\alpha = 0,15$, $u = 0,6$.²⁷

чатку детально обговоримо залежності $N_{a,v}(\alpha)$ та $\langle R_{a,v} \rangle(\alpha)$. Починаючи зі значення $\alpha = \alpha_1$ лінійний розмір відокремлених структур адсорбату $\langle R_a \rangle$ зростає до $\alpha < \alpha_a$. Їх кількість N_a залежить від коефіцієнта адсорбції α немонотонним чином. При малих $\alpha > \alpha_1$ кількість відокремлених структур адсорбату зростає. У випадку $\alpha > \alpha_c$ реалізуються витягнуті структури адсорбату разом зі сферичними, а загальна кількість структур N_a спадає з ростом α . В інтервалі $\alpha \in [\alpha_a, \alpha_v]$ маємо лабіринтоподібні структури (див. знімок для $\alpha = 0,175$ на рис. 25, а). Відокремлені сферичні та подовжені отвори в матриці адсорбату починають організовуватися при $\alpha > \alpha_v$ (див. знімок для $\alpha = 0,2$ на рис. 25, а) і подальше збільшення $\alpha < \alpha_2$ забезпечує формування відокремлених сферичних отворів. Їх кількість N_v зростає, а лінійний розмір $\langle R_v \rangle$ зменшується з ростом α . Зі збільшенням напруженості електричного поля біля підкладинки реалізується протилежна ситуація.

Починаючи з $u = u_1$, кількість відокремлених отворів в матриці адсорбату зменшується зі збільшенням їх лінійного розміру (див. рис. 27, б та знімки для $u = 0,42$ та $u = 0,45$ на рис. 25, б). В інтервалі

$u \in (u_v, u_a)$ реалізуються лабіринтні структури. При $u > u_a$ збільшення напруженості електричного поля $u < u_2$ забезпечує зростання кількості відокремлених структур адсорбату невеликого розміру. При збільшенні енергії взаємодії адсорбату ε , починаючи з ε_1 , відокремлені структури адсорбату стають видовженими (збільшення лінійного розміру) та їх кількість зменшується (див. рис. 27, в).

5.2. Керування морфологією поверхні за рахунок флюктуацій потоку адсорбату

З метою встановлення впливу флюктуацій поверхневого потоку ад-

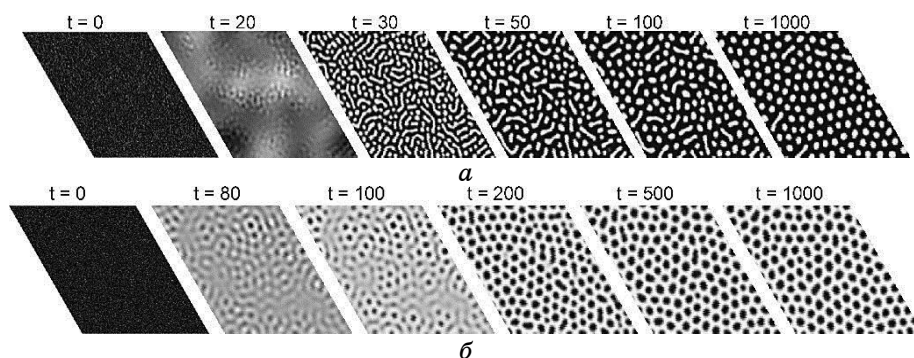


Рис. 28. Знімки еволюції системи при (а) $\Sigma = 0,05$ та (б) $\Sigma = 0,115$.²⁸

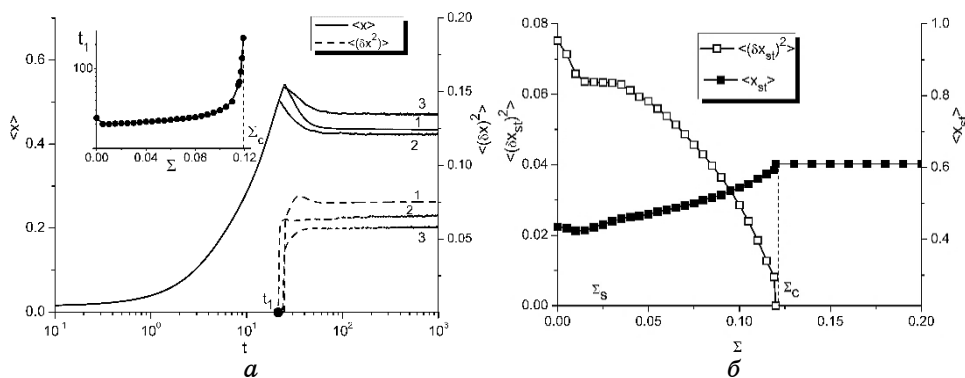


Рис. 29. (а) Еволюція середньої концентрації адсорбату $\langle x \rangle$ та параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle$ при: 1) $\Sigma = 0$, 2) $\Sigma = 0,01$, 3) $\Sigma = 0,1$. На вставці наведено залежність моменту часу t_1 , коли починаються процеси структурування, від інтенсивності флюктуацій Σ . (б) Залежності середніх стаціонарних значень концентрації адсорбату $\langle x_{st} \rangle$ та параметра порядку $\langle (\delta x_{st})^2 \rangle$ від інтенсивності шуму Σ .²⁹

сорбату на динаміку структурування поверхні та її морфологію дали зафіксуємо основні параметри системи, а саме, $u = 1,0$, $\varepsilon = 5,0$, $\alpha = 0,1$, $\sigma^2 = 0$ та будемо проводити симуляції за схемою, описаною у попередньому розділі. При розв'язанні рівняння Лянжевена з мультиплікативним шумом, що інтерпретується у сенсі Стратоновича, будемо використовувати алгоритм Мільштейна [75]. Джерело білого шуму будемо генерувати з використанням методу Бокса–Мюллера, що дозволяє генерувати випадкові числа з Гаусовим розподілом [76]. На рисунку 28, а наведено ілюстрації еволюції системи при $\Sigma = 0,05$. При фіксованих значеннях параметрів системи та малих інтенсивностях флюктуацій впродовж часу конденсації формуються відокремлені структури адсорбату. При підвищених значеннях інтенсивності флюктуацій потоку адсорбату $\Sigma = 0,115$ на даному шарі з часом формуються відокремлені отвори в матриці адсорбату (див. рис. 28, б). Таким чином, зі збільшенням інтенсивності флюктуацій потоку адсорбату реалізується морфологічний перехід від відокремлених структур адсорбату до відокремлених отворів в матриці адсорбату.

З метою проведення детального вивчення динаміки системи та встановлення впливу флюктуацій інтенсивності Σ далі розглянемо еволюцію середньої концентрації $\langle x \rangle$ та дисперсії $\langle (\delta x)^2 \rangle$, наведену на рис. 29, а при різних значеннях інтенсивності шуму Σ .

З одержаних результатів випливає, що на початкових стадіях еволюції системи флюктуації не впливають на зміну середньої концентрації адсорбату $\langle x \rangle$, яка зростає з часом. У момент часу $t = t_1$ настає насичення і процеси взаємодії адсорбату, відіграючи домінуючу роль, приводять до формування відокремлених структур (див. знімки при $t = 20$ на рис. 28, а та при $t = 80$ на рис. 28, б). Тут $\langle x \rangle$ набуває максимального значення та з подальшим збільшенням часу осадження спадає до ненульового стаціонарного значення $\langle x_{st} \rangle$, яке залежить від інтенсивності флюктуацій Σ . Зменшення середньої концентрації адсорбату пов'язано з проходженням процесів взаємодії адсорбату: малі структури з лінійним розміром, меншим за певний критичний розмір, зникають; тоді як великі структури зростають, доки їх лінійний розмір не досягне стаціонарного значення, яке визначається параметрами системи. Дисперсія $\langle (\delta x)^2 \rangle$ набуває нульових значень при $t < t_1$, говорячи про однорідність розподілу адсорбату на шарі. При $t = t_1$ величина $\langle (\delta x)^2 \rangle$ починає зростати, сигналізуючи про проходження процесів упорядкування. На великих часових інтервалах $\langle (\delta x)^2 \rangle$ досягає стаціонарного ненульового значення $\langle (\delta x)^2 \rangle$, залежного від інтенсивності флюктуацій Σ , означаючи формування стаціонарних просторових структур. Момент часу t_1 , коли починаються процеси упорядкування, залежить від інтенсивності шуму Σ , що представлено на вставці до рис. 29, а. Видно, що врахування флюктуацій малої інтенсивності

$\Sigma = 0,01$ приводить до прискорення процесів упорядкування (зменшення значень t_1) з дещо меншим значенням середньої концентрації адсорбату, порівняно з детерміністичним випадком при $\Sigma = 0$ (див. вставку та суцільні криві 2 та 1). Подальше збільшення інтенсивності флюктуацій приводить до уповільнення динаміки формування структур (зростання $t_1(\Sigma)$); $\langle x_{st} \rangle$ зростає (суцільна крива 3). Стаціонарне значення параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle$ зменшується з ростом Σ (див. штрихові криві на рис. 29, а).

На рисунку 29, б наведено залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату $\langle x_{st} \rangle$ та параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle$ від інтенсивності флюктуацій Σ . Видно, що з ростом Σ величина $\langle x_{st} \rangle$ спадає, досягає мінімального значення при $\Sigma = \Sigma_s$ та потім зростає

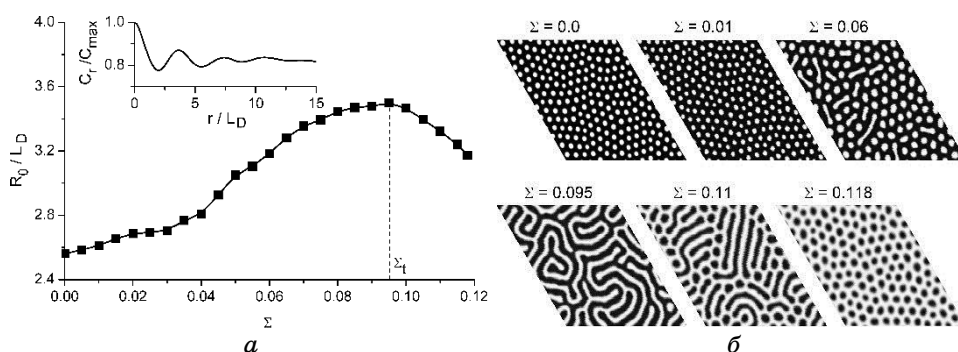


Рис. 30. (а) Залежність середньої відстані між відокремленими структурами $\langle R_0 \rangle$ від інтенсивності флюктуацій потоку адсорбату Σ . (б) Знімки поверхні шару у квазістаціонарному режимі при різних значеннях інтенсивності шуму Σ .³⁰

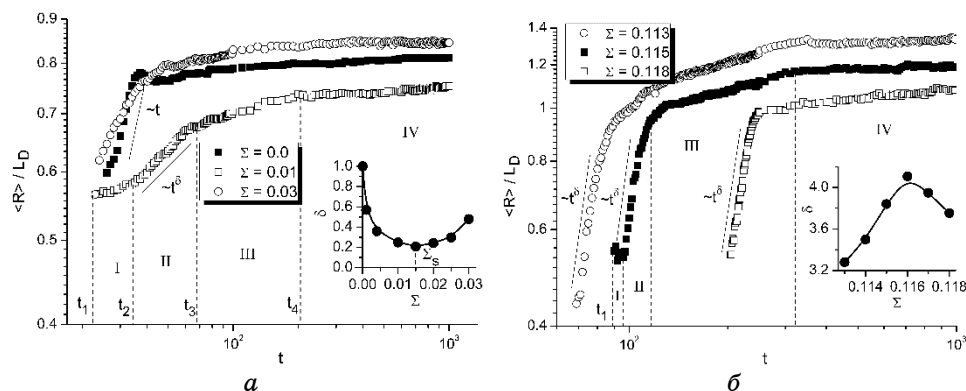


Рис. 31. Еволюція середнього лінійного розміру $\langle R \rangle$ структур адсорбату (а) та отворів (б) при різних значеннях інтенсивності шуму. Вставки на рисунках ілюструють залежності показника росту δ від Σ .³¹

доки $\Sigma < \Sigma_c$ (див. заповнені квадрати на рис. 29, б). Величина $\langle (\delta x)^2 \rangle$ спадає з Σ та набуває нульових значень при $\Sigma \geq \Sigma_c$ (пусті квадрати на рис. 29, б). Це означає, що у випадку $\Sigma > \Sigma_c$ формування стаціонарних просторових структур не можливе; тут збільшення інтенсивності шуму не впливає на стаціонарну середню концентрацію адсорбату на шарі (заповнені квадрати на рис. 29, б при $\Sigma > \Sigma_c$). Необхідно відзначити, що критичне значення $\Sigma_c \approx 0,12$, одержане в рамках аналізу на стійкість (див. рис. 16, а та рис. 17) добре узгоджується зі значенням, одержаним в рамках процедури числового моделювання при фіксованих значеннях інших параметрів системи.

Дослідження зміни морфології поверхні може бути проведено з використанням статистичного аналізу, розглядаючи стаціонарну двоточкову кореляційну функцію $C(r) = \langle x(r)x(0) \rangle$. Вона може бути представлена у вигляді:

$$C(r) = A \exp(-r/R_c) \cos(2\pi r/R_0 + \phi), \quad (20)$$

де R_c та R_0 визначають кореляційний радіус та середню відстань між структурами (період просторових модуляцій) відповідно. Ці величини можуть бути використані для встановлення критичних значень параметрів системи, коли відбувається морфологічний перехід [47, 77]. Залежність R_0 в одиницях дифузійної довжини L_D від інтенсивності шуму Σ наведено на рис. 30, а з типовою залежністю кореляційної функції $C(r)$ на вставці. Видно, що величина R_0 зростає при $\Sigma \in (0, \Sigma_c)$ і на поверхні формуються відокремлені структури адсорбату. Збільшення Σ приводить до формування видовжених структур адсорбату разом зі сферичними структурами (див. знімки при $\Sigma = 0, 0,01$ та $0,06$ на рис. 30, б). В околі Σ_c середня відстань між структурами R_0 набуває максимального значення і на поверхні реалізується лабіринтна структура перколювальних кластерів адсорбату (див. знімок при $\Sigma = 0,095$ на рис. 30, б). З подальшим ростом інтенсивності шуму в інтервалі $\Sigma \in (\Sigma_c, \Sigma_c)$ величина R_0 зменшується, що супроводжується формування відокремлених отворів в матриці адсорбату. При підвищених інтенсивностях $\Sigma < \Sigma_c$ сферичні отвори характеризуються однаковим розміром (див. знімок при $\Sigma = 0,11$ на рис. 30, б).

З метою проведення аналізу впливу інтенсивності флюктуацій на лінійний розмір структур будемо використовувати метод перколювального кластера та розрахуємо лінійний розмір (радіус) сферичних структур в одиницях дифузійної довжини L_D . У цій процедурі нами не враховуватимуться видовжені структури. Часові залежності середнього лінійного розміру відокремлених структур адсорбату та сферичних отворів $\langle R \rangle$ при різних значеннях інтенсивності флюктуацій Σ представлено на рис. 31, а, б відповідно у логаритмічному масштабі. Величина $\langle R \rangle$ може бути асоційована із середнім

$(1/2N)\sum_i^M L_i$, розрахованим на n -му шарі, сума береться за всіма M структурами (див. рис. 1).

Спочатку розглянемо випадок малих значень інтенсивності флюктуацій, коли реалізуються відокремлені структури адсорбату, що наведено на рис. 31, *a*. Тут можна виділити чотири різних динамічних режими еволюції середнього розміру структур адсорбату (див. криву з пустими квадратами при $\Sigma = 0,01$). Починаючи з моменту часу $t = t_1$ реалізується стадія формування відокремлених структур (стадія I). Стадія росту (стадія II) починається в момент часу $t = t_2$ і характеризується степеневою асимптотикою t^δ . При $t = t_3$ її змінює стадія огрубіння (стадія III), коли змінюється як форма, так і розмір структур адсорбату внаслідок їх взаємодії між собою. На пізніх ча-

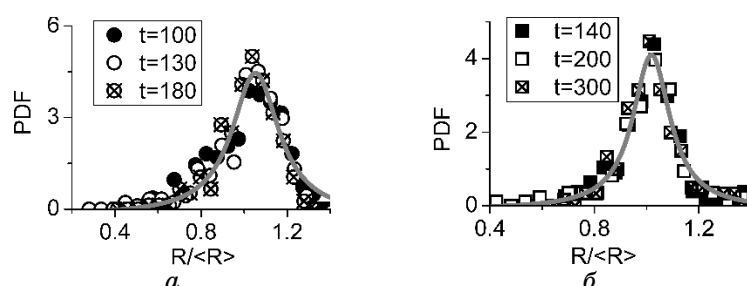


Рис. 32. Розподіли структур адсорбату й отворів за розмірами $R/\langle R \rangle$ на стадії росту в різні моменти часу при (а) $\Sigma = 0,01$ та (б) $\Sigma = 0,115$, відповідно.³²

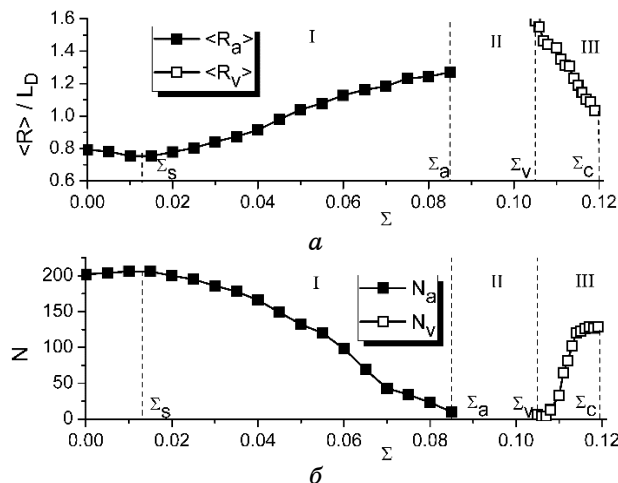


Рис. 33. Залежності (а) середнього лінійного розміру структур адсорбату/отворів та (б) кількості структур від інтенсивності шуму Σ .³³

сах, при $t > t_4$, настає квазістаціонарний режим, коли середній розмір структур адсорбату суттєво не змінюється з часом (стадія IV). На вставці до рис. 31, а наведено залежність показника росту δ від інтенсивності шуму Σ на стадії II. Видно, що в чисто детерміністичній системі (при $\Sigma = 0$) реалізується нормальний закон росту з $\delta = 1$ (див. заповнені квадрати на рис. 31, а). Урахування флюктуацій приводить до уповільнення динаміки росту середнього розміру: δ спадає з Σ , досягає мінімального значення при $\Sigma = \Sigma_s$ і потім починає зростати з Σ . На рисунку 31, б аналогічні залежності представлено при підвищених значеннях інтенсивності шуму Σ , коли формуються відокремлені структури отворів в матриці адсорбату. Тут середній розмір отворів зростає на стадії II з асимптотикою t^δ (крива з заповненими квадратами при $\Sigma = 0,115$ на рис. 31, б).

Розподіли структур адсорбату та отворів за розмірами на стадії росту в різні моменти часу наведені на рис. 32, а, б при $\Sigma = 0,01$ та $\Sigma = 0,115$ відповідно. Одержані розподіли є універсальними, (не змінюються з часом), а одержані числові дані добре апроксимуються розподілом Лоренца (суцільні криві).

Далі детально проаналізуємо вплив інтенсивності шуму Σ на кількість N поверхневих структур та їх лінійний розмір $\langle R \rangle$ у квазістаціонарному випадку. Залежності $\langle R \rangle(\Sigma)$ та $N(\Sigma)$ подано на рис. 33, а, б, відповідно. На даних залежностях можна виділити три області, позначені I, II та III при $\Sigma \in [0, \Sigma_c)$. В області I при малих значеннях інтенсивності шуму формуються відокремлені структури адсорбату (див. знімки при $\Sigma = 0$ та $0,01$ рис. 30, б). Тут при $\Sigma < \Sigma_s$ флюктуації приводять до зменшення лінійного розміру структур адсорбату та збільшення їх кількості. При $\Sigma_s < \Sigma < \Sigma_a$ шум приводить до: 1) зменшення кількості островів адсорбату; 2) збільшення їх середнього розміру; 3) прискорення в процесах росту середнього розміру структур адсорбату (див. вставку на рис. 31, а) та 4) формування видовжених структур адсорбату (пор. знімки при $\Sigma = 0,01$ та $\Sigma = 0,06$ на рис. 30, б).

В області II, коли $\Sigma_a < \Sigma < \Sigma_c$, формується лабіринтна структура, що характеризується наявністю перколювальних кластерів адсорбату (див. знімок при $\Sigma = 0,095$ на рис. 30, б). З подальшим ростом інтенсивності флюктуацій Σ в області III, реалізуються відокремлені отвори в матриці адсорбату (див. знімок при $\Sigma = 0,11$ на рис. 30, б). Тут збільшення інтенсивності шуму приводить до формування сферичних отворів та зменшення їх лінійного розміру (пор. знімки при $\Sigma = 0,11$ та при $\Sigma = 0,118$ на рис. 30, б).

Проаналізуємо розподіли поверхневих структур за розмірами у квазістаціонарному режимі при різних значеннях інтенсивності флюктуацій Σ , наведені на рис. 34. Видно, що при малому значенні інтенсивності шуму (див. рис. 34, а), коли формуються відокремлені структури адсорбату, відповідний розподіл добре узгоджується з ро-

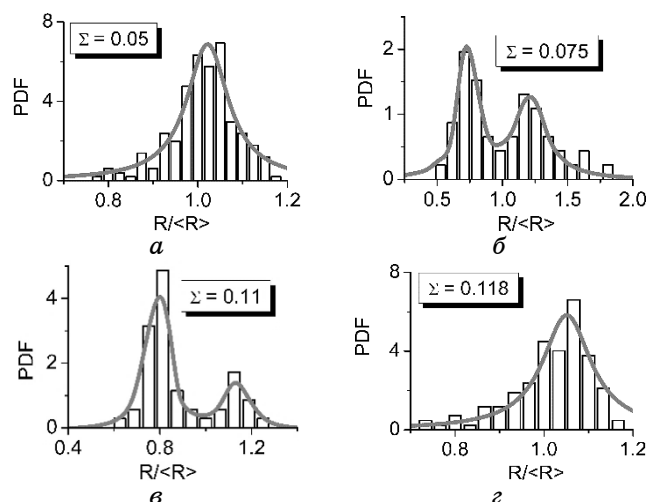


Рис. 34. Розподіли структур за розмірами $R/\langle R \rangle$ у квазістаціонарному режимі при різних значеннях інтенсивності шуму Σ .³⁴

зподілом Лоренца. При $\Sigma = 0,075$, коли реалізуються як сферичні острови адсорбату, так і видовжені структури, відповідний розподіл є бімодальним та добре апроксимується змішаним розподілом Лоренца, який представляється сумою двох Лоренціанів (див. рис. 34, б). Аналогічна ситуація реалізується і при $\Sigma = 0,11$, коли формуються сферичні та видовжені отвори в матриці адсорбату (див. рис. 34, в). При великих значеннях інтенсивності флюктуацій розподіл отворів за розмірами є унімодальним та дається розподілом Лоренца (див. рис. 34, г). Аналогічні бімодальні розподіли експериментально спостерігалися при адсорбції $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ на $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}$ (111) [78] та при формуванні нанокластерів Ag на поверхні TiO_2 (110) [79].

5.3. Вплив флюктуацій напруженості поля на динаміку формування поверхневих структур

Наприкінці розділу дослідимо вплив флюктуацій напруженості підведеного до підкладинки електричного поля з інтенсивністю σ^2 на динаміку структурування зростаючої поверхні, тип та розмір поверхневих структур. Для цього покладемо $\Sigma = 0$. Еволюцію морфології поверхні при фіксованих значеннях основних параметрів системи, $\alpha = 0,2$, $\varepsilon = 3,5$, $u = 1,0$, та різних значеннях інтенсивності флюктуацій сили анізотропії вертикальної дифузії адатомів між шарами σ^2 : $\sigma^2 < \sigma_m^2$ та $\sigma^2 > \sigma_m^2$ (див. рис. 20) представлено зліва направо на рис. 35, а та рис. 35, б відповідно.

З одержаних результатів випливає, що в процесі конденсації піс-

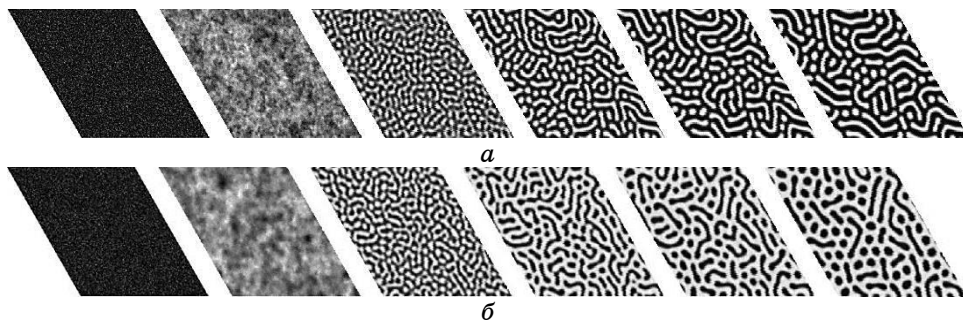


Рис. 35. Еволюція морфології поверхні (зліва направо) при $\alpha = 0,2$, $\varepsilon = 3,5$, $u = 1,0$ та: а) $\sigma^2 = 0,5$; б) $\sigma^2 = 2,5$.³⁵

ля певного інкубаційного періоду внаслідок взаємодії адсорбату реалізуються процеси самоорганізації (структурування) адсорбату: утворення великої кількості дрібних кластерів адсорбату. Ці кластери взаємодіють між собою і в залежності від умов конденсації утворюють стаціонарну картину морфології поверхні, показаної в останній колонці на рис. 35. Проаналізуємо детально динаміку структурування поверхні при різних значеннях інтенсивності флюктуацій напруженості підведеного до підкладинки зовнішнього електричного поля. При малих значеннях інтенсивності шуму (див. рис. 35, а при $\sigma^2 = 0,5$) сформовані, з початкової Гаусової конфігурації, невеликі кластери адсорбату ростуть у розмірах і при великих часах конденсації формують стаціонарну картину морфології поверхні з фіксованою кількістю островів адсорбату різної форми (сферичні і витягнуті кластери). При підвищених значеннях інтенсивності шуму (див. рис. 35, б при $\sigma^2 = 2,5$) флюктуації напруженості електричного поля біля підкладинки приводять до збільшення концентрації адсорбату на шарі, і в процесі конденсації взаємодія сформованих кластерів адсорбату приводить до формування відокремлених отворів різної форми всередині матриці адсорбату. Таким чином, флюктуації напруженості електричного поля впливають на динаміку процесів структурування поверхні та керують типом поверхневих структур; а збільшення інтенсивності флюктуацій зовнішнього поля приводить до морфологічної трансформації зростаючої поверхні з відокремлених островів адсорбату на підкладинці до відокремлених отворів всередині матриці адсорбату.

Для детального аналізу впливу флюктуацій напруженості електричного поля біля підкладинки на динаміку структуроутворення далі розглянемо еволюцію середньої концентрації адсорбату на шарі, $\langle x \rangle(t)$ та дисперсії поля концентрації $\langle (dx)^2 \rangle(t)$. Відповідні часові залежності наведено на рис. 36, а та рис. 36, б, відповідно, при фіксованих значеннях коефіцієнта адсорбції α , енергії взаємодії адсорбату

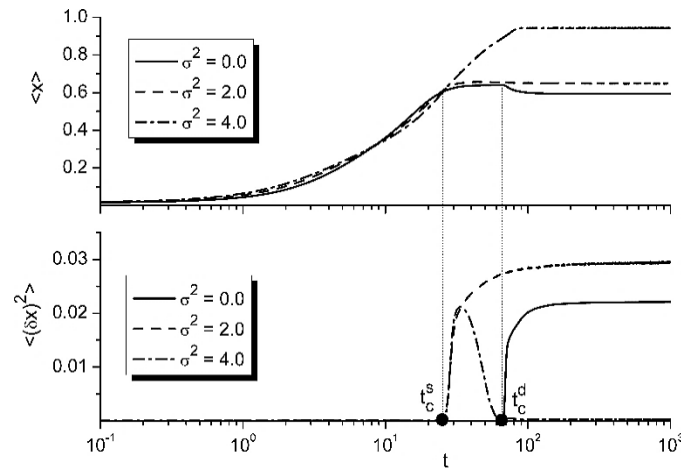


Рис. 36. Еволюція середньої концентрації адсорбату $\langle x \rangle$ та параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle$ при $\alpha = 0,2$, $\varepsilon = 3,5$, $u = 1,0$ та різних значеннях інтенсивності флюктуацій напруженості електричного поля σ^2 .³⁶

ε та напруженості електричного поля біля підкладинки (сили анізотропії вертикальної дифузії адатомів між сусідніми шарами) u . Тут динаміку детерміністичної системи показано суцільними кривими. Спочатку проаналізуємо вплив флюктуацій зовнішнього потоку на динаміку середньої концентрації адсорбату, та дисперсії при $\sigma^2 = 2$, що представлено штриховими кривими на рис. 36, а та рис. 36, б, відповідно. Перш за все, слід зазначити, що під час інкубаційного періоду суттєвої різниці в динаміці обох статистичних моментів не спостерігається. Проте, сам інкубаційний час для стохастичного моделю t_c^s є меншим, порівняно із часом t_c^d для детерміністичного моделю (порівняйте суцільну та штрихову криві на рис. 36, б).

Таким чином, врахування флюктуацій напруженості підведеного до підкладинки електричного поля приводить до індукованого шумом пришвидшення процесів упорядкування. Топологія часової залежності дисперсії поля концентрації $\langle (\delta x)^2 \rangle$ у стохастичному моделі з $\sigma^2 = 2$ є подібною до детерміністичного моделю: починаючи з $t = t_c^s$ параметер порядку зростає та досягає свого стаціонарного ненульового значення $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}^s$. При цьому виконання нерівності $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}^s > \langle (\delta x)^2 \rangle_{st}^d$ свідчить про формування більш впорядкованої просторової конфігурації адсорбату на шарі у стохастичному моделі: поверхневі структури стають більш щільними внаслідок формування більш чіткої межі між щільною та розбавленою фазами. Слід

також відмітити, що у стохастичному моделі процеси самоорганізації адсорбату при $t = t_c^s$ не приводять до зменшення концентрації адсорбату, порівняно із детерміністичною системою. При $\sigma^2 = 2$ середня концентрація адсорбату монотонно зростає та, при $t > t_c^s$, досягає стаціонарного значення $\langle x \rangle_{st}^s$ (див. рис. 36, а).

Динаміку обох статистичних моментів при досить великих значеннях інтенсивності шуму $\sigma^2 = 4 > \sigma_{c1}^2$ (див. суцільні криві на рис. 19) наведено штрих-пунктирними кривими на рис. 36, а, б. Видно, що середня концентрація адсорбату монотонно зростає з часом та при тривалій конденсації набуває стаціонарного значення. При цьому, порівнюючи результати для $\sigma^2 = 2$ та $\sigma^2 = 4$ видно, що стаціонарне значення $\langle x \rangle_{st}^s$ збільшується з ростом інтенсивності флюктуацій напруженості підведеного до підкладинки, зовнішнього електричного поля. Динаміка параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle$ суттєво відрізняється в обох випадках стохастичного моделю. Не зважаючи на те, що інкубаційний час t_c^s майже не залежить від інтенсивності флюктуацій, параметр порядку збільшується з часом, досягає свого максимального значення та зменшується, приймаючи стаціонарне значення $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}^s = 0$. Останнє свідчить про гомогенізацію розподілу адсорбату на шарі (перехід в область A_{II} на діаграмі стійкості на рис. 19). Таким чином, при великих значеннях інтенсивності флюктуацій напруженості електричного поля можливі тільки перехідні структури: збільшення інтенсивності шуму приводить до розупорядкування системи, тобто стабілізації однорідного стану.

З метою проведення детального дослідження впливу флюктуацій напруженості підведеного до підкладинки електричного поля на стаціонарну картину розподілу адсорбату на шарі проаналізуємо залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату $\langle x \rangle_{st}^s$ та параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}^s$ від інтенсивності шуму σ^2 . Одержані результати при фіксованих значеннях коефіцієнта адсорбції $\alpha = 0,2$, сили анізотропії $u = 1,0$ та енергії взаємодії адсорбату $\varepsilon = 3,5$ наведено на рис. 37 з типовими ілюстраціями квазістаціонарного розподілу адсорбату при різних значеннях інтенсивності флюктуацій. Як було показано на рис. 19 та рис. 36 при таких значеннях параметрів системи навіть в детермінованому випадку ($\sigma^2 = 0$) при конденсації внаслідок процесів самоорганізації на поверхні шару формуються стійкі відокремлені структури адсорбату. З рисунку 37 видно, що зі збільшенням інтенсивності флюктуацій $\sigma^2 < \sigma_s^2$ обидва

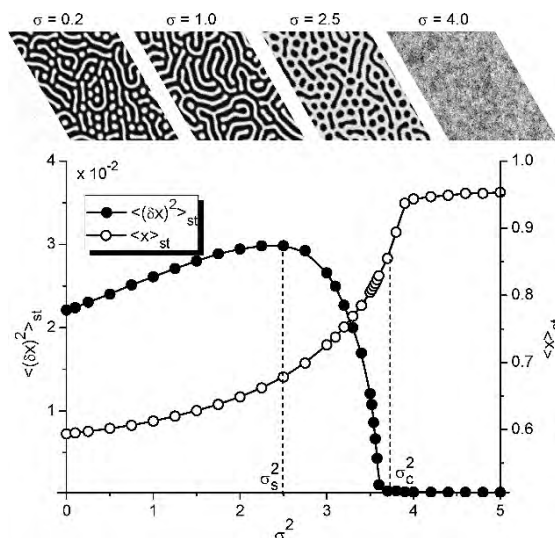


Рис. 37. Залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату $\langle x \rangle_{st}$ та параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ від інтенсивності шуму σ^2 при $\alpha = 0,2$, $u = 1.0$ та $\varepsilon = 3,5$. Зверху представлено ілюстрації квазістаціонарного розподілу адсорбату при різних значеннях інтенсивності флюктуацій.³⁷

стаціонарні значення середньої концентрації $\langle x \rangle_{st}$ та параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ зростають: відбувається упорядкування просторового розподілу адсорбату зі збільшенням його концентрації. При $\sigma^2 = \sigma_s^2$ параметер порядку досягає максимального значення і потім зменшується при $\sigma^2 < \sigma_c^2$ (див. затушовані кружки на рис. 37). У випадку $\sigma^2 > \sigma_c^2$ маємо $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st} \approx 0$, тоді як стаціонарне значення середньої концентрації адсорбату продовжує зростати зі збільшенням інтенсивності флюктуацій (див. пусті кружки на рис. 37). При великих значеннях інтенсивності шуму його зростання не впливає на величину $\langle x \rangle_{st}$. У верхній панелі на рис. 37 наведено ілюстрації типової картини стаціонарного просторового розподілу адсорбату на шарі.

Видно, що збільшення інтенсивності флюктуацій (зліва направо) приводить до зміни морфології поверхні від відокремлених структур адсорбату до відокремлених отворів в матриці адсорбату (див. знімки при $\sigma^2 = 0,2, 1,0, 2,5$ на рис. 37). При великих значеннях інтенсивності флюктуацій адсорбат з високою концентрацією однорідно розподіляється по шару (див. знімок при $\sigma^2 = 4$ на рис. 37). Слід відзначити, що одержане в рамках процедури числового моделювання критичне значення інтенсивності флюктуацій σ_c^2 добре узго-

джується із результатами лінійного аналізу системи на стійкість (див. діаграму стійкості на рис. 19). Крім того, порівнюючи результати аналізу на стійкість та чисельного моделювання одержуємо $\sigma_m^2 < \sigma_s^2$ (див. рис. 20). Це означає, що максимальне значення показника стійкості $\lambda(\kappa_m)$, що відповідає σ_m^2 , пов'язане з критичним значенням інтенсивності шуму, коли реалізується морфологічне перетворення поверхні. Таким чином, при $\sigma^2 = \sigma_m^2$ на поверхні шару реалізується лабіринтоподібна структура з перколяційними кластерами адсорбату. При цьому найбільш упорядкована структурована поверхні реалізується при $\sigma^2 = \sigma_s^2$, коли всередині матриці адсорбату утворюються відокремлені отвори (див. знімок при $\sigma^2 = 2,5$ у верхній панелі на рис. 37).

Далі розглянемо випадок $\alpha = 0,2$, $u = 1,0$ та $\varepsilon = 3,2$. Як було показано при лінійному аналізі (див. штрихові криві на рис. 19), при такому наборі параметрів системи збільшення інтенсивності флюктуацій σ^2 приводить до переходу з області однорідного розподілу адсорбату з малою концентрацією (область A_I) до області формування стійких просторових структур (область B) при $\sigma^2 = \sigma_p^2$ та до області однорідного розподілу адсорбату з високою концентрацією (область A_{II}) при $\sigma^2 = \sigma_{c2}^2$. Результати числових симуляцій щодо залежності стаціонарної концентрації адсорбату $\langle x \rangle_{st}$ та стаціонарного значення параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ наведено на рис. 38. З рисунку видно,

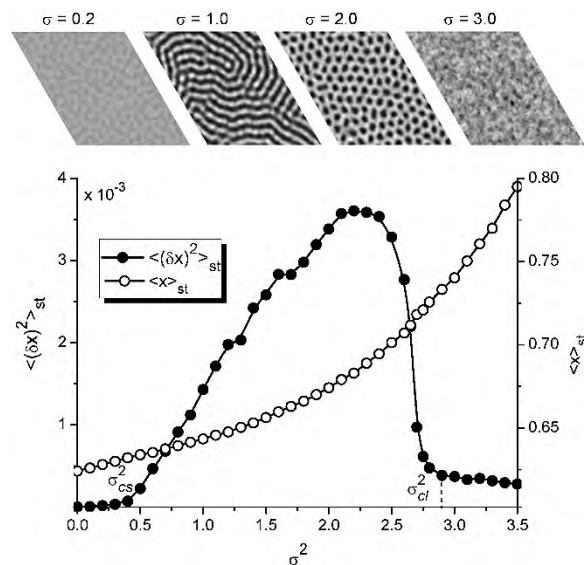


Рис. 38. Залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату $\langle x \rangle_{st}$ та параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ від інтенсивності шуму σ^2 при $\alpha = 0,2$, $u = 1,0$ та $\varepsilon = 3,2$. Зверху представлено ілюстрації квазістаціонарного розподілу адсорбату при різних значеннях інтенсивності флюктуацій.³⁸

що стаціонарне значення середньої концентрації адсорбату монотонно зростає зі збільшенням інтенсивності шуму (див. пусті кружки на рис. 38). Залежність стаціонарного значення параметра порядку від інтенсивності шуму (див. затушовані кружки на рис. 38) ілюструє, описану в розділі аналізу на стійкість, реверсивну картину упорядкування. У детерміністичному моделі та при малих значеннях інтенсивності шуму, при $\sigma^2 < \sigma_{cs}^2$, для параметра порядку маємо $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st} \approx 0$. Тут адсорбат однорідно розподіляється по шарові без будь-яких стійких просторових структур (див. ілюстрацію просторового розподілу адсорбату на верхній панелі рис. 38 при $\sigma^2 = 0,2$). При $\sigma_{cs}^2 < \sigma^2 < \sigma_{cl}^2$ стаціонарне значення параметра порядку починає зростати зі збільшенням інтенсивності флюктуацій, досягає максимального значення та спадає (див. затушовані кружки на рис. 38). При цьому морфологія поверхня змінюється з відокремлених структур адсорбату до відокремлених отворів в матриці адсорбату (див. ілюстрації розподілів адсорбату при $\sigma^2 = 1$ та $\sigma^2 = 2$ на верхній панелі на рис. 38). При великих значеннях інтенсивності флюктуацій ($\sigma^2 > \sigma_{cl}^2$) шум приводить до гомогенізації розподілу адсорбату (див. ілюстрацію розподілу адсорбату при $\sigma^2 = 3$ на верхній панелі на рис. 38). Таким чином, проведені числові симуляції узгоджуються з результатами лінійного аналізу на стійкість, проведеного у попередньому розділі, щодо індукованих шумом реверсивних процесів структурування поверхні.

Далі проаналізуємо кореляційні властивості квазістаціонарних розподілів адсорбату при різних значеннях флюктуацій напруже-

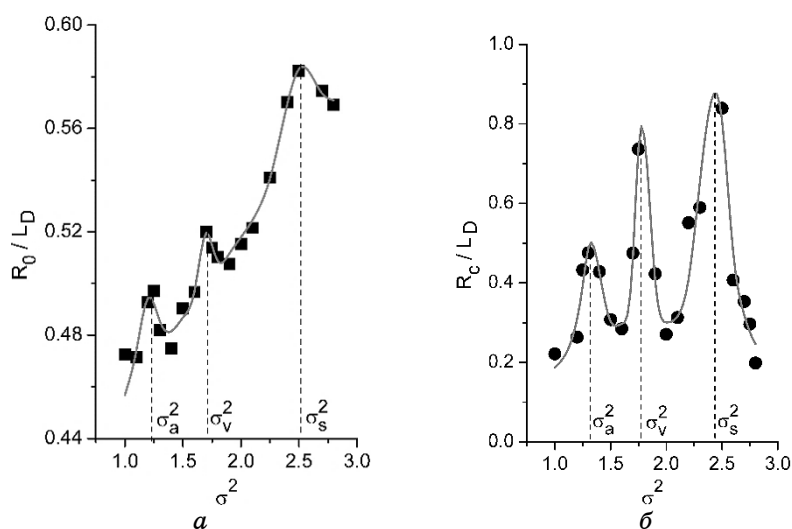


Рис. 39. Залежності періоду просторових збурень R_0 (а) та кореляційного радіуса R_c (б) від інтенсивності флюктуацій σ^2 при $\alpha = 0,2$, $u = 1,0$, $\varepsilon = 3,5$.³⁹

ності електричного поля, підведеного до підкладинки, аналізуючи двоточкову автокореляційну функцію (20) та розраховуючи радіус кореляції R_c та період просторових збурень R_0 при різних значеннях інтенсивності флюктуацій σ^2 . Одержані результати представлено на рис. 39, а, б.

На рисунку 40 наведено типові ілюстрації стаціонарних просторових розподілів адсорбату при різних значеннях інтенсивності флюктуацій та фіксованих $\alpha = 0,2$, $u = 1,0$ та $\varepsilon = 3,5$.

З одержаних результатів видно, що з ростом інтенсивності флюктуацій період просторових збурень R_0 зростає немонотонним чином. На залежності $R_0(\sigma^2)$ видно три піки, що знаходяться при σ_a^2 , σ_v^2 та σ_s^2 (див. рис. 39, а). Залежність $R_c(\sigma^2)$ на рис. 39, б також характеризується наявністю трьох піків при тих самих значеннях інтенсивності флюктуацій σ^2 . Останній пік при $\sigma^2 = \sigma_s^2$ відповідає максимальному значенню стаціонарного параметра порядку $\langle(\delta x)^2\rangle_{st}$ (див. рис. 37). Аналізуючи залежності $R_0(\sigma^2)$ та $R_c(\sigma^2)$ та зміну морфології поверхні при збільшенні інтенсивності флюктуацій, показані на рис. 40, можна зробити висновок, що при $\sigma^2 = \sigma_a^2$ реалізується морфологічний перехід у просторовому розподілі адсорбату від відокремлених структур адсорбату до лабіринтоподібної структури з перколювальними кластерами адсорбату (див. знімки при $\sigma^2 = 0,75$ та $\sigma^2 = 1,5$ на рис. 40). При перебільшенні інтенсивності флюктуацій значення $\sigma^2 = \sigma_v^2$ адсорбат самоорганізується з формуванням відокремлених отворів в матриці адсорбату (пор. знімки при $\sigma^2 = 1,75$ та $\sigma^2 = 2,0$ на рис. 40). Варто відзначити, що критичне значення σ_a^2 , яке відповідає за зміну морфології поверхні від відокремлених структур адсорбату через лабіринтоподібну структуру

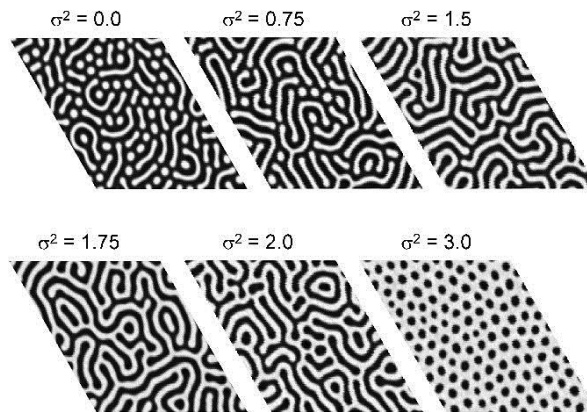


Рис. 40. Типові ілюстрації стаціонарних просторових розподілів адсорбату при різних значеннях інтенсивності флюктуацій σ^2 при $\alpha = 0,2$, $u = 1,0$, $\varepsilon = 3,5$.⁴⁰

до відокремлених отворів в матриці адсорбату, добре узгоджується із значенням σ_m^2 , одержаним в рамках лінійного аналізу на стійкість, проведеного у попередньому розділі, коли показник стійкості $\lambda(\kappa_m)$ приймає максимальне значення (див. вставку на рис. 20).

Далі проаналізуємо зміну кількості поверхневих структур (островів адсорбату та отворів) N та їх розміру при збільшенні інтенсивності флюктуацій. Для розрахунку розміру структур будемо аналізувати середню площу відповідних структур $\langle S \rangle$. Одержані результати наведено на рис. 41, а, б. Спочатку розглянемо випадок малих значень інтенсивності шуму $\sigma^2 < \sigma_a^2$, коли у процесі конденсації формуються відокремлені структури адсорбату. Відповідні результати показано кривими із затушованими кружками та затушованими квадратами на рис. 41, а, б. З рисунків видно, що зі збільшенням значення інтенсивності флюктуацій середня площа островів адсорбату монотонно зростає, а їх кількість зменшується.

Таким чином, індуковані флюктуаціями процеси взаємодії островів адсорбату між собою приводять до формуванням видовжених структур адсорбату з подальшим формуванням перколювального кластера адсорбату. Такі кластери можливі, коли інтенсивність флюктуацій σ^2 приймає значення з інтервалу (σ_a^2, σ_v^2) . При $\sigma^2 > \sigma_v^2$ просторова конфігурація адсорбату представляє собою матрицю з відокремленими отворами всередині. При чому, середня площа таких отворів монотонно зменшується з ростом інтенсивності флюктуацій (див. криву з пустими кружечками на рис. 41, а), тоді як кіль-

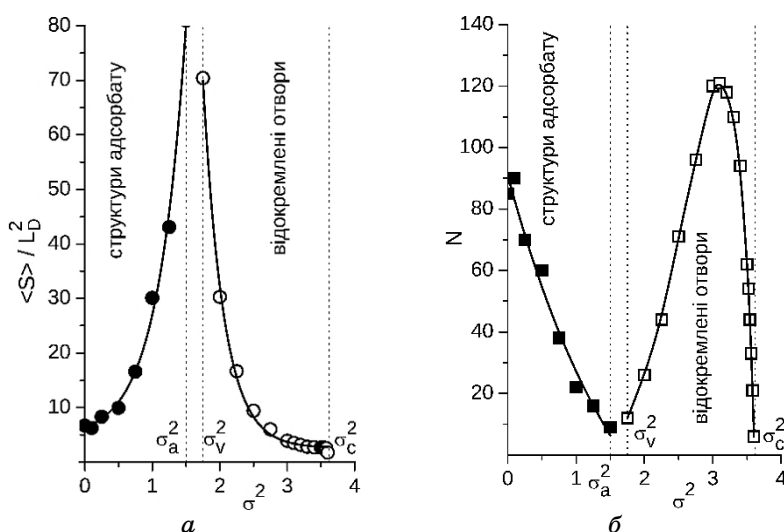


Рис. 41. Залежності середньої площі поверхневих структур (а) та їх кількості (б) від інтенсивності флюктуацій σ^2 при: $\alpha = 0,2$, $u = 1,0$, $\varepsilon = 3,5$.⁴¹

кість отворів зростає, набуває максимального значення та згодом зменшується з $\sigma^2 < \sigma_c^2$ (див. криву з пустими квадратами на рис. 41, б). Така немонотонна поведінка кількості отворів свідчить, що при збільшенні інтенсивності флюктуацій від σ_v^2 приводить до організації (виділенню) отворів великого розміру, згодом їх кількість зростає, тоді як середній розмір зменшується. При підвищених значеннях інтенсивності флюктуацій малі отвори, розмір яких не перевищує певне критичне значення, стають нестійкими, і загальна кількість отворів зменшується. Цей результат добре узгоджується із зростаючою залежністю стаціонарного значення середньої концентрації адсорбату $\langle x \rangle_{st}$ від інтенсивності флюктуацій σ^2 (див. рис. 37).

Досі ми досліджували вплив інтенсивності зовнішніх флюктуацій напруженості електричного поля біля підкладинки на динаміку формування поверхневих структур та їх статистичні властивості при фіксованих параметрах системи. У той же час відповідно до побудованого моделю росту наноструктурованих тонких плівок при конденсації у системах «плазма–конденсат» інтенсивність флюктуацій σ^2 напруженості електричного поля є пропорційною до середнього значення цієї напруженості u . Таким чином, в реальному експерименті зростання середньої величини напруженості поля приводить до зростання інтенсивності її флюктуацій. Проведений у попередньому розділі аналіз досліджуваної системи на стійкість та проведені у цьому розділі числові симуляції показують, що одночасне збільшення як u , так і σ^2 всередині області B на рис. 19 забезпечить формування стійких поверхневих структур під час осадження. Виявлене індуковане шумом морфологічне перетворення в структурі шару від відокремлених структур адсорбату на поверхні підкладинки до відокремлених отворів в матриці адсорбату вказує на те, що формування відокремлених компактних островів адсорбату при фіксованих інших параметрах системи, буде реалізовуватись при значеннях напруженості електричного поля u та інтенсивності його флюктуацій σ^2 поблизу верхньої границі області B (див. зліва на рис. 19). При подальших розрахунках зафіксуємо $\alpha = 0,2$ й $\varepsilon = 3,5$ (суцільні прямі на рис. 19 зліва) та сконцентруємо нашу увагу на встановленні впливу відношення інтенсивності флюктуацій напруженості електричного поля до його середнього значення σ^2/u (NOSr — від noise-over-signal ratio) на зміну статистичних властивостей відокремлених структур адсорбату, враховуючи функціональну залежність $\sigma^2 = au - b$ при $u \geq 2,5$ (див. пунктирну пряму на рис. 19 зліва); a та b певні константи.

Спочатку проаналізуємо вплив NOSr на динаміку формування поверхневих структур та ступінь порядку в просторовому розподілі поля покриття в досліджуваній системі «плазма–конденсат». На рисунку 42, а наведено типові квазістаціонарні знімки морфології

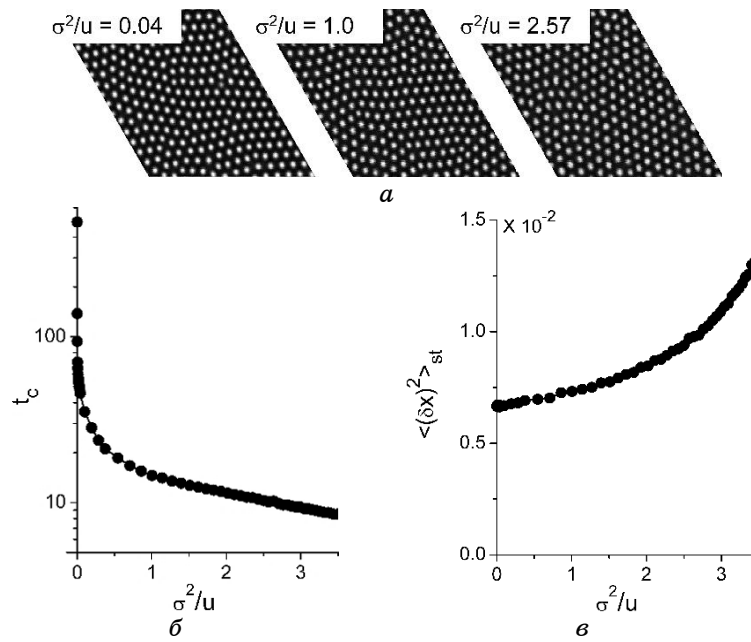


Рис. 42. Типові ілюстрації морфології поверхні при різних значеннях відношення σ^2/u (а). Залежності (б) інкубаційного періоду t_c та (в) стаціонарного значення параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ від співвідношення σ^2/u .⁴²

поверхні при різних значеннях NOSr σ^2/u . Звідси випливає, що у випадку функціональної залежності інтенсивності флюктуацій зовнішнього потоку σ^2 від його сили u морфологія поверхні залишається незмінною: існування відокремлених кластерів адсорбату сферичної форми.

На рисунку 42, б наведено залежність моменту часу t_c , що визначає тривалість інкубаційного періоду та початок процесів формування островів, від співвідношення σ^2/u . З рисунку видно, що у порівнянні з детермінованим випадком з $\sigma^2/u = 0$ збільшення NOSr приводить до зменшення значення часу t_c , що означає прискорення процесів упорядкування (структурування поверхні). При великих значеннях σ^2/u момент часу t_c незначно зменшується з ростом NOSr. Аналогічний результат був знайдений при фіксованому u шляхом збільшення інтенсивності шуму σ^2 (див. рис. 36). Однак у цьому випадку таке прискорення було пов'язане з флюктуаційно-індукованим перетворенням морфології поверхні від розділених кластерів адсорбату до розділених отворів всередині матриці адсорбату. У випадку функціональної залежності інтенсивності шуму σ^2 від середнього значення сили анізотропії u морфологія поверхні залишається незмінною (див. рис. 42, а). Отже, пришвидшення процесів упорядкування, що ілюструє рис. 42, б, пов'язано зі зростаючим впливом як детерміно-

ваної, так і стохастичної частин зовнішнього потоку, викликаного наявністю електричного поля поблизу підкладинки.

На рисунку 42, в наведено розраховану залежність стаціонарного значення параметра порядку u у квазістаціонарному випадку $\langle(\delta x)^2\rangle_{st}$ від співвідношення σ^2/u . З нього випливає, що параметер порядку монотонно зростає зі збільшенням σ^2/u . Останнє свідчить про формування більш впорядкованої (добре структурованої) поверхні при більших значеннях σ^2/u . Цей ефект також пов'язаний із одночасним впливом як сили анізотропії в переходах адатомів між шарами, так і її флюктуаціями, а не з морфологічними трансформаціями поверхні, як це було у випадку постійного значення u (див. рис. 37 та рис. 38).

Далі проаналізуємо еволюцію середнього розміру сферичних структур адсорбату при зміні співвідношення σ^2/u . Розрахунок лінійного розміру R кожного кластера адсорбату будемо проводити, використовуючи співвідношення $R = \sqrt{S/\pi}$. Динаміку усередненого лінійного розміру $\langle R \rangle$ по всіх структурах адсорбату для детермінованої (порожні квадрати) та стохастичної (заповнені квадрати) систем показано на рис. 43.

Тут час відраховується від відповідного значення t_c (після закінчення інкубаційного періоду), яке падає з ростом відношенням σ^2/u (див. рис. 42, б). На залежності $\langle R \rangle(t)$ можна виділити чотири різних етапи

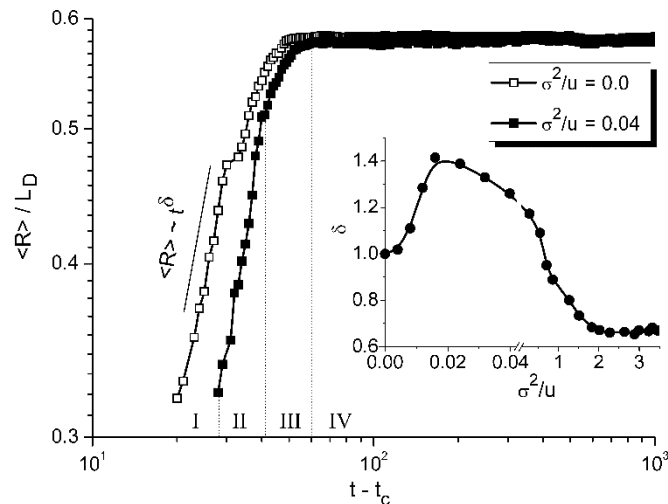


Рис. 43. Еволюція середнього лінійного розміру островів адсорбату $\langle R \rangle$ в одиницях дифузійної довжини, розрахованого після закінчення інкубаційного періоду t_c при різних значеннях співвідношення σ^2/u . На вставці наведено залежність показника росту середнього розміру δ від σ^2/u .⁴³

еволюції середнього радіуса (див. криву з заповненими квадратами на рис. 43): формування островів адсорбату (I); стадія росту (II); стадія огрубіння (III); квазістаціонарний режим еволюції середнього розміру островів адсорбату (IV). Варто зазначити, що стадія росту характеризується степеневою асимптотикою $\langle R \rangle(t) \propto t^\delta$ з показником росту δ . Як було показано вище, для детермінованої системи з $\sigma^2 = 0$ показник росту приймає значення 1, що свідчить про реалізацію лінійного закону росту середнього розміру островів адсорбату (див. криву з пустими квадратами на рис. 43). У стохастичній системі зміна значення співвідношення σ^2/u приводить до зміни в значенні показника росту середнього розміру структур δ , як це показано на вставці на рис. 43. Збільшення відношення σ^2/u забезпечує збільшення показника росту до $\delta \approx 1,4$, що означає прискорення процесів росту лінійного розміру структур адсорбату за рахунок сумісного впливу як сили анізотропії, так і інтенсивності її флюктуацій. З подальшим зростанням співвідношення значення σ^2/u показник росту δ приймає менші значення та при великих $\sigma^2/u > 2$ залишається не змінним, приймаючи значення $\delta \approx 0,65$ (див. вставку на рис. 43). Таким чином, відношення σ^2/u визначає динаміку росту середнього розміру структур адсорбату лише при невеликих значеннях інтенсивності флюктуацій $\sigma^2 < 2u$.

Далі розглянемо вплив зовнішнього потоку, викликаного електричним полем, на середній розмір відокремлених островів адсорбату у квазістаціонарному режимі. Відповідні результати показані на рис. 44. На рисунку 44, а показано розподіл островів адсорбату за

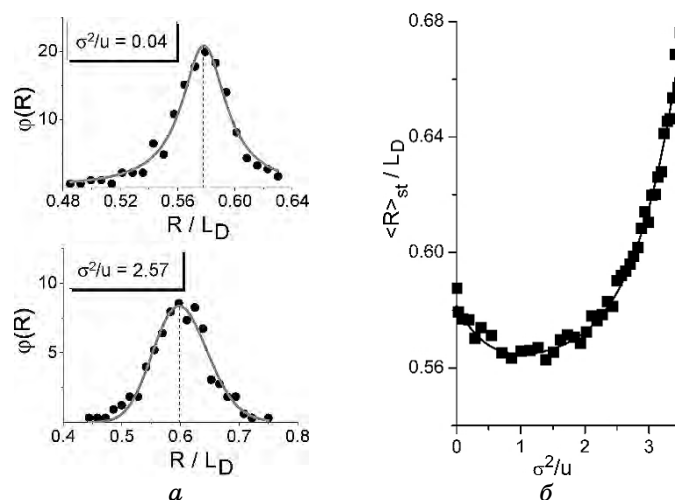


Рис. 44. Розподіли структур адсорбату за розмірами у квазістаціонарному режимі при різних значеннях співвідношення σ^2/u (а) та залежність середнього стаціонарного значення лінійного розміру структур адсорбату $\langle R \rangle_{st}$ від σ^2/u .⁴⁴

розмірами при малих ($\sigma^2/u = 0,04$) та великих ($\sigma^2/u = 2,57$) значеннях NOSr: символи відповідають числовим даним, які добре узгоджуються з розподілом Лоренца, показаним кривими.

Видно, що збільшення відношення σ^2/u приводить до збільшення ширини розподілу (дисперсії) $\phi(R)$. Останнє свідчить про те, що острови адсорбату характеризуються різними розмірами. Крім того, найбільш ймовірне значення розміру острова адсорбату, що відповідає максимальному значенню $\phi(R)$ (показано пунктирними лініями на рис. 44, а) збільшується зі зростанням співвідношення σ^2/u . Детальний аналіз впливу співвідношення σ^2/u на середній розмір островів адсорбату дозволяє одержати залежність $\langle R \rangle_{st}(\sigma^2/u)$, показану на рис. 44, б. Видно, що з ростом σ^2/u величина $\langle R \rangle_{st}$ зменшується, досягає мінімального значення при $\sigma^2/u \approx 1$ і потім монотонно збільшується. Таким чином, спільний вплив детермінованої та стохастичної частин зовнішнього потоку при формуванні відокремлених островів адсорбату керує динамікою формування структур, впорядкованістю зростаючої поверхні, законом зростання середнього розміру островів адсорбату то його стаціонарним значенням.

5.4. Багат шарове подання результатів одношарового наближення

Представлені результати відповідають процесам формування структур на проміжному n -му шарі системи з N шарів. Згідно з побудованим моделлю ширина тераси багат шарової пірамідальної структури, побудованої з усіх відокремлених структур, визначається параметром Δ , який для конкретного випадку обчислювальної ґратки лінійного розміру $L_0 = 256$ і фіксованого $\beta = 0,1$ дає $\Delta = 13$ в одиницях ґратки. Для визначення значення ширини тераси d для кожної пірамідальної багат шарової структури (див. рис. 1) в одиницях обчислювальної сітки будемо діяти у наступний спосіб. Згідно з визначенням загальної площі, займаної адсорбатом на n -му шарі, $S_n = \pi r_n^2$, для відповідної загальної площі на попередньому $(n - 1)$ -му шарі маємо $S_{n-1} = \pi r_{n-1}^2$, причому $r_{n-1} = r_n + \Delta$. Це дає:

$$S_{n-1} = S_n + 2\Delta\sqrt{\pi S_n} + \pi\Delta^2. \quad (21)$$

З іншого боку, лінійний розмір кожної i -ї пірамідальної структури r_{ni} зменшується з ростом номеру шару n на величину ширини тераси d наступним чином: $r_{n-1,j} = r_{n,j} + d$ (див. рис. 1). Таким чином, площа, яку займає кожна i -та структура на $(n - 1)$ -му рівні визначається з рівняння: $s_{n-1,i} = s_{n,i} + 2d\sqrt{\pi s_{n,i}} + \pi d^2$. Беручи суму за всіма M структурами одержуємо:

$$S_{n-1} = S_n + 2d \sum_i^M \sqrt{\pi s_{ni}} + M\pi d^2. \quad (22)$$

Розв'язавши рівняння (21) і (22), встановимо ширину тераси кожної пірамідальної структури d як розв'язок квадратного рівняння:

$$d = \frac{1}{\pi M} \left\{ \left[\left(\sum_{i=1}^M \sqrt{\pi s_{ni}} \right)^2 + \pi M \left(2\Delta \sqrt{\pi S_n} + \pi \Delta^2 \right) \right]^{1/2} - \sum_{i=1}^M \sqrt{\pi s_{ni}} \right\}. \quad (23)$$

Таким чином, використовуючи обчислені значення площ кожної структури s_{ni} та загальне число структур M , можна встановити значення ширини тераси d в одиницях розміру обчислювальної ґратки L_0 і побудувати багатошарову систему з N шарів, де лінійний розмір кожної i -ї структури зменшується на d зі зростанням номеру шару n . Для досліджуваного випадку $L_0 = 256$ і $\beta = 0,1$ з рівняння (23) одержуємо $d = 1$. При відтворенні багатошарової структури будемо враховувати, що перший шар повністю зайнятий адсорбатом, а найвищий шар характеризується структурами адсорбату з лінійним розміром, рівним ширині тераси d . Типові результати для двовимірних структур на проміжному n -му шарі та відповідних побудованих N -шарових структур з шириною тераси $d = 1$ при різних значеннях сили анізотропії u наведено на рис. 45, де вказано номер поточного шару n для двовимірного представлення та загальну можливу кількість шарів N у багатошарових структурах. Таким чином, варіюючи параметри моделю можна одержати багатошарові отвори в матриці

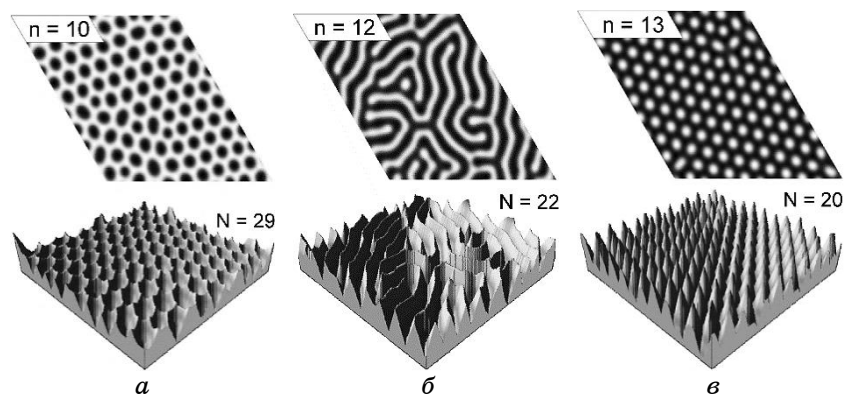


Рис. 45. Типові ілюстрації поверхневих структур при $L_0 = 256$, $\beta = 0,1$, $\alpha = 0,15$, $\varepsilon = 3,2$, $\sigma^2 = 0$, $\Sigma = 0$ та: а) $u = 0,4$, б) $u = 0,5$ та в) $u = 0,6$. Верхній рядок — двовимірні структури на n -тому шарі багатошарової системи; нижній рядок — сконструйовані багатошарові структури в системі з загальною кількістю N шарів.⁴⁵

адсорбату (рис. 45, *а*), лабіринтоподібні структури (рис. 45, *б*) та відокремлені конусоподібні структури адсорбату (рис. 45, *в*).

Для проведення оцінки одержаних даних щодо лінійного розміру поверхневих структур використаємо формулу для визначення дифузійної довжини $L_D = \sqrt{k_{\leftrightarrow} / k_d^0} = a^2 \exp([E_d - E_D] / T)$ та відомі експериментальні дані [80]: $E_D = 0,24$ еВ та $E_d = 0,44$ еВ. Для реальних значень температури всередині камери $T = 773$ К одержуємо $L_D \approx 50$ нм. Таким чином, для результатів щодо лінійного розміру структур адсорбату/отворів на рис. 41, *а* маємо $\langle R_a \rangle \in 63\text{--}90$ нм (для відокремлених кластерів адсорбату) та $\langle R_v \rangle \in 40\text{--}90$ нм (для відокремлених отворів всередині матриці адсорбату) на приблизно половині висоти зростаючої поверхні. Для результатів щодо лінійного розміру структур з рис. 44, *б* маємо $R \in 28\text{--}35$ нм. Одержані дані добре узгоджуються з експериментально спостережуваними величинами щодо розмірів поверхневих структур при конденсації [80–83].

6. ПРОСТОРОВО-ЧАСОВА ЕВОЛЮЦІЯ АДСОРБАТУ ПРИ БАГАТОШАРОВІЙ КОНДЕНСАЦІЇ

У попередніх розділах нами було досліджено просторово часову еволюцію адсорбату на виділеному (середньому) шарі багатошарової системи. Для більш детального аналізу процесів перерозподілу адсорбату на кожному рівні у цьому розділі будемо проводити числове моделювання процесу росту багатошарових структур, розглядаючи систему з семи шарів, вважаючи що останній сьомий шар представляє газову фазу.

6.1. Багатошаровий модель системи «плазма–конденсат»

Безрозмірний модель багатошарової конденсації (1) в системі «плазма–конденсат» набуває наступного вигляду:

$$\begin{aligned} \partial_t x_1 = & \alpha(1 - x_1)(1 - x_2) - x_1(1 - x_2)e^{-2\epsilon x_1} + D_b(x_2 - x_1) - \\ & - u x_1(1 - x_2) + \nabla \left[\nabla x_1 - \epsilon \mu(x_1) \nabla \left\{ x_1 + (1 + \rho_0^2 \nabla^2)^2 x_1 \right\} \right] + \xi_1(\mathbf{r}, t); \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} & \vdots \\ \partial_t x_n = & \alpha x_{n-1}(1 - x_n)(1 - x_{n+1}) - x_n(1 - x_{n+1})e^{-2\epsilon x_n x_{n-1}} + \\ & + D_b(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) + u[x_{n-1}(1 - x_n) - x_n(1 - x_{n+1})] + \\ & + \nabla \left[\nabla x_n - \epsilon \mu(x_n) x_{n-1} \nabla \left\{ x_n + (1 + \rho_0^2 \nabla^2)^2 x_n \right\} \right] + \xi_n(\mathbf{r}, t); \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned}
& \vdots \\
\partial_t x_N &= \alpha(1 - x_N) - x_N e^{-2\varepsilon x_N x_{N-1}} + D_b(x_{N-1} - x_N) + u x_{N-1}(1 - x_N) + \\
& + \nabla \left[\nabla x_N - \varepsilon \mu(x_N) x_{N-1} \nabla \left\{ x_N + (1 + \rho_0^2 \nabla^2) x_N \right\} \right] + \xi_N(r, t).
\end{aligned} \quad (26)$$

Тут ми ввели флюктуаційні складові ξ_n для забезпечення статистичного опису динаміки системи. Ці стохастичні джерела вибрані у вигляді адитивних Гаусових статистично незалежних шумів з властивостями: $\langle \xi_n \rangle = 0$, $\langle \xi_n(\mathbf{r}, t) \xi_m(\mathbf{r}', t') \rangle = \delta_{n,m} \delta(t - t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Слід зазначити, що у даному випадку концентрація адсорбату на кожному n -тому шарі розраховується безпосередньо з відповідного еволюційного рівняння. Таким чином, ширина тераси багат шарових пірамідальних структур не є певним параметром системи (параметер β у дослідженнях в рамках одношарового наближення), а визначається значеннями основних параметрів системи, що зводяться до коефіцієнта адсорбції α , енергії взаємодії адсорбату ε та сили анізотропії u . Для проведення відповідних розрахунків у якості початкових умов покладемо: $\langle x_n(\mathbf{r}, 0) \rangle = \langle (\delta x_n(\mathbf{r}, 0))^2 \rangle = 0$ для $n = 2, \dots, N$; $\langle x_1(\mathbf{r}, 0) \rangle = 0$, $\langle (\delta x_1(\mathbf{r}, 0))^2 \rangle = 0, 1$, враховуючи $x_1(\mathbf{r}, 0) \geq 0$.

6.2. Динаміка росту багат шарових структур

Типові ілюстрації еволюції системи наведено на рис. 45. Видно, що з плином часу на підкладинці реалізуються різні типи поверхневих структур: за умови невисокої сили анізотропії u концентрація адсорбату в системі є великою і, як наслідок, реалізуються лабіринтоподібна структура адсорбату з відокремленими отворами (структурами вакансій), що представлено на рис. 45, *а*. При підвищених значеннях напруженості електричного поля біля підкладинки пришвидшений рух адатомів з нижніх шарів до верхніх приводить до формування відокремлених багат шарових структур адсорбату, що представлено на рис. 45, *б*.

Розглянемо еволюцію середньої концентрації адатомів на кожному шарі $\langle x_n \rangle$ та відповідної дисперсії $\langle (\delta x_n)^2 \rangle$, показані на рис. 46. Тут пронумеровані криві відносяться до середньої концентрації адсорбату (рис. 46, *а*) та дисперсії (рис. 46, *б*) на відповідному шарі. З рисунків видно, що перший шар (крива 1 на рис. 46, *а*) зростає від початку процесу конденсації. При цьому дисперсія $\langle (\delta x_1)^2 \rangle \approx 0$ протягом інкубаційного періоду t_c^1 (див. криву 1 на рис. 46, *б*). Коли досягається необхідне пересичення адсорбатом на першому шарі, адсорбат починає взаємодіяти, утворюючи відокремлені структури адсорбату (див. рис. 45, *б* при $t = 10$). Ненульова концентрація на другому шарі з'являється після певного інкубаційного періоду, необхідного для агломерації адатомів на першому шарі в щільну фазу, що відіграє

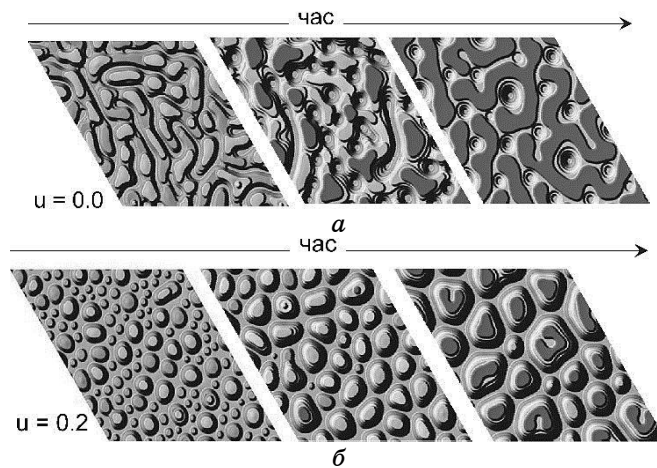


Рис. 46. Типові ілюстрації динаміки росту багатошарових поверхневих структур при конденсації при $\alpha = 0,2$, $\varepsilon = 4,0$.⁴⁶

роль субстрату (підкладинки) для утворення наступного шару. Цей процес повторюється для наступних шарів (див. рис. 45, б при $t = 50$ та $t = 100$). Як було показано вище, формування структур (островів адсорбату) на будь-якому $(n + 1)$ -му шарі можливе при досягненні критичної концентрації адсорбату на даному шарі та реалізації відповідного розміру островів адсорбату на n -му шарі [47, 73].

Розглядаючи динаміку дисперсій на кожному шарі $\langle(\delta x_n)^2\rangle$ (див. рис. 46, б) що відображає процес структуроутворення, виявляється, що для нижніх шарів (першого і другого) дисперсія зростає, досягає максимального значення, а потім зменшується до стаціонарного значення, яке визначається основними параметрами системи. Зростання дисперсії означає утворення відокремлених структур на відповідному шарі (див. рис. 45, б при $t = 10$). Зменшення $\langle(\delta x_n)^2\rangle$ пов'язано з взаємодією кластерів адсорбату, і, як наслідок, з формування структур адсорбату великих розмірів. Ці структури відіграють роль субстрату для утворення щільної газової фази атомів над ними. При конденсації адатомів з цієї фази утворюється другий шар адсорбату. Причому морфологія структур адсорбату на кожному наступному шарі повторює просторовий розподіл адсорбату на попередньому шарі. Цей сценарій повторюється для наступних шарів, і в результаті формуються багатошарові поверхневі структури. Дисперсія для верхніх шарів монотонно зростає до стаціонарного ненульового значення. При тривалій конденсації (на великих часових інтервалах) як концентрація адсорбату, так і відповідна дисперсія на кожному шарі багатошарової системи досягають своїх стаціонарних значень. Оскільки стаціонарна концентрація адсорбату на кожному новому шарі менше, ніж на попередньому (рис. 46, а) то в ре-

зультаті конденсації формуються пірамідально подібні структури адсорбату (див. рис. 45, б при $t = 1000$). В той же час шляхом порівняння стаціонарних значень дисперсії з рис. 46, б виявляється, що вона змінюється з номером шару немонотонним чином, приймаючи максимальне значення для проміжного шару (крива 3).

6.3. Стаціонарний режим

Далі проаналізуємо вплив основних параметрів системи на стаціонарні значення середньої концентрації адсорбату $\langle x_n \rangle_{st}$ та параметра порядку $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st}$ та морфологію зростаючої поверхні при конденсації. Спочатку розглянемо вплив коефіцієнта адсорбції α , пов'язаного з тиском газу в камері. Відповідні залежності показано на рис. 47, а при різних α . Видно, що з підвищенням тиску конденсовані атоми взаємодіють, утворюючи острови з декількома шарами (пор. знімки при $\alpha = 0,11$ та $0,15$). При подальшому збільшенні тиску газової фази розмір островів адсорбату збільшується, і разом зі структурами адсорбату утворюються відокремлені отвори — острови вакансій (пор. знімки при $\alpha = 0,15$ та $0,2$). При підвищених значеннях α у стаціонарному режимі реалізуються лабіринтоподібні острови адсорбату з отворами всередині них (див. знімок при $\alpha = 0,25$).

Відповідні залежності $\langle x_n \rangle_{st}$ та $\langle (\delta x_n)^2 \rangle$ від номеру шару показано на рис. 47, б, в відповідно для різних значень коефіцієнта адсорбції. Тут концентрація адсорбату стає нижче з ростом номеру шару і збільшується з ростом тиску газової фази. Значення дисперсії від шару до

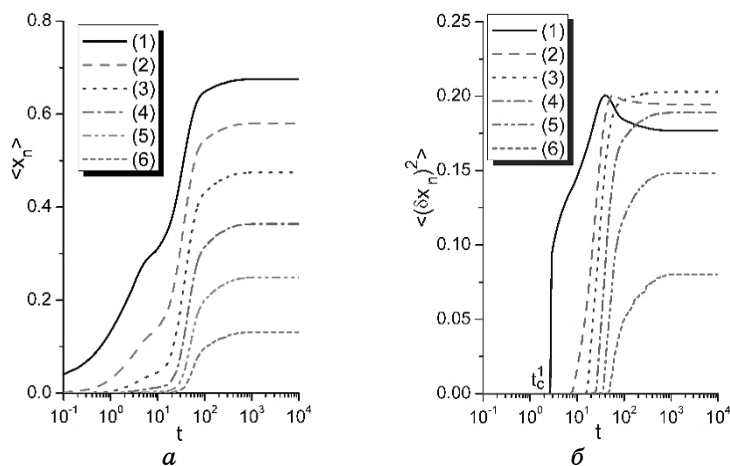


Рис. 47. Часові залежності середньої концентрації адсорбату $\langle x_n \rangle$ (а) та дисперсії поля концентрації $\langle (\delta x_n)^2 \rangle$ (б) на кожному n -му шарі багат шарової системи при $\alpha = 0,2$, $\varepsilon = 4,0$, $u = 0,3$.⁴⁷

шару збільшується зі збільшенням номеру шару за рахунок утворення островів адсорбату на цих шарах і зменшується на верхніх шарах в залежності від значень α . Це означає, що острови адсорбату стають меншими на верхніх шарах. При малих α на нижніх шарах утворюються щільні острови адсорбату з високими значеннями відповідних дисперсій (суттєва різниця у концентрації адсорбату в острові та поза ним), тоді як на верхніх шарах реалізується лише розріджена фаза атомів, які рухаються до поверхні для адсорбції. Тому, дисперсії у верхніх шарах досягають малих стаціонарних значень. Зменшення $\langle(\delta x_6)^2\rangle_{st}$ при $\alpha = 0,2$ та $\alpha = 0,25$ у верхніх шарах додатково пов'язано з утворенням островів вакансій (отворів в матриці адсорбату).

Далі проаналізуємо можливість контролю динамікою структурування поверхні та її морфологією у стаціонарному режимі за рахунок енергії взаємодії адсорбату ε . Для цього зафіксуємо параметри α та u . Відповідні результати представлено на рис. 48. Порівнюючи знімки стаціонарного розподілу адсорбату на підкладинці (див. рис. 48, *a*), можна бачити, що при малих ε (слабка взаємодія адатомів) структурування можливе лише на першому шарі. Відповідна стаціонарна концентрація адсорбату швидко зменшується з ростом номеру шару (див. криву з квадратами на рис. 48, *б*). Тут $\langle x_n \rangle$ при $n > 2$ позначає лише концентрацію атомів у газовій фазі поблизу островів адсорбату на першому шарі.

Відповідна дисперсія приймає стаціонарне ненульове значення лише для першого шару. Останнє свідчить про можливість формування структур лише на першому шарі (рівновісні острови адсорбату з малим лінійним розміром при $\varepsilon = 3,0$ на рис. 48, *a*). Зі збільшенням

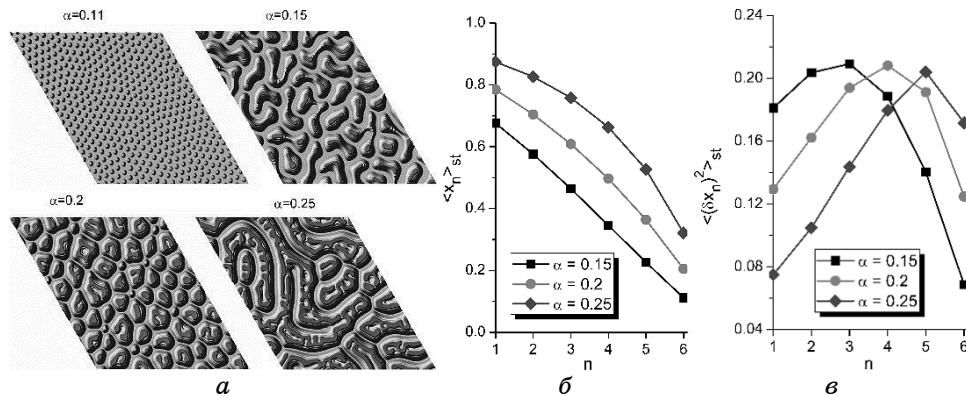


Рис. 48. Типові ілюстрації зміни стаціонарної морфології поверхні при різних значеннях коефіцієнта адсорбції (*a*). Рисунок (*б*) та (*в*) ілюструють залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату $\langle x_n \rangle_{st}$ та параметра порядку $\langle(\delta x_n)^2\rangle_{st}$ на кожному n -му шарі відповідно. Результати одержано при: $\varepsilon = 4,0$, $u = 0,2$.⁴⁸

енергії взаємодії адсорбату ε відокремлені острови адсорбату формуються на перших трьох шарах (див. знімок на рис. 48, *a* при $\varepsilon = 3,5$). Тут відповідні стаціонарні значення середньої концентрації адсорбату $\langle x_n \rangle$ і $\langle (\delta x_n)^2 \rangle$ відмінні від нуля для шарів $n \leq 3$ (див. дані, наведені на рис. 48, *б, в*). При помірних значеннях енергії взаємодії адсорбату формуються багат шарові структури адсорбату (див. рис. 48, *a* при $\varepsilon = 4,0$). При цьому на верхніх шарах цієї структури реалізуються острови вакансій (отвори) всередині островів адсорбату. Останнє узгоджується зі зниженням середньої стаціонарної концентрації адсорбату та відповідної дисперсії для верхніх шарів. У разі досить сильної притягальної взаємодії дана картина проявляється більш чітко (див. знімок при $\varepsilon = 4,5$ на рис. 48, *a* та відповідні залежності $\langle x_n \rangle$ та $\langle (\delta x_n)^2 \rangle$ від номера шару на рис. 48, *б, в*).

Далі зупинимось більш детально на встановленні впливу зовнішнього електричного поля, напруженість якого визначає силу анізотропії u у переходах адатомів між сусідніми шарами, на динаміку формування поверхневих багат шарових структур та їх морфологію. Залежності стаціонарних значень концентрації адсорбату та відповідної дисперсії від сили анізотропії u , разом з ілюстраціями типових багат шарових структур, що реалізуються при різних значеннях u , представлено на рис. 49. Рисунок 49, *a* ілюструє описаний вище морфологічний перехід в структурі поверхні зі збільшенням сили зовнішнього впливу.

Так, при фіксованих α і ε в ізотропному моделі при $u = 0$ на поверхні реалізуються лабіринтоподібні структури адсорбату з островами вакансій (отворами) всередині. Зі збільшенням сили анізотропії

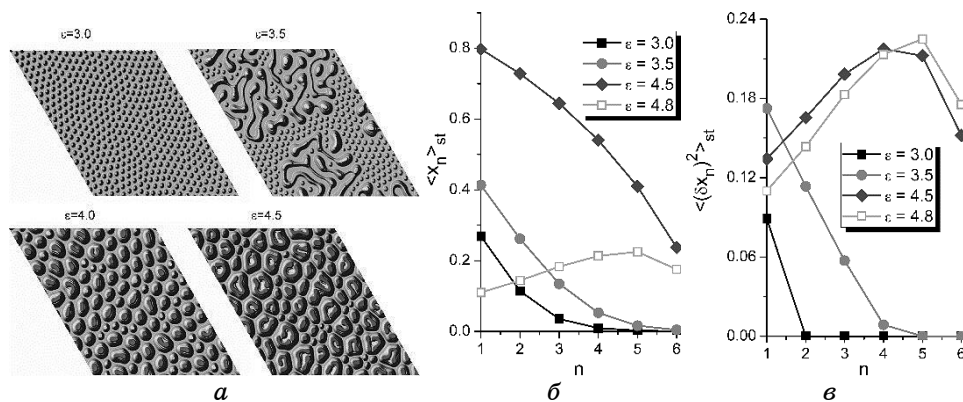


Рис. 49. Типові ілюстрації зміни стаціонарної картини морфології поверхні при різних значеннях енергії взаємодії адсорбату (*a*). Рисунок (*б*) та (*в*) ілюструють залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату $\langle x_n \rangle_{st}$ та параметра порядку $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st}$ на кожному n -му шарі відповідно. Результати одержано при: $\alpha = 0,2$, $u = 0,3$.⁴⁹

u адатоми переміщуються з нижніх шарів з більшою ймовірністю, ніж у протилежному напрямку. Порівнюючи структури, одержані при різних значеннях u , можна бачити, що структури адсорбату з отворами трансформуються в змішану структуру, де сформовані острови адсорбату характеризуються наявністю отворів (див. рис. 49, *а* при $u = 0,15$). При подальшому зростанні напруженості зовнішнього поля формуються відокремлені острови адсорбату, що обумовлене додатковим перенесенням адатомів, викликаним зовнішнім впливом. У випадку формування відокремлених багатшарових структур адсорбату концентрація адсорбату на кожному шарі зменшується з ростом u , що добре видно з рис. 49, *б*. Із залежностей стаціонарних значень дисперсії $\langle(\delta x_n)^2\rangle_{st}$ від напруженості електричного поля u (див. рис. 49, *в*), видно, що на першому шарі $\langle(\delta x_1)^2\rangle_{st}$ монотонно збільшується з u , що означає утворення на цьому шарі надзвичайно щільної фази островів адсорбату (тут існує надзвичайно висока різниця між щільною фазою і газовою фазою). Стаціонарні значення дисперсій на сусідніх шарах характеризуються немонотонними залежностями від u . При збільшенні u від $u = 0$ реалізується картина, аналогічна для першого шару (див. рис. 50). Вище певного критичного значення u , пов'язаного з положенням максимуму для кожної залежності $\langle(\delta x_n)^2\rangle_{st}(u)$, розмір острову на цьому шарі зменшується через малу концентрацію адатомів на ньому, що добре прослідковується при порівнянні значень $\langle(\delta x_n)^2\rangle_{st}$ при фіксованому u .

Далі проведемо кореляційний аналіз, досліджуючи кореляційну функцію, що представляється виразом (20). Залежність розрахованого значення періоду просторових збурень R_0 , виміряного в одиницях L_D від сили анізотропії вертикальної дифузії u наведено на рис. 51 з типовими структурами у квазістаціонарному режимі при різних значеннях u . З рисунка видно, що при початковому збільшенні сили анізотропії R_0 зростає; в околі $u = u_c$ набуває максимального значення і з подальшим збільшенням сили анізотропії спадає.

Таким чином, значення $u = u_c$ характеризує точку структурного переходу в морфології поверхні: при $1 \leq u < u_c$ під час адсорбції зростаюча поверхня на великих часових інтервалах буде характеризуватися наявністю отворів в матриці адсорбату, тоді як при $u > u_c$ будуть формуватися відокремлені структури адсорбату [47]. За умови $u = u_c$ маємо картину еквівалентну до сценарію фазового розшарування з виділенням перколювальних кластерів адсорбату. На верхній панелі до рис. 51 представлено типові квазістаціонарні структури при збільшенні сили анізотропії вертикальної дифузії, які ілюструють зміну в морфології зростаючої поверхні. На вставці до рис. 51 представлено залежності кореляційної функції $C(r)$, які ілюструють осцилівну поведінку з різним значенням періоду просторових осциляцій.

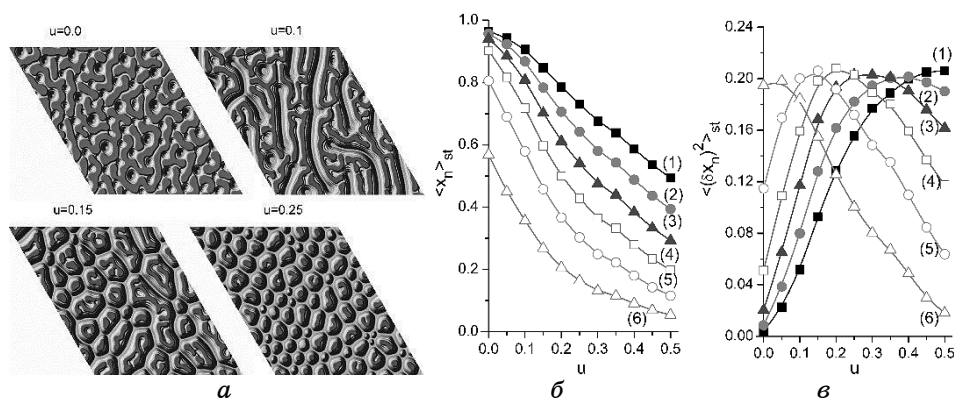


Рис. 50. Типові ілюстрації зміни стаціонарної картини морфології поверхні при різних значеннях сили анізотропії вертикальної дифузії адатомів (а). Рисунок (б) та (в) ілюструють залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату $\langle x_n \rangle_{st}$ та параметра порядку $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st}$ на кожному n -му шарі відповідно. Результати одержано при: $\alpha = 0, 2$, $\varepsilon = 4, 0$.⁵⁰

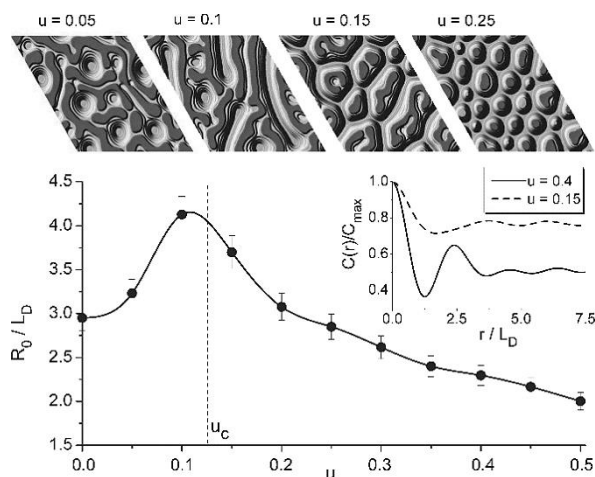


Рис. 51. Залежність середньої відстані між структурами R_0 від сили анізотропії вертикальної дифузії u . Типові структури в квазістаціонарному режимі наведені зверху при різних значеннях u . Відповідні залежності двоточкової стаціонарної кореляційної функції для систем з різною силою анізотропії вертикальної дифузії u наведено на вставці.⁵¹

6.4. Статистичні властивості процесу багат шарового росту структур

Далі сфокусуємо нашу увагу на встановленні способів контролю типом та розміром поверхневих структур на кожному шарі багат шарової системи «плазма–конденсат». Для цього проаналізуємо ево-

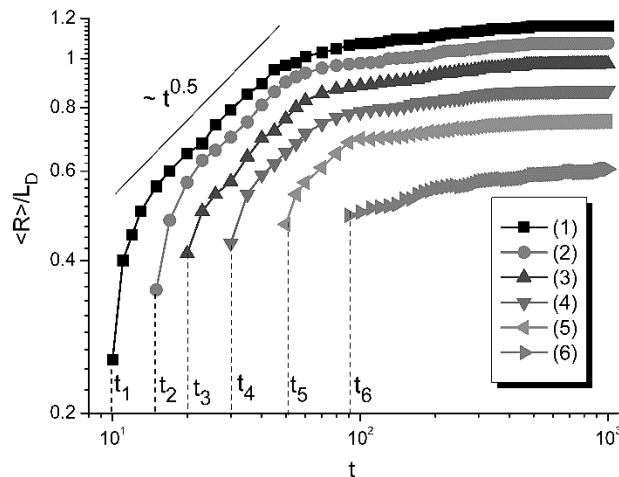


Рис. 52. Еволюція середнього лінійного розміру структур адсорбату $\langle R_n \rangle$ в одиницях дифузійної довжини L_D на кожному n -му шарі. Результати одержано при: $\varepsilon = 4,0$, $u = 0,3$ та $\alpha = 0,2$.⁵²

люцію середнього лінійного розміру островів адсорбату $\langle R_n \rangle$ на кожному шарі, що представлені на рис. 51 при фіксованих параметрах системи. Моменти часу $t_1, \dots, t_6$ відповідають початку формування островів на відповідному шарі. Як було показано раніше (див. [39]) ці часи визначаються двома, виконуваними одночасно, умовами, а саме: пересиченням газової фази на поточному шарі і критичним розміром острову адсорбату на попередньому шарі. На представлених залежностях $\langle R_n \rangle(t)$ можна виділити три стадії росту островів. Перша стадія пов'язана з формуванням зародків і зростанням островів (швидке зростання $\langle R_n \rangle$ з часом). Цей етап характеризується асимптотикою $\langle R_n \rangle \propto t^H$ з $H \approx 0,5$ (крім найвищого шару). На другій стадії відбувається перерозподіл адсорбату між островами (уповільнене збільшення середнього радіуса островів). Останній етап відповідає квазістаціонарному режимові без помітного збільшення середнього розміру острову на поточному шарі.

Далі розглянемо вплив анізотропії вертикальної дифузії на зміну середнього лінійного розміру структур адсорбату $\langle R \rangle$ (при $u > u_c$) на рівні половини висоти зростаючої поверхні. Еволюцію $\langle R(t) \rangle$ в одиницях дифузійної довжини L_D наведено на рис. 53 при різних значеннях u . З рисунка видно, що при невеликих значеннях сили анізотропії середній лінійний радіус структур адсорбату $\langle R \rangle$ зростає з часом навіть на великих часових інтервалах (див. криву з квадратами при $u = 0,2$), коли середня концентрація адсорбату набуває стаціонарного значення. Збільшення сили анізотропії вертикальної дифузії u приводить до стабілізації процесів росту (див. криву з

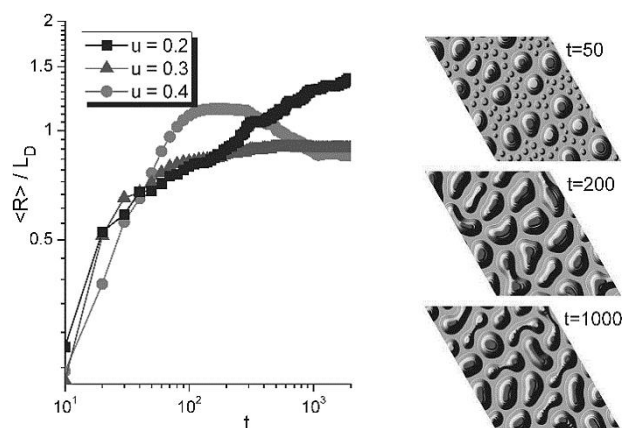


Рис. 53. Еволюція середнього лінійного розміру структур адсорбату $\langle R \rangle$ в одиницях дифузійної довжини L_D на рівні половини висоти зростаючої поверхні при різних значеннях сили анізотропії вертикальної дифузії u (зліва) та еволюція структур адсорбату при $u = 0,4$ (справа).⁵³

трикутниками при $u = 0,3$). Тут після завершення стадії росту (зростаюча залежність $\langle R \rangle$) середній лінійний розмір структур набуває стаціонарного значення на великих часових інтервалах. При високих значеннях сили анізотропії u залежність $\langle R(t) \rangle$ проявляє немонотонний характер (див. криву з кружками при $u = 0,4$): лінійний розмір структур адсорбату зростає з часом, набуває максимального значення, потім спадає до стаціонарного значення. Спадна залежність $\langle R(t) \rangle$ означає, що переважний рух адатомів з нижніх шарів на верхні при великих u приводить до формування більш компактних структур адсорбату. При цьому стаціонарне значення середнього лінійного розміру структур адсорбату зменшується зі збільшенням сили анізотропії u . На рисунку 53 справа представлено еволюцію структур адсорбату при $u = 0,4$, що відповідає немонотонній залежності середнього лінійного розміру структур від часу.

Видно, що на стадіях росту $\langle R(t) \rangle$ на поверхні реалізуються як великі багатшарові структури адсорбату, так і малі острови адсорбату на нижньому шарі (див. рис. 53 справа при $t = 50$). Протягом адсорбції ці малі острови взаємодіють між собою та з великими структурами адсорбату. Це приводить до швидкого росту середнього розміру структур адсорбату (див. рис. 53 справа при $t = 200$). При подальшій еволюції системи сильна вертикальна анізотропія приводить до зміни форми не сферичних структур адсорбату. В результаті структури адсорбату набувають гантелеподібної форми (див. рис. 53 справа при $t = 1000$), і коли ширина перемички стає меншою за критичне значення, такі структури розділяються на два відокремлені острови адсорбату. Цей процес приводить до спадної залежності

ті середнього лінійного розміру структур з часом.

Одержані результати уможливають встановити функції розподілу структур адсорбату за розмірами $\phi(R/\langle R \rangle)$. Відповідні результати подано на рис. 54, з якого випливає, що у фіксований момент часу на стадії росту дані розподіли є універсальними для кожного шару. На вставці на рис. 54 наведено розподіли структур адсорбату на третьому шарі в різні моменти часу на стадії росту. З одержаних даних можна зробити висновок, що розподіл $\phi(R/\langle R \rangle)$ не залежить від часу, тобто є універсальним. Перехід до квазістаціонарного режиму залежить від умов конденсації. З одержаних результатів випливає, що у квазістаціонарному режимі розмір островів на кожному шарі (крім першого) менший за дифузійну довжину: $\langle R_n \rangle < L_D$. Цей ефект пов'язаний із взаємодією атомів на кожному шарі, яке дається потенціалом притягання $u(r)$ з радіусом взаємодії $r_0 \ll L_D$.

Одержані дані щодо динаміки росту середнього розміру островів адсорбату та розподілу структур адсорбату за розмірами добре співвідносяться з модифікованою теорією Оствальда [84, 85]. У рамках цього підходу острови розглядаються як диски розміром R і висотою h , розташовані на підкладинці при температурі T . Розмір острова еволюціонує зі швидкістю $v_R = R^*(1/R_c - 1/R)$, де характерний радіус R^* визначається властивостями матеріалу. Закон збереження маси має вигляд: $R^*/R_c + A[R^2\phi(R, t)dR] = 1$, де критичний розмір острова $R_c = \sigma\Omega/Th\zeta$ визначається у стандартний спосіб через пересичення ζ , питому поверхневу енергію σ та атомовий об'єм одного конденсованого атому Ω , A є константою (або, у загальному випадку, залежною від часу функцією).

Функція розподілу підпорядковується рівнянню неперервності виду $\partial_t \phi(R, t) = -\partial_R(v_R \phi(R, t))$ зі стандартними властивостями $\phi(R, 0) = N_0 \phi_0(R)$, $\int \phi_0(R) dR = 1$, де N_0 — початкова кількість зародків структур з їх розподілом за розмірами $\phi(R)$. Як було показано у роботі [85], динаміка росту острова на стадії Оствальдового визрівання масштабно інваріантна, і розв'язок рівняння неперервності допускає розв'язок у автомодельному режимі з $R_c(t) \sim \langle R(t) \rangle \propto t^{1/2}$ для критичного розміру острова, $N(t) \propto t^{-1}$ для кількості островів на підкладинці і універсальною функцією розподілу за розмірами $\phi(x) = Az(z - z_0)^{-3} \exp(-z/(z_0 - z))$, де $z = R/\langle R \rangle$, $z_0 = r_c/\langle R \rangle \approx 1,677$, A — параметер моделю [85]. Такі ж асимптотики були знайдені для середнього розміру острова на кожному шарі, за винятком останнього, та для розподілу островів адсорбату за розмірами (див. суцільну криву на рис. 54). Одержані результати добре узгоджуються з експериментальними спостереженнями щодо утворення наночастинок металів при конденсації з газової фази (див., наприклад, роботи [82, 83]) та з теоретичними дослідженнями [39, 47].

Той факт, що середній розмір островів адсорбату відрізняється від шару до шару (зменшується від нижніх шарів до верхніх), означає

утворення терас пірамідальних структур, середня ширина яких дається виразом $\langle L_n \rangle = \langle R_n \rangle - \langle R_{n+1} \rangle$. Залежності середнього розміру структур адсорбату та середньої ширини тераси на кожному шарі у квазістаціонарному режимі від напруженості підведеного до підкладинки електричного поля u показано на рис. 55. Із залежності $\langle R_n \rangle(u)$ (див. рис. 55, а) випливає, що зі збільшенням u розмір островів на кожному шарі стає меншим, а отже, на підкладинці реалізуються багатошарові пірамідально подібні структури із середнім розміром острова, меншим за дифузійну довжину. Середня ширина тераси змінюється немонотонним чином з ростом u для всіх шарів, крім останнього (див. рис. 55, б). Тут при малих u ширина тераси збільшується з u за рахунок малого внеску анізотропії, індукованої зовнішнім впливом.

Основні механізми, що керують ростом островів, пов'язані з термічною адсорбцією/десорбцією та квазіізотропною вертикальною дифузією. Вище певного значення сили анізотропії u основну роль у формуванні поверхневих структур відіграє анізотропна вертикальна дифузія, індукована зовнішнім полем. При великих u значення $\langle L_n \rangle$ зменшується внаслідок руху адатомів від нижніх шарів до верхніх. Величина $\langle L_5 \rangle$ (пов'язана з островом на передостанньому шарі) набуває великих значень. З ростом u середнє значення ширини тераси $\langle L_5 \rangle$ зменшується за рахунок утворення островів на останньому шарі, викликаного анізотропною дифузією адатомів. Цікаво відзначити, що відношення між середніми ширинами терас при малих u (до порогового значення, пов'язаного з максимумом залежності $\langle L_n \rangle(u)$) має ви-

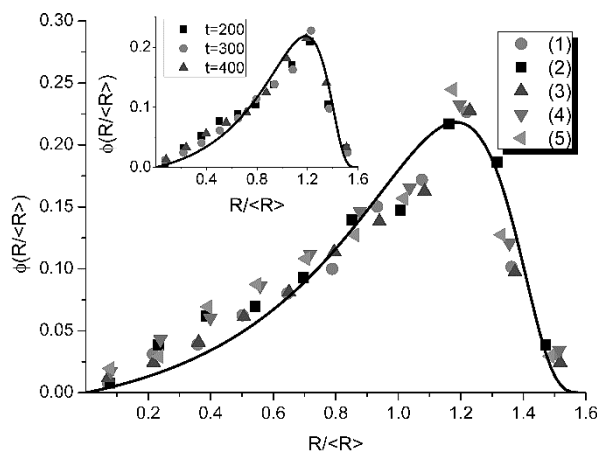


Рис. 54. Розподіл структур адсорбату за розмірами на різних шарах ($n = 1, \dots, 5$) на стадії перерозподілу адсорбату між сформованими кластерами. На вставці представлено розподіли для третього шару в різні моменти часу стадії перерозподілу адсорбату. Результати одержано при: $\varepsilon = 4,0$, $u = 0,3$ та $\alpha = 0,2$.⁵⁴

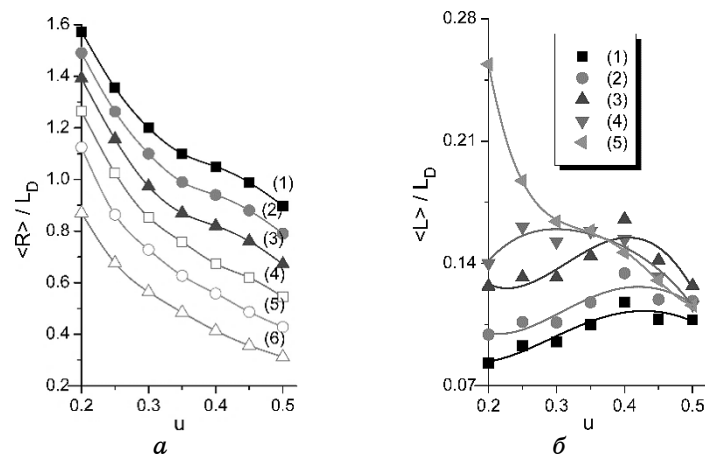


Рис. 55. Квазистаціонарні значення середнього лінійного розміру структур адсорбату $\langle R \rangle$ (а) та середньої ширини тераси пірамідальних структур $\langle L \rangle$ (б) в одиницях дифузійної довжини L_D на кожному n -му шарі при $\varepsilon = 4,0$ та $\alpha = 0,2$.⁵⁵

гляд $\langle L_n \rangle < \langle L_{n+1} \rangle$. Тут адсорбція/десорбція й ізотропна вертикальна дифузія сприяють руху адатомів до нижніх шарів. При підвищенні u (вище порогу) різниця в $\langle L_n \rangle$ зменшується, і більшість шарів характеризуються однаковою шириною тераси. Цей ефект зумовлений анізотропною дифузією адатомів між шарами.

На рисунку 56 наведено результати щодо зміни стаціонарного значення середнього розміру структур адсорбату на кожному шарі при варіюванні умов осадження. Аналізуючи одержані дані при різних значеннях тиску всередині камери (зміна параметра α), маємо, що збільшення тиску приводить до збільшення середнього розміру за рахунок ефективної адсорбції адатомів (пор. криві з квадратами та кружечками). Збільшення енергії взаємодії адсорбату ε приводить до аналогічного ефекту (пор. криві з квадратами та ромбами), проте за таких умов вирощування процеси десорбції стають менш ефективними у порівнянні з адсорбцією. Зі збільшенням напруженості зовнішнього електричного поля (пор. криві з квадратами та трикутниками) середній розмір структур стає меншим.

6.5. Перехід від багат шарового моделю до одношарового наближення

Одержані дані щодо залежності стаціонарного значення концентрації адсорбату на кожному шарі багат шарової системи при різних значеннях керувальних параметрів уможливають встановити залежність концентрації адсорбату на $(n + 1)$ -му та $(n - 1)$ -му шарах від концентрації адсорбату на n -му шарі. З цією метою, аналізуючи

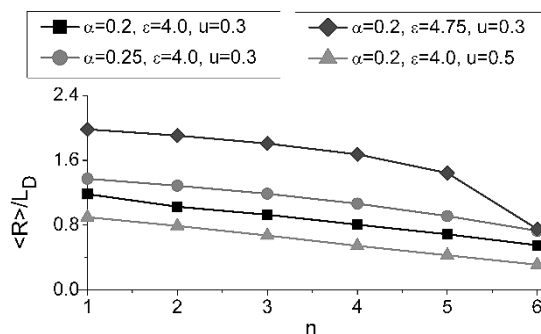


Рис. 56. Квазистаціонарні значення середнього лінійного розміру структур адсорбату $\langle R \rangle$ в одиницях дифузійної довжини L_D на кожному n -му шарі при різних значеннях параметрів системи.⁵⁶

результати $\langle x_n \rangle_{st}(u)$ (див. рис. 49, б), було розраховано залежності $x_2(x_3)$ та $x_4(x_3)$, що представлено на рис. 57 затушованими та пустими кружечками відповідно. Суцільною та штриховою кривими подано залежності $x_{n-1} = (\sqrt{x_n} + \beta / 2)^2$, $x_{n+1} = (\sqrt{x_n} - \beta / 2)^2$ при $\beta = 0, 1$.

Штрих-пунктирна пряма задає $x_{n\pm 1} = x_n$.

З одержаних результатів видно, що теоретичні залежності добре узгоджуються з числовими даними, а, отже, побудований математичний модель еволюції адсорбату на проміжному шарі з функціональною залежністю концентрації адсорбату на сусідніх шарах від концентрації на виділеному шарі, $x_{n\pm 1} = (\sqrt{x_n} \mp \beta / 2)^2$, відтворює якісну картину просторово-часової еволюції адсорбату при багатошаровій конденсації.

7. ВИСНОВКИ

У даній роботі проведено теоретичний опис і числове моделювання процесів формування стаціонарних просторових відокремлених структур на поверхнях тонких плівок при осадженні в системах «плазма–конденсат». Було побудовано узагальнений одношаровий модель для опису процесів формування пірамідальних структур при багатошаровій конденсації з урахуванням процесів адсорбції, десорбції, поверхневої та вертикальної дифузії, а також анізотропії в переходах адатомів між сусідніми шарами, з переважальними переходами від нижніх шарів до верхніх, викликаной дією підведеного до підкладки електричного поля. Розглянуто випадок періодичних і стохастичних змін сили такої анізотропії та флюктуацій поверхневого потоку адсорбату.

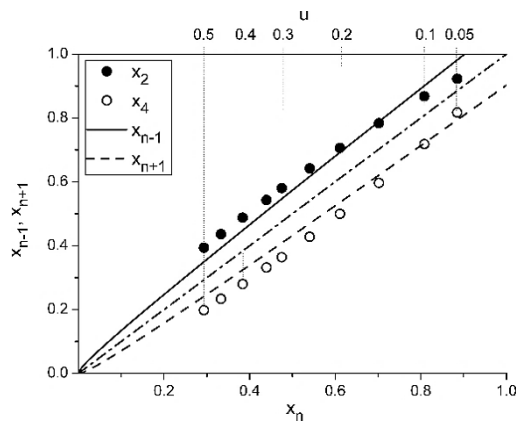


Рис. 57. Залежності стаціонарного значення концентрації адсорбату на $(n + 1)$ -му (пусті кружки) та $(n - 1)$ -му (затушовані кружки) шарах від концентрації адсорбату на n -му шарі при $\alpha = 0,2$, $\varepsilon = 4,0$ та $n = 3$ при різних значеннях сили анізотропії у переходах адатомів між шарами u (наведено на верхній осі). Суцільною та штриховою кривими подано залежності $x_{n-1} = (x_n^{1/2} + \beta/2)^2$, $x_{n+1} = (x_n^{1/2} - \beta/2)^2$ при $\beta = 0,1$. Штрих-пунктирна пряма задає $x_{n\pm 1} = x_n$.⁵⁷

Розглянуто випадок однорідної системи й одержано залежності стаціонарних значень концентрації адсорбату від основних керувальних параметрів системи, що зводяться до коефіцієнта адсорбції, енергії взаємодії адсорбату між собою та сили анізотропії вертикальної дифузії адатомів, що визначається напруженістю підведеного до підкладинки зовнішнього електричного поля в системі «плазма-конденсат». Встановлено умови реалізації переходів першого роду в досліджуваній системі й одержано фазові діаграми, що ілюструють зміну області бістабільності.

Проведено детальне дослідження переходів системи із стану з низькою густиною адсорбату до стану з високою густиною, коли досягається необхідне пересичення для подальшої самоорганізації адсорбату з формуванням поверхневих структур. Тут основну увагу зосереджено на дослідженні зміни середнього часу такого переходу при варіюванні амплітуди та частоти періодичної зміни, а також інтенсивності флюктуацій випадкової зміни сили анізотропії вертикальних переходів адатомів між шарами. Показано, що у випадку слабких флюктуацій середній час переходів зменшується з ростом амплітуди періодичних змін напруженості електричного поля й оптимізується з частотою цих періодичних осциляцій. Встановлено, що збільшення інтенсивності флюктуацій напруженості підведеного електричного поля при малих значеннях затримує динаміку цих переходів внаслідок ефектів асинхронізації періодичної та стохастичної компонент. Зростання інтенсивності флюктуацій напруженості

електричного поля при великих інтенсивностях приводить до зменшення часу переходів від стану з малою густиною до стану з високою густиною.

В рамках аналізу на стійкість досліджено просторово-розподілену систему та встановлено стійкість однорідних стаціонарних станів до неоднорідних збурень. Встановлено інтервали значень параметрів системи, коли з плином часу на підкладинці формуються відокремлені структури адсорбату. Одержано фазові діаграми, що ілюструють відповідні області значень параметрів системи. Встановлено залежності середнього періоду розташування відокремлених структур адсорбату від основних параметрів системи.

Досліджуючи просторово-розподілену детерміністичну систему за умови незмінності у часі напруженості електричного поля встановлено області зміни основних керувальних параметрів системи, за яких можливою стає реалізація стійких просторових структур. Виявлено можливість контролювання динаміки процесів структуроутворення, морфології зростаючої поверхні, типу та розміру поверхневих структур, змінюючи тиск всередині камери, температуру та напруженість підведеного до підкладинки електричного поля. Встановлено, що збільшення тиску всередині камери приводить до: а) збільшення концентрації адсорбату в системі; б) пришвидшення процесів формування відокремлених структур адсорбату; в) росту лінійного розміру структур адсорбату; г) формування видовжених структур; д) уповільнення динаміки формування відокремлених отворів у матриці адсорбату та зменшення їхнього лінійного розміру. При збільшенні напруженості електричного поля реалізується зворотня картина морфологічної та структурної перебудови поверхні з переходом від відокремлених структур отворів у матриці адсорбату через лабіринтну структуру перколювальних кластерів адсорбату до відокремлених сферичних структур адсорбату. При фіксованих значеннях тиску всередині камери та напруженості електричного поля збільшення енергії взаємодії адсорбату приводить до формування видовжених структур адсорбату разом із сферичними.

Проведено детальне дослідження впливу флюктуацій поверхневого потоку адсорбату на динаміку структурування поверхні, її морфологію та статистичні властивості. У рамках аналізу на стійкість і з використанням числового моделювання встановлено, що збільшення інтенсивності цих флюктуацій приводить до гомогенізації розподілу адсорбату в системі. Встановлено, що у випадку слабких флюктуацій збільшення їхньої інтенсивності приводить до: а) пришвидшення процесів структуроутворення, б) уповільнення динаміки росту середнього розміру структур адсорбату, в) зменшення лінійного розміру сферичних островів адсорбату. Виявлено, що дія цього шуму приводить до аномального росту середнього розміру острову з асимптотикою t^{δ} та $\delta < 1$, порівняно із чисто детерміністич-

ним випадком, коли реалізується нормальний закон росту з $\delta = 1$. Показано, що розподіл структур адсорбату за розмірами є універсальним на стадії росту структур. Виявлено, що при підвищених значеннях інтенсивності флюктуацій потоку адсорбату, її зростання приводить до морфологічного переходу від відокремлених структур адсорбату через лабіринтну структуру до відокремлених отворів у матриці адсорбату.

Проведено вивчення впливу флюктуацій напруженості підведеного до підкладинки електричного поля на динаміку упорядкування адсорбату на поверхні та статистичні властивості поверхневих структур. Показано, що при фіксованих значеннях середньої інтенсивності напруженості електричного поля поблизу підкладинки флюктуації індують упорядкування адсорбату на підкладинці, приводячи до утворення окремих нанорозмірних островів адсорбату. Збільшення інтенсивності флюктуацій приводить до: морфологічного перетворення поверхні з розділених островів адсорбату через перколяційну структуру адсорбату до відокремлених наноотворів всередині матриці адсорбату; пришвидшення процесів упорядкування; збільшення просторового порядку зростаючої поверхні. Сильні флюктуації стабілізують систему, приводячи до гомогенізації поля покриття. У разі кореляцій між середнім значенням напруженості електричного поля та інтенсивністю її флюктуацій при формуванні відокремлених структур адсорбату збільшення відношення інтенсивності шуму до середнього значення напруженості електричного поля приводить до: пришвидшення процесів структуроутворення; забезпечує формування добре впорядкованих структур; приводить до аномальної динаміки середнього розміру островів адсорбату.

Побудовано узагальнений модель формування поверхневих структур у багат шаровій системі «плазма-конденсат». Показано, що поєднання трьох основних параметрів, пов'язаних з тиском газу в камері, енергією взаємодії адсорбату та напруженістю зовнішнього поля, сприяє формуванню на кожному шарі багат шарової системи поверхневих структур із заданою морфологією та розмірами. Показано, що на стадії росту динаміка системи добре описується модифікованою теорією Оствальдового визрівання, а розподіл островів за розмірами є універсальним для всіх шарів на цій стадії та добре узгоджується з теоретичним передбаченням.

Проводячи оцінку результатів щодо лінійного розміру поверхневих структур, показано, що відокремлені кластери адсорбату у квазістаціонарному режимі характеризуються розмірами від 60 до 90 нм, тоді як відокремлені отвори всередині матриці адсорбату мають розміри від 30 до 90 нм (на приблизно половині висоти зростаючої поверхні). Одержані дані добре узгоджуються з експериментально спостережуваними величинами щодо розмірів поверхневих струк-

тур при конденсації.

Одержані результати можуть бути використані для прогнозування динаміки процесів конденсації адсорбату в системах «плазма–конденсат». Вони уможливають визначити режими контролю морфології поверхні, типу та середнього розміру поверхневих структур і можуть використовуватися при корегуванні технологічних умов вирощування наноструктурованих тонких плівок із наперед заданими статистичними властивостями поверхневих структур.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. Ohring, *Materials Science of Thin Films* (New York: Academic Press: 2001).
2. E. Hirota, *Giant Magneto-Resistance Devices* (Berlin: Springer: 2002).
3. R. J. Warburton, C. Schaflein, D. Haft et al., *Nature*, **405**: 926 (2000); <https://doi.org/10.1038/35016030>
4. A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner et al., *Science*, **285**: 692 (1999). <https://doi.org/10.1126/science.285.5428.692>
5. Li-Dong Zhao, Shih-Han Lo, Yongsheng Zhang et al., *Nature*, **508**: 373 (2014). <https://doi.org/10.1038/nature13184>
6. S. A. Campbell, *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication* (New York: Oxford University Press: 1996).
7. J. Masalski, J. Gluszek, J. Zabrzski et al., *Thin Solid Films*, **349**: 186 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00230-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00230-8)
8. P. Vitanov, A. Harizanova, T. Ivanova, and T. Dimitrova, *Thin Solid Films*, **517**: 6327 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.02.085>
9. A. K. Chin, G. Zydzik, S. Singh et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1**: 72 (1983). <https://doi.org/10.1116/1.582507>
10. K. Mumtaz, J. Echigoya and H. Enoki et al., *J. Mater. Sci.*, **31**: 5247 (1996). [http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)91114-2](http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388(94)91114-2)
11. J. Gottmann, A. Husmann, T. Klotzbiicher, and E. W. Kreutz, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **101**: 1 (1998). <https://doi.org/10.1051/epjap/2013120530>
12. S. Carmona-Tellez, J. Guzman-Mendoza, M. Aguilar-Frutis et al., *J. Appl. Phys.*, **103**: 34105 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2838467>
13. M. Aguilar-Frutis, M. Garcia, C. Falcony et al., *Thin Solid Films*, **389**: 200 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00854-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00854-9)
14. B. P. Dhonge, T. Mathews, S. T. Sundari et al., *Appl. Surf. Sci.*, **258**: 1091 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.09.040>
15. J. C. Ortiz and A. Alonso, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **13**: 7 (2002). <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0004-0>
16. Y. Wu and K. L. Choy, *Surf. Coatings Technol.*, **180–181**: 436 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.078>
17. V. I. Perekrestov, A. I. Olemskoi, Yu. O. Kosminska, and A. A. Mokrenko, *Physics Letters A*, **373**: 3386 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2009.07.032>
18. Y. A. Kosminska, A. A. Mokrenko, and V. I. Perekrestov, *Tech. Phys. Lett.*, **37**: 538 (2011). <https://doi.org/10.1134/S1063785011060083>
19. A. G. Zhiglinskiy and V. V. Kuchinskiy, *Mass Transfer at an Interaction of Plasma with Surface* (Moscow: Energoizdat: 1991).

20. K. Pohl, M. C. Bartelt, J. de la Figuera et al., *Nature*, **397**: 238 (1999).
<https://doi.org/10.1038/16667>
21. Y. W. Mo, B. S. Swartzentruber, R. Kariotis et al., *Phys. Rev. Lett.*, **63**: 2393 (1989). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.2393>
22. G. E. Cirlin, V. A. Egorov, L. V. Sokolov, and P. Werner, *Semiconductors*, **36**: 1294 (2002). <https://doi.org/10.1134/1.1521233>
23. J. P. Bucher, E. Hahn, P. Fernandez et al., *Europhys. Lett.*, **27**: 473 (1994).
<https://doi.org/10.1209/0295-5075/27/6/011>
24. V. Gorodetskii, J. Lauterbach, H. A. Rotermond et al., *Nature*, **370**: 276 (1994). <https://doi.org/10.1038/370276a0>
25. K. Kern, H. Niehus, A. Schatz et al., *Phys. Rev. Lett.*, **67**: 855 (1991).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.855>
26. T. M. Parker, L. K. Wilson, N. G. Condon, and F. M. Leibsle, *Phys. Rev. B*, **56**: 6458 (1997). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.6458>
27. H. Brune, M. Giovannini, K. Broman, and K. Kern, *Nature*, **394**: 451 (1998). <https://doi.org/10.1038/28804>
28. P. G. Clark and C. M. Friend, *J. Chem. Phys.*, **111**: 6991 (1999).
<https://doi.org/10.1063/1.479992>
29. P. Marchand, I. A. Hassan, I. P. Parkin, and C. J. Carmalt, *Dalton Trans.*, **42**: 9406 (2013). [doi:10.1039/c3dt50607j](https://doi.org/10.1039/c3dt50607j)
30. M. Hildebrand, A. S. Mikhailov, and G. Ertl, *Phys. Rev. E*, **58**: 5483 (1998).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.58.5483>
31. M. Hildebrand and A. S. Mikhailov, *J. Phys. Chem.*, **100**: 19089 (1996).
<https://doi.org/10.1021/jp961668w>
32. D. Batogkh, M. Hildebrand, F. Krischer, and A. Mikhailov, *Phys. Rep.*, **288**: 435 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(97\)00036-7](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(97)00036-7)
33. M. Hildebrand, A. S. Mikhailov, and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.*, **81**: 2602 (1998). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.2602>
34. A. Mikhailov and G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.*, **238**: 104 (1994).
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00386-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00386-X)
35. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, S. V. Kokhan et al., *Physica Scripta*, **86**: 055401 (2012). <https://doi.org/10.1088/0031-8949/86/05/055401>
36. V. O. Kharchenko and D. O. Kharchenko, *Phys. Rev. E*, **86**: 041143 (2012).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.041143>
37. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, and A. V. Dvornichenko, *Surface Science*, **630**: 158 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.08.008>
38. S. B. Casal, H. S. Wio, and S. Mangioni, *Physica A*, **311**: 443 (2002).
[https://doi.org/10.1016/S0378-4371\(02\)00828-2](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(02)00828-2)
39. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, *Surface Science*, **637–638**: 90 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.03.025>
40. D. Walgraef, *Physica E*, **18**: 393 (2003). [https://doi.org/10.1016/S1386-9477\(01\)00492-1](https://doi.org/10.1016/S1386-9477(01)00492-1)
41. D. Walgraef, *Int. J. Quantum Chem.*, **98**: 248 (2004).
<https://doi.org/10.1002/qua.10877>
42. L. Benning and G. Waychunas, *Nucleation, Growth, and Aggregation of Mineral Phases: Mechanisms and Kinetic Controls. Kinetics of Water–Rock Interaction* (Eds. S. Brantley, J. Kubicki, and A. White) (New York: Springer: 2008).
43. R. Ferrando, J. Jellinek, and R. L. Johnston, *Chem. Rev.*, **108**: 845 (2008).
<https://doi.org/10.1021/cr040090g>

44. J. Jortner, *Z. Phys. D: At. Mol. Clusters*, **24**: 247 (1992).
<https://doi.org/10.1007/BF01425749>
45. R. G. Chaudhuri and S. Paria, *Chem. Rev.*, **112**: 2373 (2012).
<https://doi.org/10.1021/cr100449n>
46. R. L. Johnston, *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A*, **356**: 211 (1998).
<https://doi.org/10.1098/rsta.1998.0158>
47. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, and V. V. Yanovsky, *Nanoscale Research Letters*, **12**: 337 (2017). <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2096-7>
48. M. C. Cross and P. C. Hohenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **65**: 851 (1993).
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.65.851>
49. V. I. Perekrstov, Yu. O. Kosminska, and A. S. Korniyushchenko et al., *Physica B*, **411**: 140 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.11.036>
50. D. Leonhardt and S. M. Han, *Surf. Sci.*, **603**: 2624 (2009).
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.06.015>
51. R. Gomer, *Rep. Prog. Phys.*, **53**: 917 (1990). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/53/7/002>
52. J. A. Sierra and H. S. Wio, *Cent. Eur. J. Phys.*, **10**: 625 (2012).
DOI: [10.2478/s11534-012-0021-3](https://doi.org/10.2478/s11534-012-0021-3)
53. M. C. Gimenez, *Eur. Phys. J. B*, **89**: 83 (2016).
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2016-60965-1>
54. H. S. Wio, *Phys. Rev. E*, **55**: R3075 (1996).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.54.R3075>
55. F. Castelpoggi and H. S. Wio, *Europhysics Letters*, **38**: 91 (1997).
<https://doi.org/10.1209/epl/i1997-00206-0>
56. P. Jung and G. Mayer-Kress, *Phys. Rev. Lett.*, **74**: 2130 (1995).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.2130>
57. J. Wang, S. Kadar, P. Jung, and K. Showalter, *Phys. Rev. Lett.*, **82**: 855 (1999).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.855>
58. Z. Hou and H. Xin, *Phys. Rev. Lett.*, **89**: 280601 (2002).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.280601>
59. H. Hempel, L. Schimansky-Geier, and J. Garcia-Ojalvo, *Phys. Rev. Lett.*, **82**: 3713 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.3713>
60. T. Biancalani, L. Dyson, and A. J. McKane, *Phys. Rev. Lett.*, **112**: 038101 (2014). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.038101>
61. T. Weiss, A. Kronwald, and F. Marquardt, *New J. Phys.*, **18**: 1 (2015).
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/18/1/013043>
62. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, and I. O. Lysenko, *Physica Scripta*, **83**: 045802 (2011). <https://doi.org/10.1088/0031-8949/83/04/045802>
63. W. Horsthemke and R. Lefever, *Noise-Induced Transitions* (Berlin: Springer-Verlag: 1984).
64. J. Garcia-Ojalvo and J. M. Sancho, *Noise in Spatially Extended System* (New York: Springer-Verlag: 1999).
65. C. Van der Broeck, *Phys. Rev. Lett.*, **73**: 3395 (1994).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.3395>
66. C. Van der Broeck et al., *Phys. Rev. E*, **55**: 4084 (1997).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.55.4084>
67. J. Garcia-Ojalvo, A. Hernandez-Machado, and J. M. Sancho, *Phys. Rev. Lett.*, **71**: 1542 (1993). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.1542>
68. A. Becker and L. Kramer, *Phys. Rev. Lett.*, **73**: 955 (1994).

- <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.955>
69. J. M. R. Parrondo, C. Van den Broeck, J. Buceta, and F. J. de la Rubia, *Physica A*, **224**: 153 (1996). [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(95\)00350-9](https://doi.org/10.1016/0378-4371(95)00350-9)
 70. A.A. Zaikin and L. Schimansky-Geier, *Phys. Rev. E*, **58**: 4355 (1998). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.58.4355>
 71. N. G. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (Amsterdam: North Holland: 1992).
 72. D. Walgraef, *Spatio-Temporal Pattern Formation* (New York: Springer-Verlag: 1997).
 73. V. O. Kharchenko, A. V. Dvornichenko, and V. N. Borysiuk, *Eur. Phys. J. B*, **91**: 93 (2018). <https://doi.org/10.1140/epjb/e2018-80730-8>
 74. J. Swift and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev. A*, **15**: 319 (1977). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.15.319>
 75. J. M. Sancho, M. San Miguel, S. L. Katz, and J. D. Gunton, *Phys. Rev. A*, **26**: 1589 (1982). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.26.1589>
 76. G. E. P. Box and M. E. Muller, *Ann. Math. Stat.*, **29**: 610 (1958). <https://doi.org/10.1214/aoms/1177706645>
 77. V. O. Kharchenko and A. V. Dvornichenko, *Eur. Phys. J. B*, **92**: 57 (2019). <https://doi.org/10.1140/epjb/e2019-90588-9>
 78. Y. Lei, A. Uhl, C. Becker et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: 1264 (2010). <https://doi.org/10.1039/B914323H>
 79. X. Lai, T. P. St. Clair, and D. W. Goodman, *Faraday Discuss.*, **114**: 279 (1999). <https://doi.org/10.1039/A902795E>
 80. L. Mangolini, *Journal of Physics D*, **50**: 373003 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa812e>
 81. K. I. Hunter, J. T. Held, K. A. Mkhoyan, and U. R. Kortshagen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**: 8263 (2017). <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16170>
 82. V. I. Perekrestov, Yu. O. Kosminska, A. A. Mokrenko et al., *Vacuum*, **86**: 111 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.05.003>
 83. A. S. Korniyushchenko, V. V. Natalich, and V. I. Perekrestov, *Journal of Crystal Growth*, **442**: 68 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.02.033>
 84. S. A. Kukushkin and A. V. Osipov, *Physics Uspekhi*, **41**: 983 (1998). <https://doi.org/10.1070/PU1998v041n10ABEH000461>
 85. S. A. Kukushkin and A. V. Osipov, *JETP*, **86**: 1201 (1998). <https://doi.org/10.1134/1.558591>

¹Sumy State University,
2, Rimsky-Korsakov Str.,
UA-40007 Sumy, Ukraine

²Institute of Applied Physics, N.A.S. of Ukraine,
58, Petropavlivska Str.,
UA-40000 Sumy, Ukraine

¹ Fig. 1. Schematic presentation of the multilayer adsorbate structures and main processes, realized during condensation.

² Fig. 2. Dependences of the minimal value of the anisotropy strength $u_{\min}$ on the terrace width of the multilayer adsorbate structures β : domain I defines values of the system parameters, when the adsorbate concentration on the current layer does not exceed the maximal value $x_{\max}$. The inset shows dependences $u_{\min}(\alpha)$ at $\beta = 0.1$.

³ Fig. 3. Dependence of the stationary adsorbate concentration on the layer x_{st} on the adsorption coefficient α at different values of the strength of the anisotropy in transitions of adatoms between layers u and interaction energy of adsorbate ε at $\beta = 0.1$.

⁴ Fig. 4. Dependence of the stationary adsorbate concentration on the layer x_{st} on the strength of the anisotropy in transitions of adatoms between layers u at different values of the adsorption coefficient α at fixed $\varepsilon = 4.0$ and $\beta = 0.1$.

⁵ Fig. 5. Phase diagram $\alpha(u)$ illustrating domain of the system bistability at $\varepsilon = 3.5$ and $\beta = 0.1$. In the inset, the diagram $\alpha(u)$ is shown at: $\varepsilon = 4.0$ and $\beta = 0.1$ (solid curves); $\varepsilon = 3.0$ and $\beta = 0.1$ (dash-dot curves); $\varepsilon = 3.0$ and $\beta = 0.15$ (dash curves).

⁶ Fig. 6. Effective potential $V(x)$ at $\varepsilon = 3.5$, $\beta = 0.1$ and different values of α and u .

⁷ Fig. 7. Phase diagram of the homogeneous system at $\varepsilon = 3.5$ and different values of the anisotropy strength u . In the inset, the bifurcation diagram $x_{st}(\sigma^2)$ is shown at $u = 1.0$ and $\alpha = 0.1$.

⁸ Fig. 8. Phase diagram of the plasma-condensate system, described by the equation $\partial_t x = f(x)$: I—domain of the monostability; II—domain of the bistability.

⁹ Fig. 9. Evolution of the adsorbate concentration (single realization is presented by the grey colour) and the mean adsorbate concentration averaged over 10^4 realizations (black curve). The inset shows the temporal dependence of the dispersion. Results were obtained at $A = 0.06$, $\omega = 10^{-3}$ and $\sigma^2 = 0.05$.

¹⁰ Fig. 10. Dependences of the mean transition time mpt from the diluted phase towards the dense phase at $\sigma^2 = 10^{-5}$ and a) amplitude of the periodical driving A and different values of the frequency of oscillations ω ; б) frequency ω at different values of the amplitude A .

¹¹ Fig. 11. Dependences of the mean transition time mpt from the diluted phase towards the dense phase on the noise intensity σ^2 at: a) $A = 0.06$ and different values of the frequency of oscillations ω ; б) $\omega = 0.01$ and different values of the amplitude A of the periodic driving.

¹² Fig. 12. Stability diagram of the stationary homogeneous state to inhomogeneous perturbations: in the domain I, stable surface structures will be formed; in the domain II, adsorbate will cover the whole layer homogeneously.

¹³ Fig. 13. Dependences of the stability exponent on the wavenumber: a) in the domain II in the diagram Fig. 12; б) in the domain I in the diagram Fig. 12.

¹⁴ Fig. 14. Stability diagram at $\alpha = 0.2$. In the domain I, stable surface structures will be formed; in the domain II, adsorbate will cover the whole layer homogeneously.

¹⁵ Fig. 15. Dependences of the wavenumbers κ_1 , κ_2 , which define the limit values of the interval of positive values of the stability exponent λ , and κ_0 , that determines the mean period of the spatial perturbations (separated surface structures) on a) anisotropy strength of the vertical diffusion u ; б) adsorption coefficient α ; в) interaction energy of adsorbate ε .

¹⁶ Fig. 16. Stability diagrams: in the domain I, separated surface structures are realized; in the domain II, adsorbate will homogeneously cover whole layer.

¹⁷ Fig. 17. Dependences of the stability exponent λ on the wavenumber κ at different values of the noise intensity Σ and $\varepsilon = 5$, $u = 1$, $\alpha = 0.1$.

¹⁸ Fig. 18. Dependences of the wavenumbers κ_1 , κ_0 , κ_2 on the noise intensity Σ at: $\varepsilon = 5$, $u = 1$, $\alpha = 0.1$.

¹⁹ Fig. 19. Stability diagram (left panel) and the stability exponent $\lambda(\kappa)$ (right panel) in different regions of the stability diagram.

²⁰ Fig. 20. Dependence of the stability exponent λ , calculated for the most unstable mode κ_m at $\alpha = 0.2$ and $\varepsilon = 3.2$.

²¹ Fig. 21. Snapshots of the system evolution at $\alpha = 0.15$, $\varepsilon = 3.2$ and: a) $u = 0.4$; б) $u = 0.6$.

²² Fig. 22. Evolution of the a) mean adsorbate concentration and б) dispersion of the concentration field at different values of the system parameters.

²³ Fig. 23. Dependences of the time instant t_c , when the processes of pattern formation start to realize, at: a) $\varepsilon = 3.3$, $u = 0.6$; б) $\varepsilon = 3.2$, $\alpha = 0.15$; в) $\alpha = 0.15$, $u = 0.6$.

²⁴ Fig. 24. Dependences of the stationary values of the adsorbate concentration $\langle x \rangle_{st}$ and the order parameter $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ at: a) $\varepsilon = 3.3$, $u = 0.6$; б) $\varepsilon = 3.2$, $\alpha = 0.15$; в) $\alpha = 0.15$, $u = 0.6$.

²⁵ Fig. 25. Typical snapshot of the surface morphology I the quasi-stationary limit, obtained at: a) $\varepsilon = 3.3$, $u = 0.6$; б) $\varepsilon = 3.2$, $\alpha = 0.15$; в) $\alpha = 0.15$, $u = 0.6$.

²⁶ Fig. 26. Evolution of the mean linear size of adsorbate structures or holes $\langle R \rangle$, averaged over all structures, at different values of the control parameters.

²⁷ Fig. 27. Dependences of the mean linear size of adsorbate structures (filled circles) $\langle R_a \rangle$ and holes (empty circles) $\langle R_v \rangle$ and the number of adsorbate structures (filled squares) N_a and holes (empty squares) N_v at: a) $\varepsilon = 3.3$, $u = 0.6$; б) $\varepsilon = 3.2$, $\alpha = 0.15$; в) $\alpha = 0.15$, $u = 0.6$.

²⁸ Fig. 28. Snapshots of the system evolution at (a) $\Sigma = 0.05$ and (б) $\Sigma = 0.115$.

- ²⁹ **Fig. 29.** (a) Evolution of the mean adsorbate concentration $\langle x \rangle$ and the order parameter $\langle (\delta x)^2 \rangle$ at: 1) $\Sigma = 0$, 2) $\Sigma = 0.01$, 3) $\Sigma = 0.1$. In the inset the dependence of the time instant t_1 , when the patterning starts, on the noise intensity Σ is shown. (б) Dependences of the mean stationary values of the adsorbate concentration $\langle x_{st} \rangle$ and the order parameter $\langle (\delta x_{st})^2 \rangle$ on the noise intensity Σ .
- ³⁰ **Fig. 30.** (a) Dependence of the mean distance between separated structures $\langle R_0 \rangle$ on the fluctuations intensity of the adsorbate flux Σ . (б) Quasi-stationary snapshots at different values of the noise intensity Σ .
- ³¹ **Fig. 31.** Evolution of the mean linear size $\langle R \rangle$ of adsorbate structures (a) and holes (б) at different values of the noise intensity. Insets show the Σ -dependent growth index δ .
- ³² **Fig. 32.** Distributions of adsorbate structures and holes over sizes $R/\langle R \rangle$ at the growth stage at different time instants at (a) $\Sigma = 0.01$ and (б) $\Sigma = 0.115$, respectively.
- ³³ **Fig. 33.** Dependences of (a) the mean linear size of adsorbate islands and holes and (б) the number of separated structures on the noise intensity Σ .
- ³⁴ **Fig. 34.** Distributions of structures over sizes $R/\langle R \rangle$ in quasi-stationary regime at different values of the noise intensity Σ .
- ³⁵ **Fig. 35.** Evolution of the surface morphology (from the left to the right) at $\alpha = 0.2$, $\varepsilon = 3.5$, $u = 1.0$ and: a) $\sigma^2 = 0.5$; б) $\sigma^2 = 2.5$.
- ³⁶ **Fig. 36.** Evolution of the mean adsorbate concentration $\langle x \rangle$ and the order parameter $\langle (\delta x)^2 \rangle$ at $\alpha = 0.2$, $\varepsilon = 3.5$, $u = 1.0$ and different values of the fluctuation intensity of the electrical field strength σ^2 .
- ³⁷ **Fig. 37.** Dependences of the stationary values of the mean adsorbate concentration $\langle x \rangle_{st}$ and the order parameter $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ on the noise intensity σ^2 at $\alpha = 0.2$, $u = 1.0$ and $\varepsilon = 3.5$. In the top, the snapshots of the quasi-stationary distribution of adsorbate are shown at different values of the noise intensity.
- ³⁸ **Fig. 38.** Dependences of the stationary values of the mean adsorbate concentration $\langle x \rangle_{st}$ and the order parameter $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ on the noise intensity σ^2 at $\alpha = 0.2$, $u = 1.0$ and $\varepsilon = 3.2$. In the top, the snapshots of the quasi-stationary distribution of adsorbate are shown at different values of the noise intensity.
- ³⁹ **Fig. 39.** Dependences of the period of spatial perturbations R_0 (a) and the correlation radius R_c (б) on the noise intensity σ^2 at $\alpha = 0.2$, $u = 1.0$, $\varepsilon = 3.5$.
- ⁴⁰ **Fig. 40.** Typical snapshots of the stationary distribution of adsorbate at different values of the noise intensity σ^2 at $\alpha = 0.2$, $u = 1.0$, $\varepsilon = 3.5$.
- ⁴¹ **Fig. 41.** Dependences of the mean area of surface structures (a) and their amount (б) on the noise intensity σ^2 at: $\alpha = 0.2$, $u = 1.0$, $\varepsilon = 3.5$.
- ⁴² **Fig. 42.** Typical snapshots of the surface morphology at different values of the ratio σ^2/u (a). Dependences of (б) the incubation time t_c and (в) stationary value of the order parameter $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ on the ratio σ^2/u .
- ⁴³ **Fig. 43.** Evolution of the mean linear size of adsorbate islands $\langle R \rangle$ in units of diffusion length, calculated after the incubation period t_c at different values of the ratio σ^2/u . In the inset, the dependence of the growth exponent δ on σ^2/u is shown.
- ⁴⁴ **Fig. 44.** Distributions of adsorbate structures over sizes in quasi-stationary regime at different values of the ratio σ^2/u (a) and dependence of the mean stationary value of the linear size of adsorbate structures $\langle R \rangle_{st}$ on σ^2/u .
- ⁴⁵ **Fig. 45.** Typical snapshots of the surface structures at $L_0 = 256$, $\beta = 0.1$, $\alpha = 0.15$, $\varepsilon = 3.2$, $\sigma^2 = 0$, $\Sigma = 0$ and: a) $u = 0.4$, б) $u = 0.5$ and в) $u = 0.6$. The top row—two-dimensional structures on the n -th layer of multilayer system; bottom row—constructed multilayer structures in the system with the total amount of N layers.
- ⁴⁶ **Fig. 46.** Typical illustration of the growth dynamics of multilayer surface structures at condensation at $\alpha = 0.2$, $\varepsilon = 4.0$.
- ⁴⁷ **Fig. 47.** Temporal dependences of the mean adsorbate concentration $\langle x_n \rangle$ (a) and dispersion of the concentration field $\langle (\delta x_n)^2 \rangle$ (б) on the each n -th layer of the multilayer system at $\alpha = 0.2$, $\varepsilon = 4.0$, $u = 0.3$.
- ⁴⁸ **Fig. 48.** Typical illustrations of the stationary surface morphology change at different values of the adsorption coefficient (a). Figures (б) and (в) illustrate dependences of the stationary values of the mean adsorbate concentration $\langle x_n \rangle_{st}$ and the order parameter $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st}$ on the each n -th layer, respectively. Results were obtained at: $\varepsilon = 4.0$, $u = 0.2$.

⁴⁹ **Fig. 49.** Typical illustrations of the stationary surface morphology change at different values of the interaction energy (α). Figures (б) and (в) illustrate dependences of the stationary values of the mean adsorbate concentration $\langle x_n \rangle_{st}$ and the order parameter $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st}$ on the each n -th layer, respectively. Results were obtained at: $\alpha = 0.2$, $u = 0.3$.

⁵⁰ **Fig. 50.** Typical illustrations of the stationary surface morphology change at different values of the anisotropy strength in the vertical diffusion of adatoms (α). Figures (б) and (в) illustrate dependences of the stationary values of the mean adsorbate concentration $\langle x_n \rangle_{st}$ and the order parameter $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st}$ on the each n -th layer, respectively. Results were obtained at: $\alpha = 0.2$, $\varepsilon = 4.0$.

⁵¹ **Fig. 51.** Dependence of the mean distance between structures R_0 on the strength of the anisotropy of vertical diffusion u . Typical quasi-stationary snapshots are shown in the top at different values of u . The corresponding dependences of the two-point stationary correlation function for the systems with different anisotropy strength in the vertical diffusion u are shown in the inset.

⁵² **Fig. 52.** Evolution of the mean linear size of adsorbate structures $\langle R_n \rangle$ in units of diffusion length L_D on the each n -th layer. Results were obtained at: $\varepsilon = 4.0$, $u = 0.3$ та $\alpha = 0.2$.

⁵³ **Fig. 53.** Evolution of the mean linear size of the adsorbate structures $\langle R \rangle$ in units of diffusion length L_D on the level of the half-height of the growing surface at different values of the anisotropy strength of the vertical diffusion u (in the left) and evolution of the adsorbate structures at $u = 0.4$ (in the right).

⁵⁴ **Fig. 54.** Distribution of adsorbate structures over sizes on different layers ($n = 1, \dots, 5$) at the stage of redistribution of adsorbate between formed clusters. Inset shows distributions for the third layer at different time instants at the same stage. Results were obtained at: $\varepsilon = 4.0$, $u = 0.3$ and $\alpha = 0.2$.

⁵⁵ **Fig. 55.** Quasi-stationary values of the mean linear size of adsorbate structures $\langle R \rangle$ (α) and mean value of the terrace width of pyramidal structures $\langle L \rangle$ (β) in units of diffusion length L_D on each n -th layer at $\varepsilon = 4.0$ and $\alpha = 0.2$.

⁵⁶ **Fig. 56.** Quasi-stationary values of the mean linear size of adsorbate structures $\langle R \rangle$ in units of diffusion length L_D on each n -th layer at different values of the system parameters.

⁵⁷ **Fig. 57.** Dependences of the stationary value of adsorbate concentration on the $(n + 1)$ -th (empty circles) and $(n - 1)$ -th (filled circles) layers on the adsorbate concentration on the n -th layer at $\alpha = 0.2$, $\varepsilon = 4.0$ and $n = 3$ at different values of the anisotropy strength in the transference of adatoms between neighbour layers u (shown on the top axes). Solid and dash curves correspond to the dependences $x_{n-1} = (x_n^{1/2} + \beta/2)^2$, $x_{n+1} = (x_n^{1/2} - \beta/2)^2$ at $\beta = 0.1$. Dash-dot curve relates to the condition $x_{n+1} = x_n$.

PACS numbers: 07.05.Tp, 61.41.+e, 61.46.-w, 81.05.Zx, 81.07.Nb, 82.35.Np, 89.20.Bb

Mathematical Modelling and Software Development to Optimize the Composition of Four-Component Nanofilled Systems

V. G. Rezanova and N. M. Rezanova

*Kyiv National University of Technology and Design,
2, Nemirovich-Danchenko Str.,
UA-01011 Kyiv, Ukraine*

With the application of the simplex-centroid method, a plan of experiments in the studied area of factor space for the four-component heterogeneous systems is developed. The required number of points in a plan is 14. The placement of points-candidates in a simplex is performed by means of the McLean–Anderson algorithm. To calculate the coordinates of the experiment-plan points, a program is developed in Delphi environment. The results of the experiments created a mathematical model in the form of a set of regression equations, which establishes the relationship between the content of ingredients and the properties of the four-component composition. The optimization of the composition of polypropylene/copolyamide (PP/CPA) mixture, which contains silica as a nanofiller and silicone substance as a compatibilizer, is performed using the generalized Harrington criterion. As found, the combined action of both modifying additives with a total content of 2.0 wt.% allows to realize the process of formation of the PP microfibrils within the CPA matrix and to increase the concentration of dispersed-phase component to almost 45 wt.%. Complex polypropylene filaments obtained from composition with optimized percentage are characterized by high strength, self-abrasion resistance, and hygroscopicity.

За допомогою симплекс-центроїдної методи розроблено план проведення експериментів у досліджуваній області факторного простору для чотирокомпонентних гетерогенних систем. Необхідна кількість точок плану в ній складає 14. Розміщення точок-кандидатів у симплексі проведено за алгоритмом Макліна–Андерсона. Для розрахунку координат точок плану експерименту розроблено програму у середовищі Delphi. За результатами експериментів створено математичний модель у вигляді системи регресійних рівнянь, що встановлює взаємозв'язок між вмістом інгредієнтів і властивостями чотирокомпонентної композиції. Оптимізацію складу суміші поліпропілен/співполіамід (ПП/СПА), яка містила як нанонаповнювач кремнезем, а як компатибілізатор — кремнійорганічну речовину, виконано з використанням узагальненого Харінгтонового критерію бажанос-

ти. Встановлено, що сумісна дія обох модифікувальних добавок загальним вмістом у 2,0 мас.% уможливило реалізувати процес формування мікрофібрил ПП в матриці СПА та досягти збільшення концентрації компонента дисперсної фази майже до 45 мас.%. Комплексні поліпропіленові нитки, одержані з композиції із оптимізованим складом, характеризуються підвищеними міцністю, стійкістю до самотирання та гігроскопічністю.

Key words: simplex-centroid design, plan of experiment, software, mathematical model, four-component system.

Ключові слова: симплекс-центроїдний план, план експерименту, програмне забезпечення, математична модель, чотирикомпонентна система.

(Received 28 February, 2020; in revised form, 23 September, 2020)

1. INTRODUCTION

The leading global trend in the production of synthetic fibrous materials is the development of methods of modifying properties in the direction of reducing the diameters of individual filaments to micro- and nanosize and introducing into their structure of substances in nanostructure. Fibres with micron sizes are obtained by aerodynamic formation, and with nanosizes, by electroforming. Today, one of the most effective ways to obtain ultrathin fibres is to process melts of thermodynamically incompatible polymer mixtures. The formation *in situ* micro- or nanofibrils of one component in the matrix of another has been implemented for many pairs of polymers by extrusion methods [1–7], blow-out [8,9], uniaxial stretching [10–12], and 3D-forming (fused deposition modelling) [13]. In this case, diameter of the microfibrils is largely determined by the rheological characteristics of the components of mixture and the degree of their compatibility at the interphase. Improvement of microfibrillary morphology (reduction of diameters of fibrils and increase of their mass fraction) is achieved by introduction of special substances into the mixture, namely, compatibilizers [14, 15], nanoadditives [5–7, 11] or their compositions [11, 16, 17].

The modifying effect of the additives on the structure of the three- and four-component compositions is manifested in the decrease of value of interfacial tension and the increase of stability of liquid cylinders (fibrils). In modified systems, the degree of dispersion of the fibre-forming polymer and the kinetic stability of the melts increase, and drops aggregation processes are inhibited. Thus, the use of silicone fluid as compatibilizers allows to increase the content of the dispersed phase component in the polypropylene/copolyamide (PP/CPA) mixture and to realize the microfibrillar structure for the ratios of components related to the phase change region [14, 15]. Thus, obtained PP

microfibrils with average diameters comparable with that were obtained from mixture of the composition 20/80 wt.%. Nanofillers in the melt mixture of thermodynamically incompatible components play a dual role. First, they act as compatibilizers contributing to the improvement of morphology. Secondly, they give the fibrous materials unique properties inherent in the substances in the nanostructure. By introducing into the melt a mixture of PP/CPA of carbon nanotubes [7], silica nanoparticles [5, 6], or composite additives based on it [18, 19] have obtained complex threads of nanofilled PP microfibrils with a high specific surface area and improved mechanical properties indicators. The hygroscopicity of modified filaments increases 15–20 times, compared to textile polypropylene threads obtained by traditional technology. The use of silver-containing additives (Ag/SiO_2 and $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$) made it possible to provide bactericidal properties to fibres and filter materials [19, 20]. It should be emphasized that filters obtained from the processing of nanofilled systems combine high cleaning efficiency with increased productivity [20]. The simultaneous use of compatibilizer and nanoadditive is more effective than of individual substances due to their synergistic action [11, 16, 17]. Thus, the introduction of nanoparticles Ag/SiO_2 and sodium oleate (compatibilizer) into the melt mixture PP/CPA led to decrease of the average diameter of microfibrils from 3.5 μm (for the original mixture) to 1.1 μm (for four-component) [16]. Polyethylene terephthalate (PET) fibrils in the PP matrix with the maximum length and minimum diameter were obtained by modifying the PET/PP mixture with simultaneous introduction of grafted maleic anhydride and TiO_2 nanoparticles into it [11].

The technology of obtaining ultrathin fibres by processing of polymer mixture melt involves two main stages: the formation of composite products (films, monofilaments) with a given structure (isotropic matrix, filled with micro- or nanofibrils of the other component) and the extraction of matrix polymer with an inert solvent [5]. When selecting the composition of mixture to obtain thin-fibre materials, it is important to combine their desired properties with the maximum content of the component of the dispersed phase. This is due to the fact that increasing the concentration of fibre-forming polymer is a prerequisite for improving the economic performance of production and reducing the ecological burden on the environment.

In order to determine the relationship between the content of ingredients in the investigated four-component compositions and their properties, a considerable number of multifactorial experiments should be performed (even without parallel experiments). Studies of polymer systems are associated with significant time and material costs, as the impact of each factor is evaluated separately. Occasionally, the number of experiments is artificially decreased by reducing the amount of factor-space under study or the number of levels of param-

ter variation. In both cases, the degree of reliability of the conclusions that are made according to the results of the experiments decreases. One of the ways to accelerate scientific research and find solutions that are as close to optimal as possible with minimal cost is to use mathematical methods of experiment planning and analysis [21].

The goal of the work is to investigate and automate the process of experiment planning in order to optimize the composition of a nano-filled polypropylene/copolyamide mixture with the maximum possible content of PP to obtain complex microfibrillar filaments with predicted characteristics.

2. MATERIALS AND METHODS

For planning of experiments, we chose the simplex-grid method, which is used to study multicomponent systems [21].

The ratio of ingredients in the compositions must satisfy the following condition:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1, \quad (1)$$

where x_i is relative concentration of ingredients ($x_i \geq 0$); q is a number of ingredients ($q \geq 2$). This condition defines the range of allowable variables, the so-called simplexes. For a four-component system, it looks like a tetrahedron. In this case, its faces correspond to the simplexes of three-component mixtures, and the points in the middle correspond to the four-component mixture. In simplex-grid plans for the construction of models of degree n , the experimental points are arranged symmetrically in the simplex, using for each component x_i ($i = 1, q$) of $(q + 1)$ equally-spaced levels ranging from 0 to 1: $x_i = 0, 1/n, 2/n, \dots, n/n = 1$. All possible combinations of these levels are plans or simplex grids that are completely saturated (the number of experiments in them is equal to the number of unknown coefficients of the corresponding model). The experimental points are located mainly on the periphery of the simplex. Simplex-centroid plans were used to take into account of the results of experiments in the middle of the simplex [22]. They contain points with coordinates: $(1; 0; \dots; 0)$; $(1/2; 1/2; 0; \dots; 0)$; ... ; $(1/q; 1/q; \dots; 1/q)$, as well as any points, which can be obtained by rearranging these coordinates. The experimental points are located at the vertices of the simplex, the middle of the sides, the centres of faces of different dimensions, one point in the centre of the simplex. In this case, from 2^{q-1} experimental data, q points have one non-zero component, C_q^2 , C_q^3 , C_q^4 points have two, three and four non-zero components, respectively, and one point contains all components.

To automate the process of creating plan of experiment, software was developed in Delphi environment in Object Pascal [23–25].

Experimental studies were performed using a thermodynamically incompatible polypropylene (PP)/copolyamide (CPA) mixture, in which the A7 isotactic polypropylene was dispersed phase, and the alcohol-soluble copolyamide of brand PA-6/66 (caprolactam and hexamethylenedinitrate 50:50 copolymer) was the dispersion medium. As nanofiller, pyrogenic silica (SiO_2) of brand A-300 with a specific surface area of $324 \text{ m}^2/\text{g}$ was selected, and as a compatibilizer, silicone substance (polyethylsiloxane) of brand PES-5 was selected. Mixing of components was carried out on a worm-disk extruder. Modifying additives were pre-introduced into the PP melt, and the obtained granules were mixed with a matrix polymer (CPA). The processes of structure formation of PP in the matrix were investigated using an optical microscope brand MBR-15; then, the average diameter of the microfibrils in the beam after extraction of CPA from the composite extrudate was determined. Complex monothreads were formed from the tested mixtures on a laboratory stand through a $780 \mu\text{m}$ -diameter die at 190°C , with drawing degree of 1000%. Thermoorientation elongation was carried out at a temperature of 150°C with a multiplicity of 5. Complex threads of nanofilled PP microfibrils were obtained by extracting a matrix polymer from composite threads with 70% aqueous ethyl alcohol at $70 \pm 5^\circ\text{C}$ in a Soxhlet apparatus. The strength of complex filaments at break (P) was determined using a breaking machine of the KT 7010 AZ brand. The hygroscopicity of the filaments was evaluated by the weight method with an air humidity of 98%.

To build the experiment plan, two-way restrictions, $0 \leq a_i \leq x_i \leq b_i \leq 1, i = 1, q$, were imposed on the contents of the individual ingredients of the four-component system, where a_i, b_i are the upper and lower bounds of the constraints of each of the components should not be equal to each other. The input variables were x_1, x_2, x_3, x_4 , i.e., relative concentrations of PP, CPA, nanosize SiO_2 and organosilicon fluid, respectively. The concentration of the ingredients of the test composition is subject to the following restrictions:

$$0.2 \leq x_1 \leq 0.45; 0.55 \leq x_2 \leq 0.80; 0.001 \leq x_3 \leq 0.010; 0.005 \leq x_4 \leq 0.040. \quad (2)$$

The condition (1) must be fulfilled. Output parameters: y_1 is average diameter of PP microfibrils; y_2 is strength of complex filaments at break; y_3 is the hygroscopicity of the filaments.

3. RESULTS AND DISCUSSION

When planning an experiment, the choice of a mathematical function,

which describes the object under study, is made, namely, its adequacy and simplicity. The response function links the initial parameters to the factors that change during the experiments: $y = \varphi(x_1, x_2, x_3, x_4)$. Response surfaces for multifactor systems are complex. To describe them, polynomials of high degrees are required and, as a result, a large number of experiments, since a polynomial of degree n of q variables has C_{q+n}^n coefficients. To develop a model that interconnects the content of the components of the compatibilized nanofilled PP/CPA mixture and the properties of the microfibrillar filaments, a third-order incomplete polynomial was used, as it well describes the behaviour of four-component systems [21, 22]:

$$\begin{aligned} \hat{y} = & \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{23} x_2 x_3 + \\ & + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \beta_{124} x_1 x_2 x_4 + \beta_{134} x_1 x_3 x_4 + \beta_{234} x_2 x_3 x_4, \end{aligned} \quad (3)$$

where β_i , β_{ij} , β_{ijk} are coefficients of the polynomial, and $i \neq j \neq k$; $i, j, k = 1, 2, 3, 4$.

To estimate the numerical values of the coefficients of Eq. (3), it is necessary to draw up a plan for conducting experiments in the studied area of factor space.

When designing an experiment plan that meets some criterion of optimality, the coordinates of the candidate points were determined, namely: vertices of the polygon, midpoints of edges, centres of faces, general centroid. To this aim, we used the McLean–Anderson method [22], according to which all possible combinations of lower and upper levels and for each component were selected, omitting the contents of one of them. For the studied four-component mixture, one of the options may be $a_1; b_2; -; b_4$, with the total number of combinations (at $q = 4$) equal to 32. Subsequently, from combinations obtained where selected those, for which the concentration is less than one, and added the contents of the missing component. Variants with added components that satisfy conditions (1) and (2) represent the vertices of the desired polyhedron. The resulting figure contains the edges of the first and second orders: the first order is the edges that have two identical coordinates and the second one has one coincident coordinate. The recurring vertices were excluded.

The next step was the selection of r -dimensional faces, or hyperfaces of polyhedron, and $1 \leq r \leq q - 2$. At $r = 1$, we have an edge; at $r = 2$, this is a face, and at $r = 3$, this is a hyperface. A face with dimension r is formed by a group of vertices that have the same coordinates in number of $q - r - 1$. For a four-component system, a three-dimensional polyhedron is formed. Its edges have vertices with two identical coordinates, and its faces are with one identical coordinate. The maximum number of vertices having $q - r - 1$ same coordinates was chosen because they form the r -dimensional face. The total number of r -

dimensional faces was calculated by the formula:

$$\sum_{q-r-1=1}^{q-2} C_q^{q-r-1} 2^{q-r-1}. \quad (4)$$

In each of the selected faces, the coordinates of the centres (centroids) were determined as the average of the coordinates of the vertices forming the corresponding face. The coordinates of the common centre of the polyhedron were then calculated as the average of the coordinates of all vertices. As a result, 27 points-candidates for the experiment plan were obtained. To determine the numerical values of the coefficients of polynomial (3), it is sufficient to have 14 points of plan [21]. In order to select specific points for experiments, a method of drawing a plan containing a given number of experiments was used. It lies in the fact, that these points must be as far apart as possible from each other in the factor space defined by constraints on the simplex. To do this, the distance between all candidate points and the centre of the polyhedron (d_{mn}) was calculated using the formula:

$$d_{mn} = \left[\sum_{1 \leq i \leq q} \left(\frac{x_{mi} - x_{ni}}{b_i - a_i} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (5)$$

where m and n are numbers of two points; i is a number of the component.

Two points that are at the largest distance from the centre were included in the plan. Between each point obtained and the remaining points, the distances were calculated by the formula (5). Then, we chose the normalized distance (d'_{mn}), using the condition:

$$d_u^{cp} \leq d'_{mn} \leq (2d_u^{cp})^{1/2}, \quad (6)$$

where d_u^{cp} is the average distance of the point from the centre.

Points that have distances to two already selected points of the plan, which are greater than the normalized distance, are included in the plan and the rest are eliminated.

In order to automate the process of experimental studies to optimize the composition of a nanofilled compatibilized PP/CPA mixture, software was developed in Delphi [23–25]. In the created program, the researcher must only input the content of each of the components of the mixture (arrays a and b). The program then performs the following steps, according to the algorithm described above:

- determines coordinates of the vertices of polyhedron;
- selects r -dimensional faces of the polyhedron ($1 \leq r \leq q - 2$) and determines coordinates of their centroids;
- calculates coordinates of the common centre of polyhedron;

— finds distances from the candidate points into the plan to the common centre and identifies two points that are in the largest distance from the centre;

— eliminates points for which the distance to the two selected is less than normalized;

— determines coordinates of the points included into the plan.

Thus, in a few seconds, the program draws up plan of experiment for studying of the composition PP/CPA/nanoadditive/compatibilizer according to the McLean–Anderson algorithm, which contains 14 necessary points (Fig.).

Experimental studies, carried out in accordance with the drawn up plan, showed that microfibrillar structure is realized for all compositions. The ratio of organosilicon fluid and silica significantly affect the formation of the morphology of the mixture PP/CPA (the average diameter of microfibrils varies from 1.6 to 7.1 μm). All modified systems are stably processed into composite monothreads. After extraction of the matrix polymer from them, complex polypropylene microfibrillar filaments were obtained, the properties of which are given in Table.

Based on the table data, the coefficients of the polynomial (3) are calculated using the least squares method in matrix form. The calculations were made using a previously created program in the Delphi environment in Object Pascal [27]. The result is a system of equations (7), which is a mathematical model that describes the process under study:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{y} = 3,46x_1 + 5,24x_2 + 4,17x_3 - 5,33x_4 + 2,78x_1x_2 + 6,37x_1x_3 - \\ -46,83x_1x_4 + 7,89x_2x_3 - 24,61x_2x_4 - 49,05x_3x_4 - 161,35x_1x_2x_3 - \\ -0,97x_1x_2x_4 + 4,94x_1x_3x_4 + 3995x_2x_3x_4; \\ \hat{y} = 359,9x_1 + 340,4x_2 + 408,8x_3 - 263,9\beta_4x_4 + 457,7x_1x_2 + \\ +548,6x_1x_3 - 2878x_1x_4 - 1128\beta_{23}x_2x_3 - 1034\beta_{23}x_2x_4 - 2311x_3x_4 - \\ -5155x_1x_2x_3 - 446,1x_1x_2x_4 + 248,4x_1x_3x_4 - 71890x_2x_3x_4; \\ \hat{y} = 0,85x_1 + 0,79x_2 + 1,01x_3 - 3,69x_4 + 0,86x_1x_2 + 1,58x_1x_3 - \\ -19,72x_1x_4 - 8,00x_2x_3 - 9,78x_2x_4 - 16,87x_3x_4 - 40,47x_1x_2x_3 - \\ -9,79x_1x_2x_4 + 1,34x_1x_3x_4 - 116,3x_2x_3x_4. \end{array} \right. \quad (7)$$

After determining coefficients of the regression equation, the statistical analysis of the obtained results is performed; equations are tested for adequacy, that is, the ability of the model to predict the results of studies in some area with the required accuracy [26, 27]. For this purpose, additional experiments were carried out at the so-called checkpoints; the values of the Fisher criterion were calculated for all output variables and compared with tabular data. The obtained values of the specified criterion testify to the adequacy of the developed mod-

<i>Coordinates of plan points</i>				
Number of experiment point	<i>X1</i>	<i>X2</i>	<i>X3</i>	<i>X4</i>
1	0,2	0,794	0,005	0,001
2	0,444	0,55	0,005	0,001
3	0,2	0,759	0,04	0,001
4	0,409	0,55	0,04	0,001
5	0,2	0,75	0,04	0,01
6	0,4	0,55	0,04	0,01
7	0,2	0,7675	0,0225	0,01
8	0,4175	0,55	0,0225	0,01
9	0,2	0,7545	0,04	0,0055
10	0,4045	0,55	0,04	0,0055
11	0,3	0,65	0,04	0,01
12	0,3045	0,6545	0,04	0,001
13	0,3175	0,6675	0,005	0,01
14	0,30225	0,65225	0,04	0,0055

Fig. Program obtained plan of experiment for studying of the composition PP/CPA/nanoadditive/compatibilizer.

el.

The system of regression equations (7) was used for multicriteria search of the optimal composition of the test mixture using the generalized criterion of desirability D (Harrington criterion) [22]. Possible values of D are within the interval $[0, 1]$ (0 corresponds to the totally inappropriate value of the given response; 1 corresponds to its best value). To determine criterion D , the set response values were converted to a dimensionless scale of desirability for each output parameter. The calculated value of the Harrington test was 0.9276. The optimum composition of PP/CPA/nanoadditive/compatibilizer mixture was determined using previously developed software [27]. With the specified value of the criterion of desirability, the ratio of the components of mixture for forming monofilaments was as follows [wt.%]: polypropylene — 43.6; copolyamide — 54.4; nanosize silica — 1.9; organosilicon fluid — 0.1. Investigation of the properties of complex microfibrillar filaments formed from the mixture of the optimal composition, showed their significant improvement.

Therefore, the tensile strength is at the level of the best samples of traditional textile PP threads (410 MPa). The use of silicone fluid provides a significant increase in the resistance of the tested threads to self-abrasion (1027 against 516 thousand cycles for textile threads). Obviously, this may be due to the fact that the silicone liquids are not compatible with most organic substances and are displaced to the surface

TABLE. Influence of the composition of the mixture on the average diameter of PP microfibrils and on the properties of complex filaments.

Plan point number	The average diameter of microfibrils, μm	Strength of the filaments, MPa	Hygroscopicity of the filaments, %
1	1.6	250	0.51
2	4.4	280	0.43
3	3.3	345	0.69
4	7.1	410	0.63
5	3.4	365	0.37
6	6.2	325	0.31
7	3.5	380	0.40
8	5.4	355	0.29
9	2.7	420	0.53
10	6.5	400	0.48
11	4.2	410	0.34
12	3.7	445	0.68
13	4.4	390	0.59
14	3.2	470	0.73

when injected in small amount. In the melt of the PP/CPA mixture, polyethylsiloxane migrates to the interphase area, and after extraction of the matrix polymer remains on the microfibril surface and reduces the friction coefficient of the filaments. It should be noted that the modified complex filaments are also characterized by improved hygienic properties: their hygroscopicity is 17 times higher than that of ordinary textile filaments.

4. CONCLUSIONS

Using a simplex-centroid algorithm, a technique was developed to plan experimental studies on the effect of the ratio of ingredients in a four-component heterogeneous polymer system on its morphology and products properties. Points-candidates for experiment plan were placed in a simplex by the McLean–Anderson method. To calculate the coordinates of the points of the experiment plan, the contents of which are subject to two-way restrictions, a program was developed in Delphi.

According to the results of the experiments conducted according to the plan, a mathematical model of the process under study in the form of a system of regression equations was developed. The model was used for multicriteria searching for the optimal composition of nanofilled-compatible mixtures using the generalized Harrington criterion. It

is established that the simultaneous introduction into the melt mixture of PP/CPA of nanosized silica and silicone fluid in the amount of 1.9 and 0.1 wt.%, respectively, allowed realizing microfibrillar morphology in a four-component composition. In this case, the content of the polymer of dispersed phase in it is almost 1.5 times higher than in the nanofilled one. The use of two modifying additives has made it possible to give complex PP threads, along with improved durability and hygroscopicity, high abrasion resistance.

Increasing the concentration of fibre-forming polymer in the composition is one of the prerequisites for improving the economic performance and environmental safety of the production of thin-fibre materials by processing mixtures of polymers.

Developed software for mathematical planning and analysis of experiments in the study of four-component systems will accelerate the execution of research and obtain the results as close as possible to the optimum.

REFERENCES

1. S. Thomas, R. Mishra, and N. Kalarikka, *Micro and Nano Fibrillar Composites (mfcs and nfcs) from Polymer Blends* (Cambridge, UK: Woodhead Publishing: 2017).
2. L. A. Utraki and C. A. Wilkie, *Polymer Blends Handbook* (London–New York–Heidelberg–Dordrecht: Springer: 2014). doi.org/10.1007/978-94-007-6064-6.
3. Vu Anh Doan and Masayuki Yamaguchi, *Recent Res. Devel. Mat. Sci.*, **10**: 59 (2013).
4. N. H. A. Tran, H. Brünig, R. Boldt et al., *Polymer*, **55**, No. 24: 6354 (2014). doi.org/10.1016/j.polymer.2014.10.002
5. N. M. Rezanova, Yu. O. Budash, and V. P. Plavan, *Innovatsiyni Tekhnologii Khimichnykh Volokon* [Innovative Technologies of Chemical Fibers] (Kyiv: Kyiv National Univ. of Techn. and Design: 2017) (in Ukrainian).
6. M. V. Tsebrenko, V. G. Rezanova, and I. O. Tsebrenko, *J. of Mater. Sci. and Eng.*, **4**, No. 6: 36 (2010).
7. N. M. Rezanova, I. A. Melnyk, M. V. Tsebrenko, and A. V. Korshun, *Khim. Volokna*, **1**: 23 (2014) (in Ukrainian).
8. K. Jin, S. Eyer, W. Dean, D. Kitto, F. S. Bates, and C. J. Ellison, *Industrial and Eng. Chem. Res.*, **59**, No. 12: 5238 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04887>
9. C. J. Ellison, A. Phatak, D. W. Giles, and F. S. Bates, *Polymer*, **48**, No. 11: 3306 (2007). doi.org/10.1016/j.polymer.2007.04.005
10. N. H. A. Tran, H. Brünig, M. A. Landwehr, R. Vogel, and G. Heinrich, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**: 442 (2016). doi.org/10.1002/app.44259
11. W. Li, J. Karger-Kocsis, and A. K. Schlarb, *Macromol. Mater. Eng.*, **294**: 582 (2009). doi.org/10.1002/mame.200900123
12. Z. Pan, M. Zhu, Y. Chen, L. Chen, W. Wu, Ch. Yu, Z. Xu, and L. Cheng, *Fibers and Polym.*, **3**: 494 (2010). doi.org/10.1007/s12221-010-0494-x
13. V. A. Beloshenko, V. P. Plavan, N. M. Rezanova, B. M. Savchenko, and

- I. Vozniak, *The Inter. J. of Advan. Manufact. Techn.*, **101**: 2681 (2019).
[doi:10.1007/s00170-018-3152-x](https://doi.org/10.1007/s00170-018-3152-x)
14. V. G. Rezanova and M. V. Tsebrenko, *Khim. Volokna*, **2**: 21 (2003) (in Ukrainian).
15. V. G. Rezanova and M. V. Tsebrenko, *J. of Eng. Phys. and Thermophys.*, **81**, No. 4: 766 (2009).
16. N. M. Rezanova, V. P. Plavan, L. S. Dzubenko, O. O. Sapienenko, P. P. Gorbyk, and A. V. Korshun, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**, No. 1: 55 (2018) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/nnn.16.01.055>
17. N. M. Rezanova, B. M. Savchenko, V. P. Plavan, V. Yu. Bulakh, and N. V. Sova, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **15**, No. 3: 559 (2017) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/nnn.15.03.0559>
18. N. M. Rezanova, V. P. Plavan, V. G. Rezanova, and V. M. Bohatyryov, *Vlákna a Textil*, **23**, No. 4: 3 (2016).
19. N. M. Rezanova, V. G. Rezanova, V. P. Plavan, and O. O. Viltisaniuk, *Vlákna a Textil*, **24**, No. 2: 37 (2017).
20. N. M. Rezanova, V. G. Rezanova, V. P. Plavan, and O. O. Viltisaniuk, *Functional Mat.*, **26**, No. 2: 389 (2019); doi.org/10.15407/fm26.02.389
21. I. G. Zedginidze, *Planirovanie Ehksperimenta dlya Issledovaniya Mnogokomponentnykh Sistem* [Planning an Experiment to Study Multicomponent Systems] (Moscow: Nauka: 1976) (in Russian).
22. S. L. Akhnazarova and V. V. Kafarov, *Metody Optimizatsii Ehksperimenta v Khimicheskoy Tekhnologii* [Methods of Experiment Optimization in Chemical Technology] (Moscow: High School: 1985) (in Russian).
23. N. Kultin, *Osnovy Programirovaniya v Delphi 7* [Programming Basics in Delphi 7] (St. Petersburg: BHV-Peterburg: 2012) (in Russian).
24. N. Kultin, *Delphi v Primerakh i Zadachakh (3 Izd.)* [Delphi in Examples and Problems (3rd Edition)] (St. Petersburg: BHV-Peterburg: 2012) (in Russian).
25. M. Flenov, *Bibliya Programmista (Delphi)* [Bible of programmer (Delphi)] (St. Petersburg: BHV-Peterburg: 2011) (in Russian).
26. N. Dreiper and G. Smith, *Prikladnoy Regressionnyy Analiz* [Applied Regression Analysis] (Moscow: Villiams: 2016) (in Russian).
27. V. Yu. Shcherban, S. M. Krasnitskiy, and V. G. Rezanova, *Matematychni Modeli v SAPR. Obrani Rozdily ta Pryklady Zastosuvannya* [Mathematical Models in SAPR. Selected Sections and Examples of Application] (Kyiv: Kyiv National Univ. of Techn. and Design: 2011) (in Ukrainian).

PACS numbers: 07.05.Pj, 61.43.Gt, 68.37.Hk, 68.55.J-, 81.05.Rm, 81.16.Rf, 81.65.Cf

Research of the Structure of Nanomaterials by Analysis of Micromorphology Images

Y. Suchikova, I. Bogdanov, S. Kovachov, H. Lopatina, N. Tsybuliak,
and N. Panova

*Berdyansk State Pedagogical University,
4, Schmidt Str.,
71100 Berdyansk, Ukraine*

The modern challenge of materials science is the analysis of the surface of nanostructures, which is complicated by the small sizes of the nanoobjects and their number. In the presented study, we demonstrate a technique for evaluating the basic indices of the micromorphology of porous surfaces by analysing the microscopic image of the surface. Image processing and analysis software packages, such as ImageJ and Origin, are used for optimization, automation, and accuracy of analysis. Such an analysis allows us to evaluate the surface of nanostructures by various indicators: the shape and number of nanoobjects, their location and distribution by diameter, perimeter, etc. In addition, modelling the growth of nanoobjects in the depth of the crystal allows to trace the dynamics of the nanostructures' synthesis process and to design nanostructures with predetermined parameters. Such studies are necessary to ensure reproducibility, uniformity, and accuracy of experiments for the fabrication of nanostructures at an industrial scale.

Сучасним викликом матеріалознавства є аналіз поверхні наноструктур, що ускладнюється малим розміром нанооб'єктів та їхньою кількістю. У представленому дослідженні ми демонструємо методику оцінювання основних показників мікрморфології поруватих поверхонь шляхом аналізу мікроскопічного зображення поверхні. Для оптимізації, автоматизації та точності аналізу було застосовано програмні пакети оброблення й аналізу зображень і масиву даних, а саме, ImageJ та Origin. Така аналіза уможливорює оцінювати поверхню наноструктур за різними показниками: формою та кількістю нанооб'єктів, їхніми розташуванням і розподілом за діаметром, периметром тощо. Моделювання росту нанооб'єктів вглибину кристалу уможливорює простежити динаміку процесу синтезу наноструктур і створювати наноструктури із заздалегідь заданими параметрами. Такі дослідження потрібні для забезпечення відтворюваності, однорідності та точності експериментів для виготовлення наноструктур у промисловому масштабі.

Key words: nanostructures, image processing, microscopy, micromorphology, statistical processing.

Ключові слова: наноструктури, оброблення зображень, мікроскопія, мікроморфологія, статистичне оброблення.

(Received 8 November, 2019)

1. INTRODUCTION

Nanotechnology has long occupied leading positions in terms of studies [1, 2]. These studies relate to methods of synthesis [3, 4], the chemical and physical properties [5, 6] application [7, 8], and environmental risks [9, 10]. Interest in nanostructured materials every year is only increasing, as evidenced by the increasing number of publications and patents [11]. Such an interest leads to the improvement of not only synthesis technologies [12, 13], but also methods of researching nanomaterials [14] and their properties [15]. The researchers' attention is focused on the chemical [16], optical [17], electrical [18], physical [19] properties of nanomaterials.

The peculiarity of nanostructures is that all these properties can be radically different from the properties of structures in monophase [20]. This is due to quantum-size effects [21], which are brought to light in the transition of geometrical parameters of the structure to the nanoscale [22]. Detection of the experimental characteristics of nanostructured surfaces is one of the key tasks of modern documentary science, which investigated the process of creating nanomaterials and products at their level [23, 24]. Therefore, of the key methods for studying nanostructures, there are methods related to the analysis of microscopic images [25]. Images of nanostructures obtained by microscopy allow us to estimate the type of nanostructure [26], the presence of additional phases [27], the size and shape of nanocrystallites [28], the uniform distribution of them over the surface [29], and so on. However, very often such an analysis is purely descriptive in nature [30], while a contemporary complex is research aimed at obtaining a large body of data comparison, verification, and statistical analysis of research results.

This is conditioned, first of all, by need to predict the properties of nanostructures during their formation and synthesis of nanomaterials with predetermined parameters [31, 32].

The implementation of high-quality analysis is associated with known difficulties, which are caused by:

- subjectivity of observations [33];
- low speed of the research process [34];
- the complexity of conducting research [35];

- the necessity of applying statistical methods [36];
- the need to use high-value equipment [37], *etc.*

Therefore, a simple analysis of nanoobjects photos taken with microscopes is often not enough.

Since small changes in the analysis and processing of images have a great impact on the subsequent fate of the finished product [38], the methods of non-destructive and rapid control, which determine and analyse these changes [39], can be successfully used as a tool for quality control of nanostructures.

The evaluation of the properties of the microstructure of materials has a dual purpose: on the one hand, it is an assessment of the adequacy of the process of managing the structure [40]; on the other hand, it is to ensure the optimum quality of the finished product [41].

The purely visual analysis of the samples under study does not provide complete and accurate information regarding the size of the nanoobjects and their density.

Today, there are many techniques for measuring the size of nanoobjects [42]. However, most of them are based on measuring the size of each object separately [43]. Such an approach is time consuming and requires a lot of time [44]. Under these conditions, it is almost impossible to investigate the distribution of particles or pores by size, to establish statistical regularities, *etc.*

In addition, the results of such work are, in most cases, dependent on the subjective judgment of the researcher, and as a result may contain a large number of faults and significant errors [45]. They may differ from one researcher to another and have poor reproducibility [46].

In this regard, microscope manufacturers develop special programs for the study of microscopic images *in situ* [47]. However, these programs are costly, applied to a particular brand of microscopes, and are often difficult to use [48].

Such programs work mainly with the electronic image of the sample [49], which is in the microscope at this time.

In practice, it is often necessary to analyse the image without the sample itself (over time or for any other reason). Therefore, it is appropriate to choose a program that lets you work with objects photomicrographs obtained using different types of microscopes.

With this in mind, programs that can work with an image rather than a real-time sample, *i.e., in vitro*, are becoming more common.

There are all necessary for the processing of microscopic images algorithms in the arsenal of these programs:

- high-frequency and low-frequency filtering [50];
- selection of image borders [51];
- arithmetic and logic operations [52];
- brightness/contrast correction, *etc.* [53].

Image processing in this case is not aimed at improving visual per-

ception, but at preparing it for further analysis [54].

In all applications of this specificity, a certain sequence of algorithms is proposed for processing and obtaining characteristics of the studied sample structure [55].

Despite the level achieved in the analysis of microscopic images, there are a number of problems. These problems may be due to poor image quality, microscope resolution limit, imperfect data processing techniques, and more.

The goal of this study is to analyse and improve techniques for analysing micrographs of nanostructures using software packages that allow us to evaluate nanoobjects with accuracy sufficient to identify and build nanostructures statistical dependences.

2. MATERIALS AND METHODS

The plate of indium phosphide synthesized on the surface of porous layer was used as the test sample.

The porous layer was formed by the method of anode electrochemical etching by immersing the semiconductor in a fluoroplastic cell filled with electrolyte [56]. The etching conditions were selected as follows: $10\text{H}_2\text{O} + 1\text{HCl}$ electrolyte; etching time $t = 20$ min, current density $j = 150 \text{ mA/cm}^2$.

The raster electron microscope JEOL-6490 was used to analyse the morphology of the investigated nanostructured sample. Image preparation and analysis were performed using ImageJ and Origin.

3. RESEARCH METHODOLOGY

The objectives of the analysis of micrographs of the surface of nanostructures in the general case are:

- statistical processing of object characteristics obtained in the measurement process [57];
- determination of average values of the obtained quantities [58];
- construction of graphical dependences for visualization of the analysis process [59].

It is necessary to select the main stages for qualitative analysis of micromorphology of nanostructures (Fig. 1). First of all, the crucial point is the presence of a quality image obtained with a microscope. The choice of areas for analysis and optimal increase is an important point here. It will be difficult to identify too small surface elements with insufficient magnification. The image quality will be lost at too high magnification. Therefore, the first step will consist of two key steps: selecting the sample area for analysis and selecting the optimal magnification value.

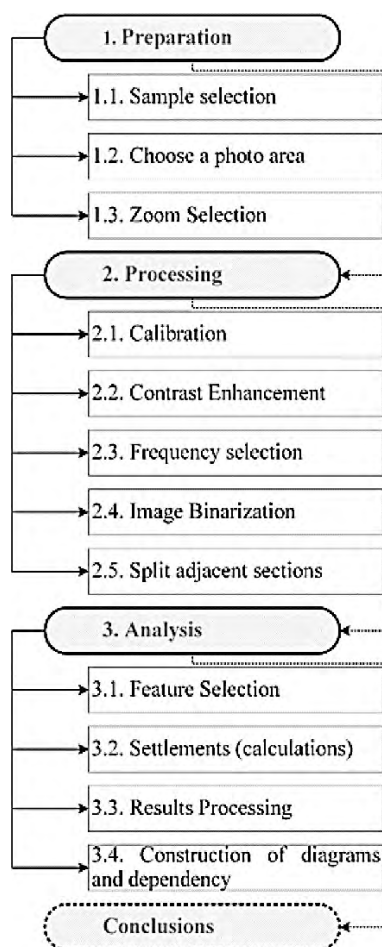


Fig. 1. General scheme of analysis of morphology of nanostructures.

Photos taken with a microscope tend to lack contrast. Therefore, it is necessary to prepare the resulting image for analysis. For this, the image must be opened in ImageJ and calibrated [60]. To increase the contrast of pore boundaries, it is advisable to use the Bandpass filter using the Fourier transform [61]. It will allow removing both high and low spatial frequencies in the image. In doing so, it is necessary to experimentally select the cut-off frequency levels. This provides the most contrasting image. Therefore, the most contrasting image is provided. It is advisable to use the Watershed algorithm for the separation of adjacent crystallites and pores with fuzzy boundaries [62]. Before processing the image according to this algorithm, the photo is pre-binarized for the transition from grayscale to two-colour image [63].

Further analysis of the morphology of the sample is carried out. It is

necessary to choose the characteristics to be tested for this. The ImageJ program automatically calculates. In addition, using ImageJ, we can hold the count (Count) of analysed particles, their perimeter (Perimeter), average size (Average size) and solidity (Solidity), which characterizes the ratio of the area of the selected section to the total area, the distribution of particle size, etc. [64, 65].

The program calculates the number of pores in the selected area, however, the pores located on the boundary of the image, it is advisable to count according to the following rule: the pores are counted only on two adjacent sides of the rectangle; on the other two sides, the pores are not taken into account. According to the obtained data, diagrams are drawn and conclusions are made.

4. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the micrograph of porous indium phosphide sample obtained using the scanning electron microscope JEOL-6490. According to the analysis of visual images SEM, the pores are round, most of the pores are isolated from one another, and are uniformly across the surface. In some areas, the pores form etched grooves due to the fact that they fit snugly along each other along the straight lane. These bands can be surface defects in the specimen (microscratches) and growth defects (impurity segregation lines).

A two-dimensional image obtained with a microscope can be imagined as a matrix whose indices describe the numbers of rows and columns, and the numerical values of the elements characterize the intensity of colour [66]. The main parameters characterizing a digital image are its resolution (the number of pixels in the original image and the colour depth) [67].

Figure 3, *a–c* demonstrates bitmap processing of micrographs performed in ImageJ [261]. Such a treatment is performed to analyse the surface according to the selected morphological characteristic (in our case, the pore diameter and surface porosity). Further, the program automatically calculates the number of pores (Fig. 3, *c*), their diameter and the surface area occupied by the pores (*i.e.*, surface porosity).

ImageJ has a 3D-image modelling feature. For this, the sections of the REM image are coloured differently depending on the intensity of the black colour. The program draws a diagram of the distribution of these sites by the area of surface coverage, which allows estimating the area of untreated areas and etched with different depth (Fig. 4). Figure 5 shows the simulation results.

The analysis of the conducted simulation (Fig. 5) leads to the conclusion that the pores in this case move into the depth of the sample with long parallel channels. Branching of pores below the surface is not observed. Such behaviour is typical of indium phosphide crystals with a surface ori-

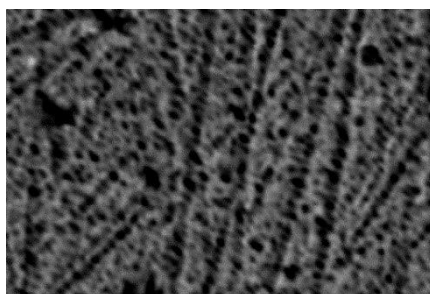


Fig. 2. Morphology Por-InP: electrolyte $10\text{H}_2\text{O} + 1\text{HCl}$; etching time $t = 20$ min; current solidity $j = 150 \text{ mA/cm}^2$.

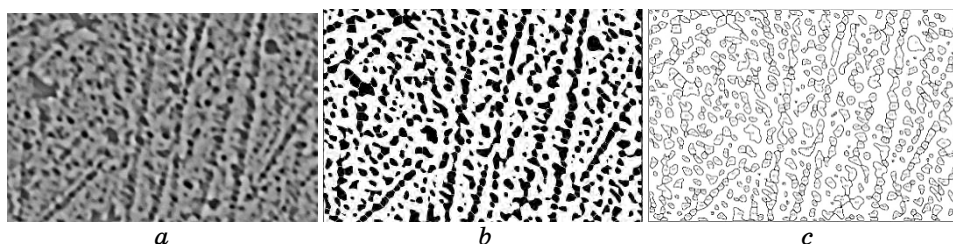


Fig. 3. Results of sequential processing of microscopic image of por-InP surface: *a*—Bandpass filter; *b*—binarization and Watershed algorithm; *c*—calculation of the average crystallite size.

entation (100) that has been confirmed by several studies [68, 69].

For the area of the test sample, the number of pores was calculated (there were 558 of them) and their distribution by diameter was made (Fig. 6).

Determination of the Main Characteristics of the Pore Shape. The concept of circularity, which can be implemented by several methods, is used to describe one of the main characteristics of pore shape in the program.

The first method of estimating the factor of the pore shape, namely, circularity (Circularity), involves the calculation by the formula:

$$F_{\phi} = \frac{4\pi S}{p^2}, \quad (1)$$

where S is the pore area, p is the perimeter of the pore.

The value of the form factor $F_{\phi} = 1$ indicates that the pore section is an ideal circle. The closer the value of roundness to 0, the more elongated or deformed the pore section will be.

The second method of Round estimation is based on the expression:

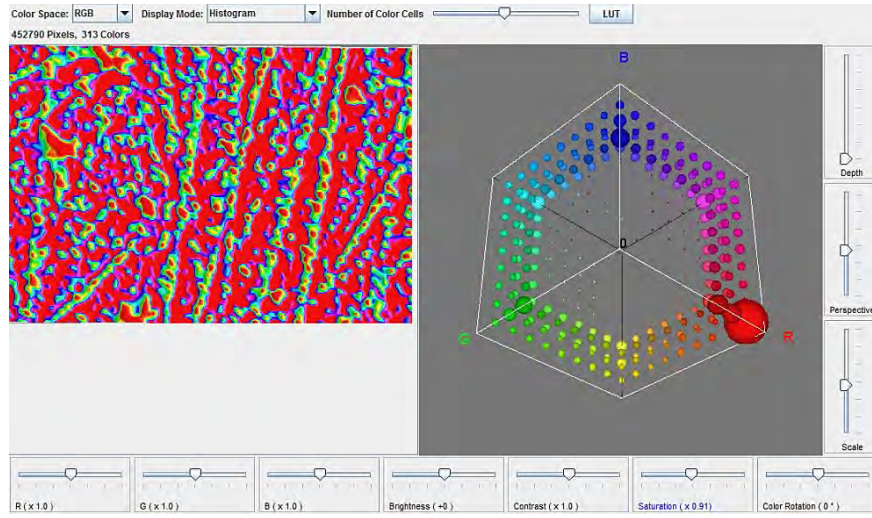


Fig. 4. The SEM-image colorization and intensity chart of the sample surface por-InP etching, made in the program ImageJ.

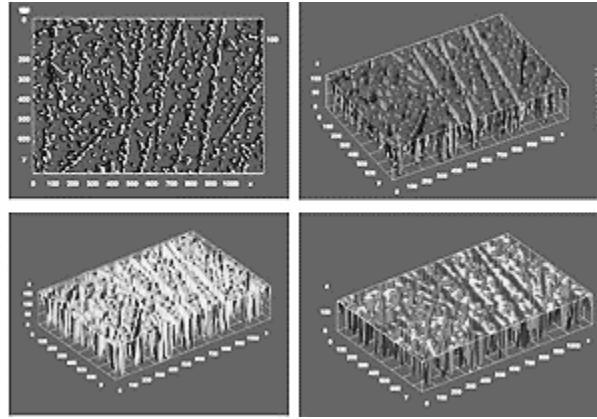


Fig. 5. Modelling of pore growth in depth of the sample, made in ImageJ.

$$F_R = \frac{4S}{\pi l_{\max}^2}, \quad (2)$$

where $l_{\max}$ is the larger axis of the pore.

Both methods provide identical results for pores that have the cross-sectional shape of the correct circle. For pores and digestive pits whose shape deviates significantly from the circle, the aspect ratio (AR) is used, which shows the magnitude of the ratio of the major axis to the smaller one.

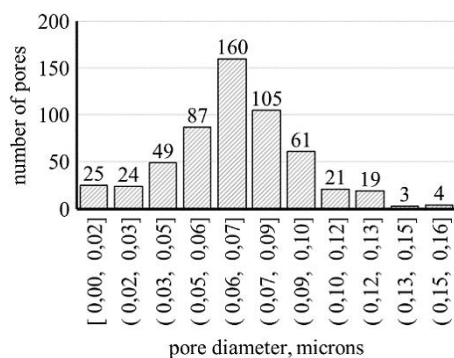


Fig. 6. Histogram distribution of pore diameter, por-InP sample.

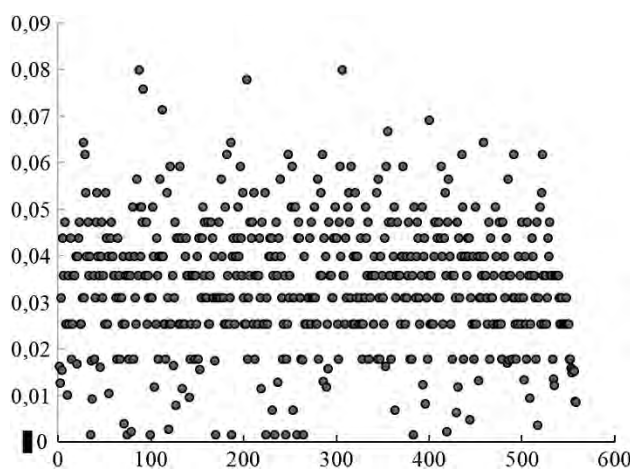


Fig. 7. Diagram of pore diameter distribution.

As an example, Table 1 shows the results of determining the basic quantitative characteristics of the sample, obtained on the basis of the analysis of the microstructure of por-InP (100).

The results of the generalized analysis of these characteristics for the section of the porous surface 20 of the samples tested and synthesized under similar conditions also show almost complete coincidence of these characteristics (Table 2).

The analysis allows describing morphological parameters of nanostructures with high accuracy. The pores by area are distributed according to normal law. The area of most of them (86%) is in the range (0.03–0.12) microns, indicating that the surface is macroporous. The shape of the pores approaches the round, but is not. In addition, some pores tend to merge.

Thus, the presented method of analysis of nanostructured surfaces

TABLE 1. Quantitative characteristics of the morphological parameters of the surface of por-InP (100) (fragment).

No.	Area, μm^2	Perimeter, μm	Form factor	Circularity	Aspect ratio	Integrity, firmness
1	0.005	0.293	0.690	0.522	1.917	0.954
2	0.006	0.327	0.708	0.629	1.591	0.887
3	0.007	0.331	0.793	0.673	1.485	0.918
4	0.002	0.161	0.848	0.603	1.659	0.921
5	0.002	0.177	0.868	0.804	1.243	0.935
6	0.003	0.220	0.767	0.687	1.455	0.929
7	0.013	0.567	0.501	0.443	2.257	0.790
8	0.003	0.197	0.850	0.840	1.191	0.936
9	0.012	0.530	0.558	0.710	1.408	0.860
10	0.009	0.387	0.745	0.675	1.481	0.931
11	0.005	0.299	0.724	0.516	1.938	0.915
12	0.007	0.363	0.683	0.707	1.414	0.908
13	0.004	0.278	0.681	0.399	2.503	0.928
14	0.005	0.323	0.567	0.456	2.193	0.902
...	...	...	...	...	...	...
The average	0.0516	0.294	0.723	0.671	1.604	0.894
Standard deviation	0.0063	0.104	0.114	0.175	0.451	0.0567
Standard error	0.00114	0.0189	0.0208	0.0319	0.0824	0.0103
Marginal error	0.00233	0.0387	0.0424	0.0651	0.168	0.0211

TABLE 2. Averages for 20 por-InP samples.

Parameter	Area, μm^2	Perimeter, μm	Form factor	Circularity	Aspect ratio	Integrity
The average	0.0532	0.324	0.652	0.587	1.511	0.953
Standard deviation	0.0071	0.111	0.098	0.165	0.402	0.0687

using computer programs for microscopic imaging allows us to identify the type of nanostructure, the nature of the distribution of nanocrystallites/pores by area, effective diameter, perimeter and shape.

Such studies are necessary, first of all, to evaluate the quality of nanostructures, to study the convergence and reproducibility of methods for synthesis of nanomaterials with established quality levels, to compare samples and to identify defects. In addition, the statistical processing of the data obtained from the analysis of nanostructured images allows us to trace the systematic or random nature of the appearance of defective areas on the surface, which gives an understanding of the kinetics of the nanostructures synthesis process and the

mechanisms under which nanostructuring occurs. The issues of nanostructures modelling and the study of correlations between technological factors of synthesis and morphological indices of nanostructures need further research.

5. CONCLUSIONS

The study presents the methodology of evaluation of nanostructures by analysing the microscopic images using software and statistical methods of processing results. As an example, the analysis of nanostructure of porous indium phosphide was performed by the pores, transverse diameter, number of pores, and their perimeter, so on. It is established that the distribution of pores by area is subject to normal distribution. The nanostructure can be classified as macroporous; the pores are mutually parallel cylindrical holes. This analysis allows us to evaluate nanoobjects with accuracy sufficient to identify nanostructures and construct statistical dependencies. This analysis allows us to evaluate nanoobjects with accuracy sufficient to identify nanostructures and construct statistical dependencies.

ACKNOWLEDGEMENT

This study was performed within the framework of scientific state-funded research: ‘Development of Technology for the Evaluation of Quality and Safety Indicators of Nanotechnologies Products throughout Their Life Cycle’ (State Registration Number 0117U003860).

REFERENCES

1. B. Karn, T. Kuiken, and M. Ott, *Environmental Health Perspectives*, **117**, No. 12: 1813 (2009). <https://doi.org/10.1289/ehp.0900793>
2. C. Li, J. Lin, *J. Mater. Chem.*, **20**, No. 33: 6831 (2010). <https://doi.org/10.1039/C0JM00031K>
3. Y. Shi and B. Zhang, *Chemical Society Reviews*, **45**, No. 6: 1529 (2016). <https://doi.org/10.1039/C5CS00434A>
4. S.-T. Ha, R. Su, J. Xing, Q. Zhang, and Q. Xiong, *Chem. Sci.*, **8**, No. 4: 2522 (2017). <https://doi.org/10.1039/C6SC04474C>
5. Y. Guo, K. Xu, Ch. Wu, J. Zhao, and Y. Xie, *Chemical Society Reviews*, **44**, No. 3: 637 (2015). <https://doi.org/10.1039/C4CS00302K>
6. J. Wan, S. D. Lacey, Ji. Dai, W. Bao, M. S. Fuhrer, and L. Hu, *Chemical Society Reviews*, **45**, No. 24: 6742 (2016). <https://doi.org/10.1039/C5CS00758E>
7. H. Yi, D. Huang, L. Qin, G. Zeng, C. Lai, M. Cheng, Sh. Ye, B. Song, X. Ren, and X. Guo, *Applied Catalysis B: Environmental*, **239**: 408 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.068>
8. Y. Suchikova, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **84**, No.

- 6/5: 26 (2016). <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.85848>
9. S. Vambol, V. Vambol, I. Bogdanov, Y. Suchikova, and N. Rashkevich, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **90**, No. 6/10: 57 (2017). <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.118213>
10. P. Laux, J. Tentschert, Ch. Riebeling et al., *Arch Toxicol*, **92**, No. 1: 121 (2018). <https://doi.org/10.1007/s0020>
11. *Nanotechnology Products Database (NPD)*. <http://product.statnano.com/>
12. I. Bogdanov, Y. Suchikova, S. Vambol, V. Vambol, O. Kondratenko, O. Hurenko, and S. Onishchenko, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **3**, No. 5 (87): 37 (2017). <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.104039>
13. Y. O. Suchikova, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **9**, No. 1: 1006-1 (2017). [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(1\).01006](https://doi.org/10.21272/jnep.9(1).01006)
14. B. Liu and K. Zhou, *Progress in Materials Science*, **100**: 99 (2018).
15. P. Figueiredo, K. Lintinen, J. T. Hirvonen, M. A. Kostianen, and H. A. Santos, *Progress in Materials Science*, **93**: 233 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.12.001>
16. G. Khrypunov, S. Vambol, N. Deyneko, and Y. Suchikova, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **6**, No. 5 (84): 12 (2016). <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.85617>
17. Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, A. A. Konovalenko, and G. A. Sukach, *ECS Transactions*, **25**, No. 24: 59 (2010).
18. J. Wang, R. Chen, L. Xiang, and S. Komarneni, *Ceramics International*, **44**, No. 7: 7357 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.013>
19. Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, and G. A. Sukach, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **1**, No. 4: 111 (2009).
20. K. Omri, A. Bettaibi, K. Khirouni, and L. El Mir, *Condensed Matter*, **537**: 167 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.02.025>
21. S. Vambol, I. Bogdanov, V. Vambol, Y. Suchikova, H. Lopatina, and N. Tsybuliak, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, **6**, No. 5 (90): 22 (2017). <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.118725>
22. L. Huang, D. Santiago, P. Loyselle, and L. Dai, *Small*, **14**, No. 43: 1800879 (2018). <https://doi.org/10.1002/smll.201800879>
23. S. Vambol, V. Vambol, Y. Suchikova, I. Bogdanov, and O. Kondratenko, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **86**, No. 2: 49 (2018).
24. S. O. Vambol, I. T. Bohdanov, V. V. Vambol, Y. O. Suchikova, O. M. Kondratenko, T. P. Nestorenko, and S. V. Onyschenko, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **9**, No. 6: 06016-1(2017). [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(4\).04020](https://doi.org/10.21272/jnep.10(4).04020)
25. Ya. Suchikova, *Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties, and Characterization Techniques* (Eds. M. Aliofkhazraei and A. S. H. Makhoulouf) (Cham: Springer: 2016), p. 283. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15266-0_28
26. H. Choi, H. Kim, S. Hwang, W. Choi, and M. Jeon, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95**, No. 1: 323 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.04.044>
27. Y. Wang et al, *Chem. Eng. J.*, **358**: 74 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.002>
28. J. Zhang, H. Li, Q. Kuang, and Z. Xie, *Accounts Chem Res*, **51**, No. 11: 2880 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00344>

29. Y. Suchikova, I. Bogdanov, S. Onishchenko, S. Vambol, V. Vambol, and O. Kondratenko, *Proc. of the 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2017) (September 10–15, 2017)* (Sumy, Ukraine: 2017), p. 138.
30. Y. A. Suchikova, V. V. Kidalov, G. A. Sukach, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **2**, No. 4: 142 (2010).
31. H. Fraoucene, D. Hatem, F. Vacandio, and M. Pasquinelli, *Nanoscience & Nanotechnology–Asia*, **9**, No. 1: 121 (2019).
<https://doi.org/10.2174/2210681208666180411154247>
32. H. Aydın, F. Yakuphanoglu, and C. Aydın, *J. Alloys Compd.*, **773**: 802 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.327>
33. A. A. Thahe, N. Bidin, M. A. Al-Azawi, and N. M. Ahmed, *Jurnal Teknologi*, **78**, No. 3: 60 (2016). <https://doi.org/10.11113/jt.v78.7465>
34. R. Tenne, U. Rossman, B. Rephael, Y. Israel, A. Krupinski-Ptaszek, R. Lapkiewicz, Y. Silberberg, and D. Oron, *Proc. of SPIE 10934, Optical, Opto-Atomic, and Entanglement-Enhanced Precision Metrology (February 2–7, 2019)* (San Francisco, United States: 2019), p. 109341.
35. K. Lima, Ch. Roppa, S. Barika, J. Fourkase, B. Shapirof, and E. Waksa, *Nano Lett.*, **16**, No. 9: 5415 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01708>
36. C. Kizilyaprak, A. G. Bittermann, J. Daraspe, and B. M. Humbel, *Methods Mol. Biol.*, **1117**: 541 (2014). https://doi.org/10.1007/978-1-62703-776-1_24
37. C. Villinger, H. Gregorius, C. Kranz, K. Hoehn, C. Muenzberg, G. von Wichert, B. Mizaikoff, G. Wanner, and P. Walther, *Histochem. Cell Biol.*, **138**: 549 (2012). <https://doi.org/10.1007/s00418-012-1020-6>
38. Z. S. Tang, N. Bolong, I. Saad, R. Ramli, and F. T. Y. Lim, *Jurnal Teknologi*, **78**, No. 12: 19 (2016).
39. G. Güven and A. B. Oktay, *26th Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU)* (Izmir, Turkey: IEEE: 2018).
40. N. P. Yadav, X. Liu, W. Wang, K. Ullah, and B. Xu, *J. Phys.: Conference Series. IOP Publishing*, **844**, No. 1: (2017).
41. K. Yang, Y. Tang, S. Hu, and C. Chen, *Proc. of 9th International Symposium on Advanced Optical Manufacturing and Testing Technologies: Meta-Surface-Wave and Planar Optics, International Society for Optics and Photonics* (2019), p. 10841.
42. K. Yang, G. Yang, L. Chen, L. Cheng, L. Wang, C. Ge, and Z. Liu, *Biomaterials*, **38**: 1 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.10.052>
43. X. Wu, H. Li, and N. Xiao, *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, **187**: 89 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.07.015>
44. J. E. Belizário, B. A. Sangiuliano, B. Viana-Santos, M. Pérez-Sosa, and I. Caldeira, *Technology*, **5**, No. 2: 61 (2017).
<https://doi.org/10.1142/S2339547817300037>
45. X. Wu, H. Li, and N. Xiao, *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, **187**: 89 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.07.015>
46. P. Kunicki, Z. W. Kowalski, and T. Gotszalk, *Przegląd Elektrotechniczny*, **92**, No. 8: 21 (2016). <https://doi.org/10.15199/48.2016.08.06>
47. T. Epicier, S. Koneti, P. Avenier, A. Cabiach, A. S. Gay, and L. Roiban, *Catal. Today*, **334**, No. 15: 68 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.061>
48. S. M. Ghodsi, S. Anand, R. Shahbazian-Yassar, T. Shokuhfar, and C. M. Megaridis, *ACS Nano*, **13**, No. 4: 4677 (2019).

- <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b00914>
49. S. Y. Guan, H. S. Liao, B. J. Juang, S. C. Chin, T. M. Chuang, and C. S. Chang, *Ultramicroscopy*, **196**: 180 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2018.10.008>
 50. A. M. Nazif and M. D. Levine, *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, **5**: 555 (1984).
<https://doi.org/10.1109/TPAMI.1984.4767570>
 51. G. Wolberg, CA: *IEEE Computer Society Press* (Los Alamitos: 1990), p. 10662.
 52. J. L. Mundy, *IEEE Expert*, **10**, No. 6: 64 (1995).
<https://doi.org/10.1109/64.483254>
 53. *Science of Microscopy* (Eds. P. W. Hawkes and J. C. H. Spence) (Springer Science & Business Media: 2008), p. 1228.
 54. J. Bednarek, *Probl. Forensic. Sci.*, **56**: 65 (2004).
 55. A. Kazak, S. Chugunov, and A. Chashkov, *International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM—Surveying Geology & Mining Ecology Management*, **17**, Nos. 1–4: 821 (2017). <https://doi.org/10.5593/sgem2017/14>
 56. *Handbook of Nanoelectrochemistry: Electrochemical Synthesis Methods, Properties, and Characterization Techniques* (Eds. M. Aliofkhazraei and A. S. H. Makhlof) (Cham: Springer: 2016). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15266-0>
 57. S. Mollazadeh, J. Javadpour, and A. Khavandi, *Ceram. Int.*, **33**, Iss. 8: 1579 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.06.006>
 58. Y. Zhang, *IEEE Computer Graphics and Applications*, **16**, No. 4: 34 (1996).
<https://doi.org/10.1109/38.511850>
 59. P. Schneider, M. Meier, R. Wepf, and R. Mueller, *Bone*, **49**: 304 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.bone.2011.04.005>
 60. M. D. Abramoff, P. J. Magalhães, and S. J. Ram, *Biophotonics International*, **11**, No. 7: 36 (2004).
 61. C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, *Nature Methods*, **9**, No. 7: 671 (2012). <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
 62. T. J. Collins, *Biotechniques*, **43**, No. 1: 25 (2007).
<https://doi.org/10.2144/000112517>
 63. M. Doube, M. M. Klosowski, I. Arganda-Carreras, F. P. Cordeliu, R. P. Dougherty, J. S. Jackson, B. Schmid, J. R. Hutchinson, and S. J. Shefelbine, *Bone*, **47**, No. 6: 1076 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.bone.2010.08.023>
 64. T. Ferreira and W. Rasband, *ImageJ/Fiji*, **1**: 155 (2012).
 65. U. Kuila and M. Prasad, *Geophysical Prospecting*, **61**, No. 2: 341 (2013).
<https://doi.org/10.1111/1365-2478.12028>
 66. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, No. 1: 57 (1982). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.57>
 67. J. S. Villarrubia, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **102**, No. 4: 425 (1997). <https://doi.org/10.6028/jres.102.030>
 68. P. A. Kohl, C. Wolowodiuk, and F. W. Ostermayer, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, No. 11: 2288 (1983). <https://doi.org/10.1149/1.2119571>
 69. N. Tarakina, *Cryst. Growth Des.*, **12**, No. 4: 1913 (2012).
<https://doi.org/10.1021/cg201636g>

PACS numbers: 61.46.-w, 68.35.Rh, 68.37.-p, 68.55.A-, 68.55.Nq, 81.10.Dn, 81.70.Pg

Особливості формування наноструктури в літійалюмосилікатних склокристалічних матеріалах на початкових етапах зародкоутворення

О. В. Саввова¹, О. І. Фесенко¹, Г. К. Воронов¹, С. О. Рябінін²

¹*Харківський національний університет міського господарства ім. О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17,
61002 Харків, Україна*

²*НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Кирпичова, 2,
61002 Харків, Україна*

Проаналізовано перспективність створення наноструктурованих склокристалічних матеріалів з позицій самоорганізації дисипативних структур. Встановлено доцільність розробки літійалюмосилікатної склокераміки при одержанні вискоєфективних елементів захисних конструкцій. Визначено важливість регулювання наноструктури матеріалу на етапі зародкоутворення при створенні високоміцних склокристалічних матеріалів. Обрано критерії для розробки скломатриці, обґрунтовано вибір складу та каталізаторів кристалізації при одержанні склокристалічних матеріалів для захисту спеціальної техніки. Синтезовано модельні стекла, матеріали на їхній основі й обрано оптимальні склади для одержання склокристалічних матеріалів з визначеним рівнем світлопроникності та характером кристалізації за скляною і керамічною технологіями. Встановлено особливості фазоутворення дослідних стекел після варки та в процесі термічного оброблення, які полягають в утворенні флюктуацій і зародків кристалів метасилікату літію з наступним формуванням при термічному обробленні тонкодисперсної об'ємноакристалізованої структури матеріалів. Досліджено особливості формування наноструктури обраних літійалюмосилікатних стекел на початкових етапах зародкоутворення. Встановлено механізм структуроутворення літійалюмосилікатних стекел при термічному обробленні, який полягає у перебігу наступних послідовних процесів: формуванні сиботаксичних груп у склорозтопі з наступним утворенням нанорозмірних зародків кристалізації за рахунок фазового розділення; перебігу самоорганізації структури з утворенням кристалів дисилікату літію розміром у 0,4 мкм у кількості 50 об.% та β-сподумену розміром < 1 мкм у кількості 85 об.%, що є запорукою їхніх високої міцності та світлопроникності. Для розроблених на основі лі-

тії алюмосилікатних стекол склокристалічних матеріалів формування дисипативної ситалізованої структури за механізмом фазового розділення в умовах низькотемпературного термічного оброблення уможлиблює забезпечити їхні високі експлуатаційні властивості ($H = 8,9\text{--}9,0$ ГПа, $HV = 8,74\text{--}8,9$ ГПа, $K_{1C} = 3,1\text{--}3,4$ МПа·м^{1/2}). Це уможлиблює вважати їх перспективними при створенні конструкцій для захисту спеціальної техніки.

The prospect of design of the nanostructured glass–ceramic materials from the standpoint of self-organization of dissipative structures is analysed. The feasibility of developing lithium-aluminium-silicate glass–ceramics in the fabrication of highly effective elements of protective structures is established. The importance of regulating the material nanostructure at the nucleation stage when high-strength glass–ceramic materials are created is determined. The criteria for the development of glass matrices are selected; the choice of composition and crystallization catalysts in the fabrication of glass–ceramic materials to protect special equipment is justified. Model glasses and materials based on them are synthesized, and the optimal compositions for the fabrication of glass–ceramic materials with a definite level of light transmission and the type of crystallization using glass and ceramic technologies are selected. The phase-formation features of the obtained glasses after melting and during the heat treatment are revealed. They consist in the formation of fluctuations and incipient of lithium metasilicate crystals with the subsequent formation of finely dispersed mass devitrification materials' structures during heat treatment. The features of the nanostructure formation for developed lithium-aluminium-silicate glasses at the initial stages of nucleation are investigated. The mechanism of structure formation of lithium-aluminium-silicate glasses during heat treatment is established. It consists in the following sequential processes: the formation of sibotaxic groups in the glass melt, followed by the formation of nanoscale grain crystallization due to phase separation; the behaviour of self-organization of the structure with the formation of both lithium disilicate crystals with a size of $0.4\text{ }\mu\text{m}$ in an amount of 50 vol.% and β -spodumene with a size $< 1\text{ }\mu\text{m}$ in an amount of 85 vol.% that is the key to their high strength and light transmission. For the developed glass–ceramic materials based on lithium-aluminium-silicate glasses, the formation of a dissipative metal structure using the phase-separation mechanism under conditions of low-temperature heat treatment allows their high performance properties ($H = 8.9\text{--}9.0$ GPa, $HV = 8.74\text{--}8.9$ GPa, $K_{1C} = 3.10\text{--}3.40$ MPa·m^{1/2}) to be ensured. This allows us to consider them promising when creating structures for the protection of special equipment.

Ключові слова: літій алюмосилікатні склокристалічні матеріали, наномасштабна дисипативна структура, зародки кристалізації, фазове розділення, механічні властивості.

Key words: lithium aluminosilicate glass–ceramic materials, nanosize dissipative structure, grain of crystallization, phase separation, mechanical characteristic.

(Отримано 11 листопада 2019 р.)

1. ВСТУП

Створення сучасних функціональних матеріалів потребує нових підходів при встановленні основних чинників, які визначають їх структуру на нанорівні. Цікавість до наноматеріалів зумовлено можливістю модифікації і навіть принципової зміни властивостей відомих матеріалів при переході в нанокристалічний стан і новими можливостями, які відкриває нанотехнологія при створенні виробів із нанорозмірних структурних елементів [1]. Одними з перспективних наноматеріалів, які успішно використовуються в інноваційних областях науки та техніки, є наноструктуровані стекла та склокристалічні матеріали на їх основі [2].

Наноструктурування в стеклах і склокристалічних матеріалах відбувається переважно за рахунок кристалізації аморфних структур шляхом флюктуаційного зародження нуклеаторів нанокластерів із наступним їх ростом. Процеси самоорганізації, як на стадії формування зародків за рахунок фазового розділення скла в передкристалізаційному періоді, так і при їх подальшому фазоутворенні при термічному обробленні, уможливають сформувати унікальні дисипативні структури. Такі матеріали характеризуються ефективним управлінням властивостей на нанорівні, що уможливорює одержати сучасні наноструктуровані матеріали з принципово новим комплексом властивостей, які у ряді випадків є несумісними, наприклад при створенні високоміцних резорбційних склокристалічних матеріалів, які одночасно мають характеризуватися високими механічними властивостями, що забезпечуються високим ступенем зв'язаності кремнекисневої сітки скла, та нетоксичністю й біологічною активністю, що в значній мірі залежать від рівня резорбції стекол [2].

Основним аспектом при синтезі наноструктурованих склокристалічних матеріалів є забезпечення об'ємної рівномірної тонкодисперсної кристалізації, зокрема за рахунок реалізації ліквідаційного механізму зародкоутворення. Виникнення вторинного розшарування як етапу гетерогенного зародження кристалічних центрів пов'язане з утворенням стабілізованих кластерів — гетерофазних флюктуацій, що утворюють наноструктуру, яка самоорганізується [3].

З позицій самоорганізації дисипативних структур температуру процесу зародкоутворення — температуру максимуму утворення центрів кристалізації (за Г. Тамманом), яка визначається в інтервалі склування, можна трактувати як точку біфуркації, при досягненні якої в метастабільному розтопі перебігає кінетичний фазовий перехід з формуванням флюктуацій, у тому числі за рахунок фазового розділення. Це визначає самоорганізацію мікрокластерів у ви-

гляді зародків кристалізації з широкими межами процесу. Подальше термічне оброблення за температури росту кристалів уможливає сформувати навколо нанокристалічних зародків аморфних кластерів дисипативні наноструктури. Ситалізація зразків проводиться за температури максимуму лінійної швидкості росту кристалів.

Прикладом успішного використання наноструктурованих склокристалічних матеріалів на основі дисилікату літію є стоматологічні протези та вініри з високими міцнісними (міцність на стиск у 450 МПа) та естетико-декоративними властивостями (рис. 1, а) [4].

Розроблено нову радіопрозору літійалюмосилікатну склокераміку ОТМ-357-О на основі закристалізованого скла. Саме завдяки забезпеченню на етапі зародкоутворення формування наноструктури закристалізованого скла досягається (при визначеному режимі термічного оброблення) однорідність заготовки склокераміки та поліпшення її властивостей (ударна в'язкість $> 2,2$ кДж/м²). Полікристалічність матеріалів як визначальний чинник збереження властивостей при зміні напрямку їх міряння досягається шляхом забезпечення тонкозернистих кристалів, їх порівнянної величини та хаотичного розміщення (рис. 1, б) [5].

Літійалюмосилікатна склокераміка має виключно важливе значення при розробці надійних високоефективних елементів захисних конструкцій [6, 7].

Однак їхнє використання передбачає істотне підвищення механічних (ударостійкості, тріщиностійкості, міцності на стиск тощо) та балістичних властивостей [8]. Забезпечення високоміцної структури склокераміки на основі літійалюмосилікатних стекел в умовах низькотемпературного термічного оброблення реалізується шляхом регулювання наноструктури матеріалу на етапі зародкоутворення.

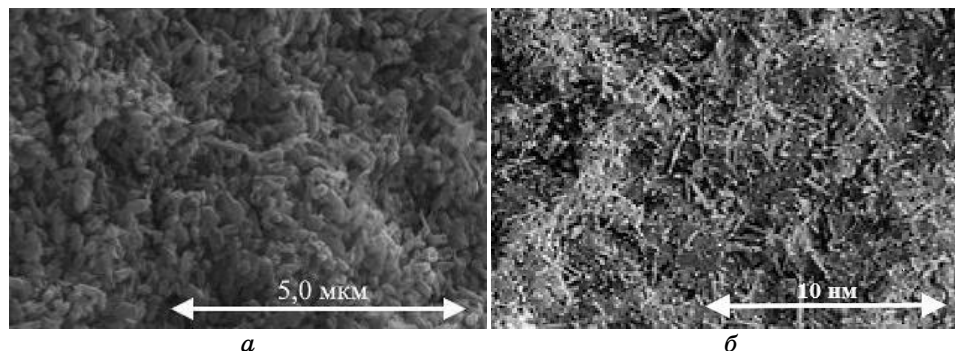


Рис. 1. Структура склокераміки на основі дисилікату літію (а) та на основі закристалізованого літійалюмосилікатного скла (б).¹

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Постановка мети та методика дослідження

Метою роботи є визначення особливостей формування наноструктури в літійалюмосилкатних склокристалічних матеріалах на початкових етапах зародкоутворення.

При дослідженні процесів фазоутворення, структури та фазового складу матеріалів використовували взаємодоповняльні методи фізико-хімічної аналізи: рентгенофазову (дифрактометр ДРОН-3м), диференційно-термічну (дериватограф системи Паулік–Паулік–Ердей), градієнтно-термічну (градієнтна трубчаста піч), петрографічну (оптичний мікроскоп NU-2Е).

Структуру поверхневого шару досліджували за допомогою рентгеноспектральної аналізи з використанням сканувального електронного мікроскопа РЕМ Tesla 3 LMU з роздільною здатністю у 1 нм та енергодисперсійного спектрометра Oxford X-max 80 mm.

Для вивчення механізму нуклеації та формування структури в цих матеріалах були обрані наступні характеристичні температури: t_1 — після варки; t_2 — після термічного оброблення поблизу температури початку розм'якшення (T_{np}); t_3 — росту кристалів; t_4 — «кінцевої» кристалізації, при якій відбувається остаточне формування структури матеріалу. Для ідентифікації структури скламатеріалу на початкових етапах зародкоутворення були обрані ділянки, вільні від кристалізації.

2.2. Розробка стекол та одержання склокристалічних матеріалів на їхній основі

Основним критерієм при виборі скламатриці є можливість перебігу тонкодисперсної об'ємної кристалізації скла за механізмом фазового розділення з утворенням високоміцних кристалічних фаз для забезпечення високих механічних властивостей [9]. Склади стекол були обрані в області кристалізації дисилікату літію (маркування СЛ) або β -сподумену (маркування СП) з визначеним вмістом скла-та фазоутворювальних оксидів (табл. 1).

Високоміцні склокристалічні матеріали відносяться до склоутворювальних систем, в яких можливі перебіги процесів фазового розділення (мікроліквіації). Відмінністю цих процесів є те, що вони проходять в умовах підвищеної в'язкості як вихідних розтопів, так і обох фаз, що утворюються, тобто проходять відносно повільно. В результаті є можливим одержання нанонеоднорідних матеріалів, які складаються з двох або більше різних за складом, структурою та властивостями фаз. Це є визначальною умовою при забезпеченні високої структурної міцності матеріалів, які експлуатуються в

ТАБЛИЦЯ 1. Відмінності за хемічним складом дослідних стекол, температура варки та характеристика їхньої структури після варки.²

Маркування	Відмінності за хемічним складом, мас. %						Температура варки, °C	Характеристика структури після варки
	SiO ₂	R ₂ O	RO ₂	R ₂ O ₃	P ₂ O ₅	RO		
СЛ 12	60,5	17,0	10,5	5,0	2,0	4,0	1270	рентгеноаморфність, наявність флюктуацій
СП 10	60,0	9,0	4,5	19,5	3,0	4,0	1450	рентгеноаморфність, наявність флюктуацій

умовах високошвидкісних динамічних навантажень (ураження кулями й уламками).

При розробці оптично прозорих склокристалічних матеріалів для захисту спеціальної техніки важливими параметрами формування одночасно високоміцної й оптично прозорої структури склокристалічного матеріалу на основі дисилікату літію є вміст кристалічної фази не більше 50 об.% і розмір її частинок менше довжини хвилі у видимій частині спектру; в свою чергу, для ударостійких і вогнестійких склокристалічних матеріалів для захисту легкоброньованої техніки — більше 80 об.% β-сподумену. Це може бути досягнуто шляхом введення до складу скломатриці визначеного вмісту фазоутворювальних (SiO₂, Li₂O, Al₂O₃) компонентів і каталізаторів кристалізації (P₂O₅, CeO₂, TiO₂, ZnO та ZrO₂).

Для пониження в'язкості склоутворювального розтопу при варці стекол і регулювання термічних і механічних характеристик залишкової склофази та кристалічної фази склокристалічного матеріалу були введені модифікувальні добавки Na₂O, K₂O, ZnO, MgO, MnO₂ та фториди.

Стекля були зварені в шамотних тиглях у силітовій печі за температури у 1200–1350°C з наступним охолодженням на металевому листі. Дослідні стекла серії СП були держані за керамічною технологією:

— подрібнення скла до повного проходження крізь сито № 125 із залишком: на ситі № 063 (розмір фракцій 63–125 мкм) ≈ 70 об.%, на ситі № 025 (25–63 мкм) — не більше 15 об.%;

— тристадійне пресування маси матеріалу з використанням як зв'язки 10%-розчину ксантанової камеді в гідравлічному пресі з тиском на 1-й стадії — 7,36 МПа, 2-й стадії — 11,78 МПа та 3-й стадії — 14,71 МПа;

— сушка зразків за температури у 120–150°C до остаточної вологості не більш 0,5%;

— двостадійне термічне оброблення.

Дослідні стекла серії СЛ було одержано за скляною технологією, яка включала попередній термічний відпал поблизу температури склування для зняття напруг у склі, зважаючи на різницю у ТКЛР склофази та флюктуацій, і двостадійне короткотривале термічне оброблення.

За результатами проведених попередніх досліджень [10–12] було встановлено, що склокристалічні матеріали СЛ 12 та СП 10 (табл. 1) відповідають критеріям структури скломатриці, які є необхідними для синтезу ударостійких склокристалічних матеріалів.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Процеси фазоутворення алюмосилікатних матеріалів були детально досліджені та проаналізовані багатьма авторами [13–15], які вказують на те, що кристалізація стекел перебігає через утворення проміжних фаз з формуванням твердих розчинів, у тому числі за механізмом фазового розділення.

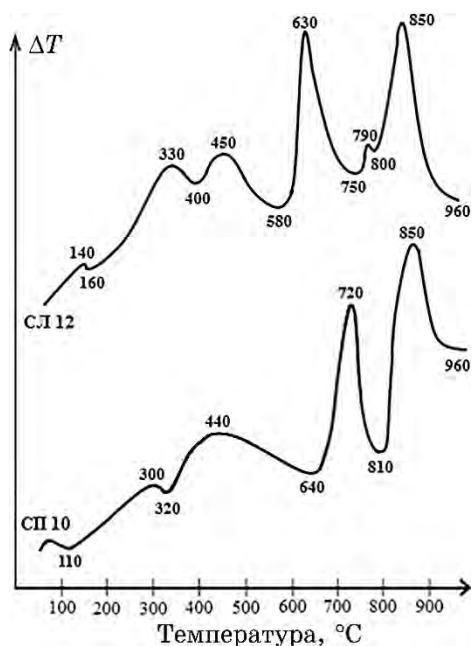
Характерні відмінності хемічного складу для дослідних літійа-люмосилікатних стекел СЛ 12 та СП 10 позначаються на особливостях їхніх зародкоутворення та кристалізації при термічному обробленні. За даними диференційно-термічної аналізи (ДТА) було встановлено характеристичні температури для дослідних стекел, за яких відбувається формування структури при термічному обробленні (рис. 2).

Для стекел СЛ 12 та СП 10 формування флюктуацій при температурі початку розм'якшення (T_f) у 580 та 550°C відповідно, які реєструються на кривих ДТА як ендоефекти, приводить до появи при температурах у 630 і 660°C відповідно високого піку екзоефекту, який відповідає кристалізації метасилікату літію. У результаті цього скло СП 10 збіднюється оксидом літію, так що β -евкриптитовий твердий розчин, який призводить до знеміцнення структури, утворюється в незначній кількості. При температурі у 790°C (рис. 2) для скла СЛ 12 спостерігається незначний пік, можливо, кристалічної фази β -кварцу, який внаслідок нанорозмірності не реєструється методами рентгенофазової та петрографічної аналіз.

За більш високих температур у 800–850°C для скла СЛ 12 відбувається перетворення метасилікату в дисилікат літію, що звільняється у результаті цього фазового перетворення і входить до складу β -сподуменового твердого розчину, який стабільний у області цих температур.

Формування структури ситалізованого типу з вмістом значної кількості β -сподумену визначається за високими стрімкими піками термограми скла СП 10 з найвищою інтенсивністю при 850°C (рис. 2).

Для визначення режиму термічного оброблення було детально

Рис. 2. Термограми дослідних стекл.³

проаналізовано особливості формування їхньої структури як після варки, так і в процесі термічного оброблення.

За даними рентгенофазової аналізи дослідні стекла після варки є рентгеноаморфними. За даними петрографічної аналізи (табл. 1) для стекл після варки є характерною флюктуційна структура з характерними смугами переходів показників заломлення. За даними градієнтно-термічної аналізи в області температур 550–600°C спостерігається опалесценція, яка може свідчити про перебіг фазових переходів (фазове розділення, формування зародків кристалізації).

Це підтверджується результатами електронної мікроскопії. Після варки при температурі t_1 структура дослідних стекл є неоднорідною: на загальному фоні наноструктури (рис. 3, а, б) спостерігаються окремі ізольовані гетерофазні флюктуації розміром від 10 до 100 нм (рис. 3, а І, б І), які сформовані на основі сиботаксичних груп кристалів метасилікату літію (LS). Для скла СЛ 12 характерним є інтенсивне утворення стабілізованих кластерів, які формують наноструктуру навколо чітко виражених зародків кристалізації (рис. 3, а ІІ) розміром до 0,1 мкм. Для скла СП 10 спостерігаються лише окремі неоднорідності, які мають вигляд височин з характерними зародками кристалів на вершинах (рис. 3, б І). Саме наведений характер термічної передісторії матеріалів відіграє важливе значення

при подальшому формуванні самоорганізованої наноструктури.

Безперервний ріст неоднорідностей розміром до 0,1 мкм (рис. 3, *а* I) поблизу температури розм'якшення $t_2 = 580^\circ\text{C}$ у розробленому матеріалі СЛ 12 може свідчити про перебіг метастабільної ліквідації як фазового переходу. Після термічного оброблення дослідного склама-

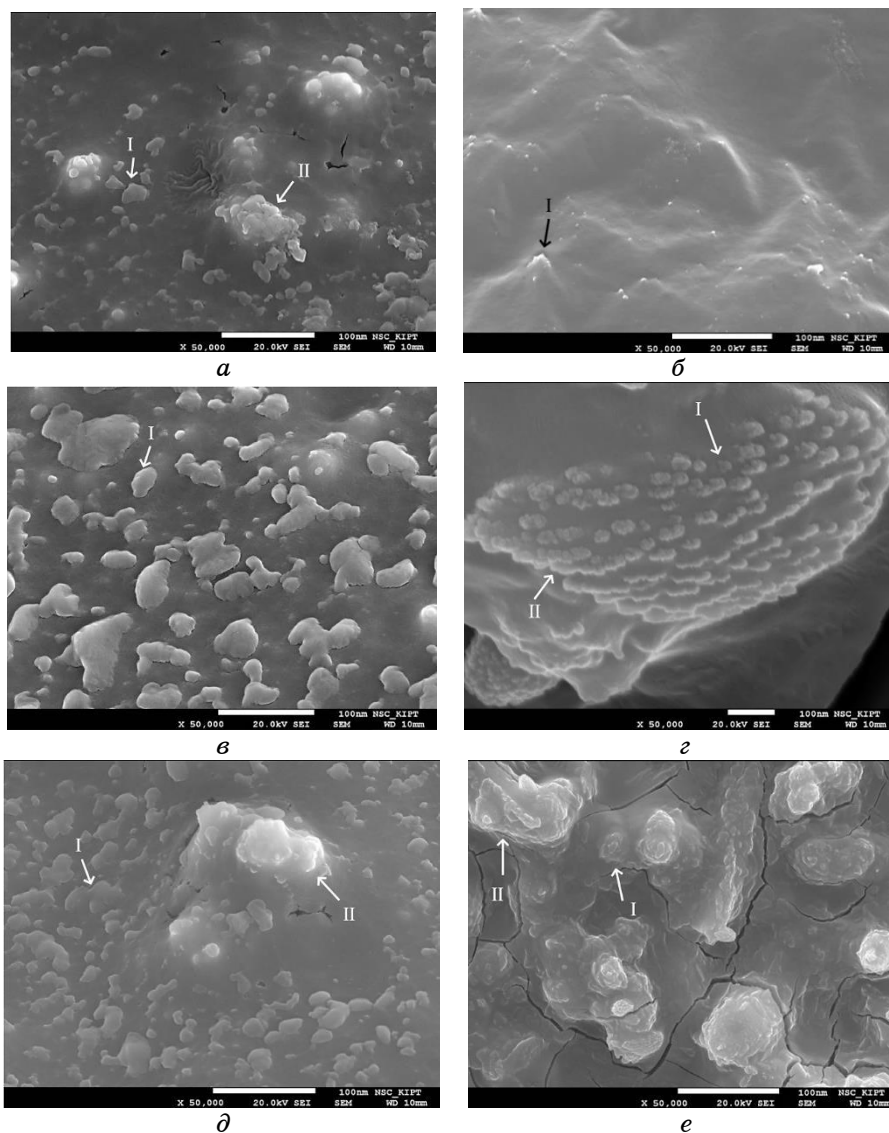


Рис. 3. Структура розроблених склокристалічних матеріалів: СЛ 12 після варки (*а*) та термооброблення при 580°C (*в*), 630°C (*д*); СП 10 після варки (*б*) та термооброблення при 550°C (*г*), 650°C (*е*).⁴

теріялу СП 10 поблизу $t_2 = 550^\circ\text{C}$ спостерігається ліквідаційна неоднорідна структура з формування груп нанонеоднорідностей до 10–20 нм (рис. 3, з I), що формують угруповання розміром до 100 нм у вигляді гребенів, які орієнтовані в напрямку фронту кристалізації (рис. 3, з II).

При термічному обробленні дослідного скла СЛ 12 при $t_3 = 630^\circ\text{C}$ кількість нанонеоднорідностей збільшується (рис. 3, д, I), однак, розмір їх зменшується до 10–15 нм. Спостерігається формування кристалів у вигляді об'ємних сфер розміром у 100 нм, які індивідуалізовані (рис. 3, д, II). Це може бути пов'язано з наявністю у структурі $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. За даними В. І. Авер'янова дисилікат літію за порівняно низьких температур кристалізується у формі сферолітів, які переходять за вищих температур у монокристали. Визначальний вплив мікророзшарування як процесу, який гальмує ріст сферолітів, для скла СЛ 12 з вмістом $\text{Li}_2\text{O} = 15$ мас.% проявляється в формуванні структури з ізольованими краплями $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. В таких стеклах слід чекати ефективного обмеження розмірів кристалів дисилікату літію при підвищенні температури. При термообробленні скломатеріялу СП 10 при температурі $t_3 = 650^\circ\text{C}$ поряд з укрупненням сферичних

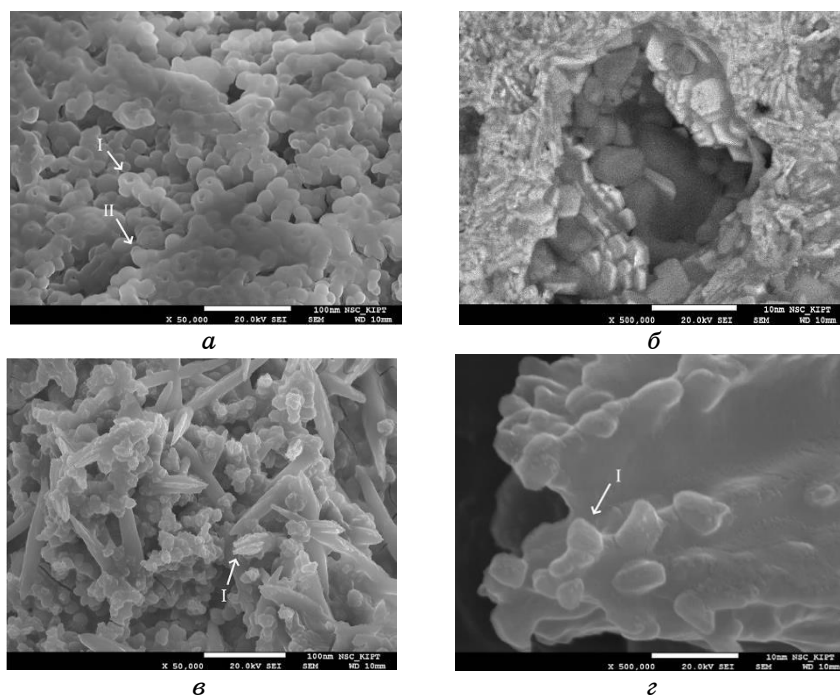


Рис. 4. Структура склокристалічних матеріалів після термооброблення: СЛ 12 при 820°C (а), 850°C (б); СП 10 при 850°C (в, г).⁵

неоднорідностей (рис. 3, *е* I) спостерігається ріст клиновидних кристалів, які виникли на їхній межі (рис. 3, *е* II) та приводять до утворення тріщинуватої структури. Це може свідчити про наявність у структурі матеріалу β -евкриптиту з гексагональною ґратницею, що негативно позначиться на механічних властивостях матеріалу.

При кристалізації у структурі даного скла дисилікату літію ліквідаційні неоднорідності не руйнуються, а лише припиняється їхній подальший ріст. Тому при подальшому термічному обробленні скла при $t_4 = 820^\circ\text{C}$ спостерігаються неоднорідності у вигляді увігнутих сфер $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (рис. 4, *а*, I), які формують угруповання у вигляді грон (рис. 4, *а*, II). При подальшому підвищенні температури t_4 до 850°C сферичні кристали об'єднуються та формують односпрямовану пошарову структуру на основі пластинчастих кристалів LS_2 розміром близько 0,4 мкм (рис. 4, *б*).

Для структури скломатеріалу СП 10 при температурі $t_4 = 850^\circ\text{C}$ характерною є густа сітка кристалів розміром у 1,0 мкм стовбчасто-го плаского призматичного габітусу з поздовжнім штрихуванням і розщепленням кінців (рис. 4, *в* I), що зумовлено двійникуванням β -сподумену. На ребрах кристалів спостерігаються нанорозмірні неоднорідності (рис. 4, *з* I), які є додатковим чинником зміцнення структури. Такий хід кристалізації є найбільш характерним для утворення тонкокристалічної структури, що забезпечує більш високі значення механічних властивостей матеріалів.

Подальше підвищення температури зразка СП 10 приводить до збільшення лінійних розмірів кристалів і, як наслідок, знеміцнення структури матеріалу та пониження його експлуатаційних властивос-

ТАБЛИЦЯ 2. Температури стадій термічного оброблення, характеристика кристалічних фаз і властивості розроблених склокристалічних матеріалів.⁶

Показники			Маркування	
			СЛ 12	СП 10
Температури відпалу ($T_{\text{в}}$), стадій термічного оброблення та їхня тривалість (τ)	$T_{\text{в}}$	$T, ^\circ\text{C}/\tau, \text{хв.}$	450/30	—
	I ст.		630/30	550/120
	II ст.		850/5	850/120
Характеристика кристалічних фаз у ситах після термічного оброблення	Вид		ДЛ/β-СП	β-СП
	Кількість, об. %		45/5	85
Механічні властивості	H , ГПа		8,9	9,0
	HV , ГПа		8,74	8,9
	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}		3,10	3,40

тей.

Для забезпечення оптимального режиму термічного оброблення матеріалів було обрано температури, які дадуть змогу забезпечити формування ситалізованої структури матеріалів.

Забезпечення наявності сиботаксичних груп у склорозтопі та фазового розділення з розміром флюктуацій у 10–20 нм і формуванням нанорозмірних зародків кристалізації на стадії їхнього росту (550–630°C) уможлиблює на стадії їхньої ситалізації сформувати: необхідну кількість (50 об.%) кристалів дисилікату літію (ДЛ) розміром менше 0,4 мкм і, тим самим, забезпечити світлопроникність до 72% для створення прозорих бронеелементів; кристали β-сподумену (β-СП) розміром < 1 мкм у кількості 85 об.% для створення локальних бронеелементів.

Для розроблених склокристалічних матеріалів на основі літій-алюмосилікатних стекол формування дисипативної ситалізованої структури за механізмом фазового розділення в умовах низькотемпературного термічного оброблення уможлиблює забезпечити їхні високі експлуатаційні властивості (табл. 2) та можливість використання їх в умовах значних механічних і термічних навантажень.

4. ВИСНОВКИ

Розроблено літій-алюмосилікатні стекла та склокристалічні матеріали на їхній основі в умовах низькотемпературного термічного оброблення.

Проаналізовано особливості формування наноструктури в літій-алюмосилікатних склокристалічних матеріалах на початкових етапах зародкоутворення та їхній вплив на формування самоорганізованої ситалізованої структури. Встановлено вплив термічної передісторії розроблених стекол на їхню структуру в процесі термічного оброблення. Визначено механізм фазоутворення в стеклах базової системи $K_2O-Li_2O-RO-RO_2-Al_2O_3-B_2O_3-P_2O_5-SiO_2$, який полягає у перебігу об'ємної тонкодисперсної кристалізації скла за рахунок інтенсивного формування зародкоутворювачів метасилікату літію ($T = 550-580^\circ C$) у формі сферолітів, утворення кристалів метасилікату літію або β-евкриптиту ($T = 630-650^\circ C$) та їхні перекристалізації в стабільні пластинчасті кристали дисилікату літію ($T \approx 820^\circ C$) і β-сподумену стовбчастого плоского призматичного габітусу ($T = 850^\circ C$), які міцно сполучені.

Для розроблених склокристалічних матеріалів на основі літій-алюмосилікатних стекол формування дисипативної ситалізованої структури за механізмом фазового розділення в умовах низькотемпературного термічного оброблення уможлиблює забезпечити їхні високі експлуатаційні властивості та використання їх в умовах значних механічних і термічних навантажень.

Розроблені літійалюмосилкатні склокристалічні покриття можуть бути рекомендовані для використання у конструкціях для захисту спеціальної техніки й обладнання.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. I. P. Suzdalev, *Fiziko-Khimiya Klasterov, Struktur i Materialov* (Moscow: KomKniga: 2006) (in Russian).
2. О. В. Савцова, О. І. Фесенко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **15**, вип. 4: 649 (2017); O. V. Savvova and O. I. Fesenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **15**, No. 4: 649 (2017) (in Ukrainian).
<https://doi.org/10.15407/nnn.15.04.0649>
3. А. П. Шпак, П. Г. Черемской, Ю. А. Куницкий, О. В. Соболев, *Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 3. Пористость как особое состояние самоорганизованной структуры в твердотельных наноматериалах*. (Киев: Академперіодика: 2005); A. P. Shpak, P. G. Cheremskoy, Yu. A. Kunitskiy, and O. V. Sobol', *Klasternyye i Nanostrukturnyye Materialy. T. 3. Poristost' Kak Osoboye Sostoyanie Samoorganizovannoy Struktury v Tverdotel'nykh Nanomaterialakh* [Cluster and Nanostructured Materials. Vol. 3. Porosity as a Special State of Self-Organized Structure in Solid-State Nanomaterials] (Kiev: Akademperiodika: 2005) (in Russian).
4. S. Huang, P. Cao, C. Wang, Z. Huang, and W. Gao, *J. As. Ceram. Soc.*, **1**, No. 1: 46 (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jascer.2013.02.007>
5. D. V. Kharitonov, *Aviatsionnyye Materialy i Tekhnologii*, **2**: 19 (2012) (in Russian).
6. S. Asenov, L. Lakov, and K. Toncheva, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, **48**, Iss. 2: 190 (2013).
7. V. D. Khalilev and N. V. Suzdal, *Glass and Ceramics*, **61**, Iss. 1–2: 42 (2004).
<https://doi.org/10.1023/B:GLAC.0000026771.19312.6e>
8. M. Grujicic, W. C. Bell, and B. Pandurangan, *Materials and Design*, **34**: 808 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.07.007>
9. Q. Zhang, Y. Zhu, and Z. Li, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **358**, Iss. 3: 680 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.11.003>
10. O. Savvova, O. Babich, M. Kuriakin, A. Grivtsova, and V. Topchii, *Functional Materials*, **24**, Iss. 2: 311 (2017). <https://doi.org/10.15407/fm24.02.197>
11. O. Savvova, L. Bragina, G. Voronov, Y. Sobol, O. Babich, O. Shalygina, and M. Kuriakin, *Chem. Chem. Technol.*, **11**, Iss. 2: 214 (2017).
<https://doi.org/10.23939/chcht11.02.214>
12. O. Savvova, G. Voronov, V. Topchii, and Y. Smyrnova, *Chem. Chem. Technol.*, **12**, Iss. 3: 391 (2018). <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.391>
13. С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Г. Н. Шабанова, Н. К. Вернигора, Д. А. Бражник, В. В. Макаренко, Н. С. Цапко, *Фізика і хімія твердого тіла*, **11**, No. 3: 723 (2010); S. M. Logvinkov, G. D. Semchenko, G. N. Shabanova, N. K. Vernigora, D. A. Brazhnik, V. V. Makarenko, and N. S. Tsapko, *Fizyka ta Khimiia Tverdoho Tila*, **11**, No. 3: 723 (2010) (in Russian).
14. M. I. Ryschenko, Y. N. Pitak, E. Yu. Fedorenko, M. Yu. Lisyutkina, and A. V. Shevtsov, *China's Refractories*, **25**, Iss. 1: 44 (2016).
15. W. Höland, E. Apel, Ch. Hoen, and V. Rheinberger, *Journal of Non-Crystalline*

Solids, **352**, Iss. 38–39: 4041 (2006).

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.06.039>

¹*O. M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv,
17, Marshal Bazhanov Str.,
UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

²*National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute',
2, Kyrpychov Str.,
UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** The structure of glass ceramics based on lithium disilicate (*a*) and based on crystallized lithium-aluminium-silicate glass (*б*).

² **TABLE 1.** Differences in the chemical composition of test glasses, cooking temperature and characteristics of their structure after cooking.

³ **Fig. 2.** Thermograms of experimental glasses.

⁴ **Fig. 3.** The structure of the developed glass–ceramic materials: SL 12 after melting (*a*) and heat treatment at 580°C (*б*), 630°C (*в*); SP 10 after melting (*г*) and heat treatment at 550°C (*д*), 650°C (*е*).

⁵ **Fig. 4.** The structure of glass–ceramic materials after heat treatment: SL 12 at 820°C (*a*), 850°C (*б*); SP 10 at 850°C (*в*, *г*).

⁶ **TABLE 2.** Temperatures of heat treatment stages, characteristics of crystalline phases and properties of developed glass–crystalline materials.

PACS numbers: 42.25.Fx, 42.25.Gy, 68.35.Ct, 78.66.Jg, 78.68.+m, 81.65.Cf, 82.50.Nr

Аналіза умов ефективного фотохімічного субнанополірування поверхні кварцу з використанням ефекту цілковитого внутрішнього відбивання

В. І. Канєвський¹, С. О. Колєнов²

¹Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 60,
01033 Київ, Україна

Представлено спосіб фотохімічного субнанополірування поверхні кварцу при освітленні її з боку кварцу під кутом, що реалізує цілковите внутрішнє відбивання світла. Розглянуто електродинамічні умови створення оптимального електричного поля над поверхнею кварцу з синусоїдальним профілем, що забезпечує ефективне щавлення виступів поверхні та відсутність такого щавлення у западинах. Показано, що найефективнішим є освітлення поверхні кварцу під критичним кутом цілковитого внутрішнього відбивання. При цьому для поверхні кварцу з синусоїдальним профілем висота виступів має не перевищувати 30 нм. В той же час, контрастність електричного поля в області виступів і западин такої поверхні практично не залежить від довжини хвилі падного випромінення та зменшується при збільшенні довжини кореляції профілю поверхні. Також встановлено, що для випадкового профілю з Гаусовою кореляційною функцією спочатку найінтенсивніше відбувається щавлення складових просторового спектру поверхні, для яких зміна амплітуди з просторовою частотою є максимальною. Після початку щавлення зі збільшенням довжини кореляції поверхні максимальна інтенсивність щавлення цих спектральних складових поверхні зменшується, зміщуючись у бік низьких просторових частот.

The method of photochemical subnanopolishing of the quartz surface, when it is illuminated from the side of the quartz at an angle realizing total internal reflection of light, is presented. The electrodynamic conditions for forming an optimal electric field over a quartz surface with a sinusoidal profile, which ensure effective etching of surface protrusions and the absence of such etching in troughs, are considered. As shown, the most effective is the illumination of the quartz surface at the critical angle of total internal reflection.

tion. Moreover, for a quartz surface with a sinusoidal profile, the height of the protrusions should not exceed 30 nm. At the same time, the contrast of the electric field in the region of the protrusions and troughs of such a surface is practically independent on the wavelength of the incident radiation and decreases with an increase in the correlation length of the surface profile. As revealed for a random profile with a Gaussian correlation function, the components of the surface spatial spectrum, for which maximum change in the amplitude with the spatial frequency occurs, are etched most intensely at the beginning. After etching beginning, with an increase in the length of the surface correlation, the maximum etching intensity of these spectral components decreases, shifting toward lower spatial frequencies.

Ключові слова: розсіяння плоских електромагнетних хвиль, Гельмгольцове векторне рівняння, шерсткість поверхні, фотохімічне субнанополірування.

Key words: scattering of plane electromagnetic waves, vector Helmholtz equation, surface roughness, photochemical subnanopolishing.

(Отримано 25 травня 2020 р.)

1. ВСТУП

Поява та розвиток нових напрямів в оптиці, таких як волоконна оптика, голографія, інтегральна оптика та фотоніка, приводить до постійного підвищення вимог як до якості матеріалів, так і до точності виготовлення оптичних елементів. Донедавна допуски, що забезпечували наявні методи обробки, були більш ніж достатні для формування зображень високої якості згідно з Релейовим критерієм. Проте сьогодні нові оптичні технології вимагають, щоб відхилення форми поверхні від математично точної були набагато менші за довжину хвилі випромінювання [1]. В такому випадку важливою характеристикою багатьох оптичних елементів постає рівень шерсткості їхньої поверхні. На даний час для зменшення шерсткості поверхні застосовують хеміко-механічні способи полірування [2] та вакуумне плазмохімічне [3] цавлення. Специфіка цих процесів оброблення визначається фізико-хімічними властивостями оптичних матеріалів, які відрізняються крихкістю, широким діапазоном твердості, різною хемічною стійкістю та іншим. Йде постійний пошук нових, більш ефективних способів оброблення оптичних поверхонь, серед яких можна виділити методу використання оптимального ближнього поля [4], яку застосовують для нанополірування, наприклад, кварцу. В загальному випадку ця метода полягає у зануренні шерсткої поверхні кварцу у середовище, що містить молекулярний хлор, і створенні над цією поверхнею еванесцентного поля, шляхом її прямого опромінювання світлом з певною потужністю та довжиною падної хвилі. Еванесцентне поле, що утворюється при опромінюванні поблизу поверх-

ні, буде неоднорідним через наявність на поверхні виступів і западин. Біля виступів електрична складова електромагнетного поля локалізується та має підвищену напруженість порівняно з плоскими ділянками поверхні. В областях підвищеної напруженості електричного поля при правильному виборі довжини хвилі та потужності випромінювання [5] відбувається фотодисоціація молекулярного хлору з утворенням атомарного Хлору та його йонів, які, поляризуючись у зовнішньому полі, притягуються до виступів поверхні та взаємодіють з ними. Це приводить до локального щавлення виступів поверхні кварцу, що зменшує її шерсткість. В роботах [6, 7] було показано, що конфігурація еванесцентного поля біля поверхні кварцу істотно залежить від напрямку поширення випромінювання та показника заломлення середовища над поверхнею кварцу. Це відповідно впливає на ефективність процесу нанополірування.

Інший підхід, що представлений в даній роботі і в [7] як альтернатива розглянутому вище, полягає у створенні еванесцентного поля над поверхнею кварцу за допомогою використання ефекту цілковитого внутрішнього відбивання. В цьому випадку освітлення шерсткої поверхні кварцу відбувається з боку кварцу. Реалізація даного підходу передбачає, що кварцову пластинку з нанометровим рівнем шерсткості поверхні розташовують на горизонтальній поверхні трикутної призми також із кварцу. При опромінюванні бокової грані призми лазерний промінь проходить крізь призму, потрапляє в пластинку та частково відбивається від її верхньої сторони. У випадку, коли процес відбивання відбувається під кутом, більшим ніж кут цілковитого внутрішнього відбивання, над верхньою поверхнею пластинки утворюється еванесцентне поле, яке спричинене як ефектом вістря, так і явищем цілковитого внутрішнього відбивання, що істотно відрізняє даний підхід від попереднього варіанту.

В роботах [6–8] визначено оптимальні електродинамічні умови, при виконанні яких щавлення виступів поверхні здійснюється оптимальним чином. Зокрема, для реалізації цих умов у схемі з прямим освітленням поверхні кварцу світло має падати на поверхню під кутом у 0° . У схемі з використанням цілковитого внутрішнього відбивання оптимальний кут падіння світла дорівнює критичному куту цілковитого внутрішнього відбивання.

Для того щоб здійснити оптимальне субнанополірування шерсткої поверхні кварцу, необхідно, щоб області підвищеної напруженості еванесцентного поля, де можлива фотодисоціація хлору, локалізувалися, насамперед, над виступами поверхні. При цьому, очевидно, інтенсивність процесу фотодисоціації хлору буде залежати від ступеня перевищення рівня напруженості еванесцентного поля над пороговим значенням, при якому має місце фотодисоціація, а отже, важливим параметром буде також контрастність електрично-

го поля над виступами та западинами поверхні, при якій напруженість поля в області западин залишається нижче порогового значення і, відповідно, фотодисоціація хлору там не відбувається. Для визначення умов, які забезпечують таку конфігурацію електричного поля біля поверхні кварцу, насамперед, потрібно провести електродинамічний розрахунок параметрів еванесцентного поля в ближній зоні нанонеоднорідностей поверхні кварцу.

Таким чином, метою даної роботи є розрахунок конфігурації електричної складової електромагнетного випромінювання вздовж роздільної межі «кварц–вакуум» і визначення умов, що з електродинамічної точки зору забезпечують необхідну контрастність електричного поля над поверхнею зразка, а також ефективне щавлення кварцу в областях виступів поверхні кварцу та відсутність такого щавлення в областях западин. Ці умови, вочевидь, пов'язані з формою поверхні зразка, параметрами її шерсткості та довжиною хвилі електромагнетного випромінювання. Для визначення зв'язку параметрів поля з просторовим спектром функції профілю поверхні найкращим кроком для даного дослідження є вибір синусоїдальної форми профілю, оскільки будь-яку поверхню можна представити сукупністю синусоїдальних профілів різної просторової частоти.

Для виконання розрахунків було розроблено власне програмне забезпечення, що реалізує розв'язок системи Максвеллових рівнянь з використанням методи скінченних елементів.

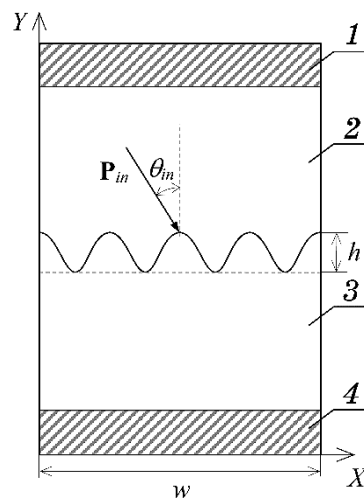


Рис. 1. Двовимірна комірка для розрахунку параметрів еванесцентного поля в ближній зоні нанонеоднорідностей поверхні кварцу. Ділянки 1–4 є, відповідно, ділянкою верхнього поглинального шару, шаром кварцу, вакуумом, ділянкою нижнього поглинального шару.¹

2. МОДЕЛЬ ДЛЯ ЧИСЛОВОГО РОЗРАХУНКУ ПАРАМЕТРІВ ЕВАНЕСЦЕНТНОГО ПОЛЯ В БЛИЖНІЙ ЗОНІ ПОВЕРХНІ КВАРЦУ ПРИ ОСВІТЛЕННІ З БОКУ КВАРЦУ

Розподіл модуля напруженості електричного поля та Пойнтингового вектора уздовж роздільних меж «кварц–вакуум» можна одержати чисельно за допомогою розрахункового моделю, який подібний моделю, розглянутим у роботах [6, 7].

Даний модель описується за допомогою двовимірної розрахункової комірки, яку показано на рис. 1. Області 2 та 3 будемо розглядати як області кварцу та вакууму відповідно. Області 1 та 4 на рис. 3 позначено як поглинальні шари, які моделюють умови випромінювання на нескінченності [9, 10]. На межах розрахункової комірки, що розташовані праворуч і ліворуч, накладено умови періодичності. Для того щоб виключити можливість відбивання хвиль від меж розрахункової комірки, товщина цих поглинальних шарів має бути більшою за половину довжини хвилі. Об'ємний кварц у ділянці 2 має коефіцієнт заломлення $n = 1,5168$. Товщину ділянок кварцу та вакууму вибираємо з таким розрахунком, щоб у них вкладалося принаймні дві довжини хвилі у вільному просторі. Втратами нехтуємо. Шерстка поверхні кварцу має профіль синусоїдальної форми, що уможливорює, якщо задати відстані h та w , — відповідно, висоту профілю поверхні кварцу та ширину розрахункової комірки, — з'ясовувати вплив окремих просторових гармонік профілю на контрастність електричного поля над поверхнею зразка. Джерелом світла є пласка хвиля, яка поляризована в площині падіння та розсіюється на роздільчій межі «кварц–вакуум». Її напрямок руху на рис. 2 представлений Пойнтинговим вектором $\mathbf{P}_{in}$, що направлений під кутом θ_{in} відносно осі Y , причому на вказану роздільчу межу хвиля падає з боку кварцу.

Профіль синусоїдальної поверхні кварцу можна охарактеризувати параметрами шерсткості δ та σ , де δ — середньоквадратичне відхилення профілю, σ — довжина кореляції. Для випадку профілю поверхні, що має форму синусоїди, середнє квадратичне відхилення δ дорівнює $h/2\sqrt{2}$. Є безпосередній зв'язок між енергетичним просторовим спектром шерсткої поверхні $|S(v)|^2$ та параметрами шерсткості δ і σ цієї поверхні. Якщо випадкова функція форми поверхні має форму синусоїдальної поверхні, то цей зв'язок в одновимірному випадку можна записати у вигляді [11]

$$|S_1(v)|^2 = (h/4)^2 |\tilde{\delta}(v - g) + \tilde{\delta}(v + g)|, \quad (1)$$

де $\tilde{\delta}$ — дельта-функція, а параметер $g = 1/T$ відповідає просторовій частоті синусоїдального профілю поверхні із заданим періодом T . Таким чином, якщо розвинути випадкову функцію шерсткої поверхні, що має кореляційну функцію з Гаусовим розподілом, у ряд

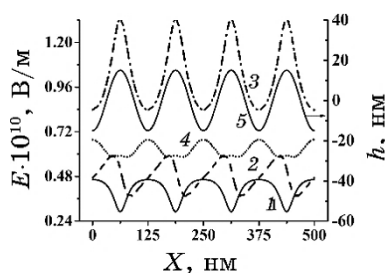


Рис. 2. Розподіл модуля напруженості електричного поля уздовж роздільної межі «кварц–вакуум» (шкала ліворуч) за різних значень кута падіння: $\theta_{in} = 0^\circ$ (крива 1), $\theta_{in} = 30^\circ$ (крива 2), $\theta_{in} = 42^\circ$ (крива 3), $\theta_{in} = 70^\circ$ (крива 4). Розподіл висоти профілю уздовж згаданої межі (шкала праворуч, крива 5).²

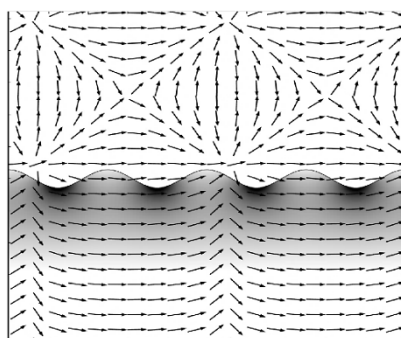


Рис. 3. Двовимірний розподіл амплітуди електричної складової електромагнетного поля (сірий фон) і потоків Пойнтингового вектора (стрілки) у ближній зоні роздільної межі «кварц–вакуум» при куті падіння світла $\theta_{in} = \theta_{cr} = 42^\circ$.³

Фур'є, то можна змодельовати цю шерстку поверхню за допомогою сукупності синусоїдальних поверхонь із заданими просторовими частотами g , для яких висоти h визначаються зі співвідношення (1) за умови, що $|S_1(g)| = |S(g)|$, тобто $h(v) = 4|S(v)|$. При цьому період виступів синусоїдальної поверхні також можна пов'язати з довжиною кореляції σ , значення якої відповідає значенню аргументу кореляційної функції шерсткої поверхні кварцу, за якого кореляційна функція зменшується в e разів.

Для розрахунку контрастності K еванесцентного поля, що утворюється над виступами та западинами уздовж роздільної межі «кварц–вакуум», будемо застосовувати співвідношення:

$$K = |E_1 - E_2| / (E_1 + E_2),$$

де E_1 , E_2 — амплітуди еванесцентного поля у ділянках виступів і за-

падин, розташування яких визначається по відношенню до середньої лінії згаданої межі.

Розподіл напруженості електричного поля $\mathbf{E}$ в областях 2–3 (рис. 2) розраховується на основі розв’язку однорідного Гельмгольцового векторного рівняння [12]:

$$\nabla (\mu_r^{-1} \nabla \cdot \mathbf{E}_m) - k_0^2 \varepsilon_r \mathbf{E}_m = \mathbf{0}, \quad (2)$$

де ε_r, μ_r — тензори другого порядку відносної комплексної діелектричної та магнетної проникностей; $\mathbf{E}_m$ — комплексні амплітуди векторів електричного поля монохроматичної хвилі; k_0 — хвильове число у вільному просторі. Вважаємо, що об’єкти, які охоплює розрахункова комірка, не мають магнетних властивостей ($\mu_r = 1$). Розв’язавши рівняння (2), можна також одержати просторовий розподіл комплексних амплітуд магнетного вектора монохроматичної хвилі в стаціонарному електромагнетному полі $\mathbf{H}_m$.

Пойнтингів вектор можемо представити як

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{av} + \mathbf{P}_{var}, \quad \mathbf{P}_{av} = \frac{1}{2} \text{Re} [\mathbf{E}_m \times \mathbf{H}_m^*], \quad \mathbf{P}_{var} = \frac{1}{2} \text{Re} [\mathbf{E}_m \times \mathbf{H}_m e^{i2\varphi(t)}], \quad (3)$$

де $\varphi(t) = \omega t$ — фаза падної хвилі, ω — циклічна частота, t — час, $\mathbf{P}_{av}$ — постійна складова Пойнтингового вектора (активна потужність), $\mathbf{P}_{var}$ — змінна складова Пойнтингового вектора (реактивна потужність). Зауважимо, що співвідношення (3) дають можливість однозначно описати хвильовий процес поширення енергії, яка розповсюджується в розрахунковій комірці.

Для розв’язку рівняння (2) виберемо скінченноеlementний підхід, який складається з методи Гальоркіна та, власне, з методи скінченних елементів [9, 10]. Як векторні скінченні елементи використовувалися трикутники. Числова реалізація умов випромінювання на нескінченості в областях 1 та 4 здійснюється шляхом застосування методи абсолютно поглинальних шарів [13, 14].

Верифікацію побудованого числового моделю було проведено за допомогою моделювання процесу поширення плоскої електромагнетної хвилі через пласку роздільчу межу «кварц–вакуум» за різних кутів падіння світла та порівняння одержаних результатів з розрахунками, зробленими з використанням аналітичних виразів [8].

3. АНАЛІЗА ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Щоб проаналізувати внесок окремих гармонік просторового спектру роздільчої межі «кварц–вакуум» у контрастність електричного поля над поверхнею зразка, спочатку необхідно здійснити розрахунок конфігурації електричної складової електромагнетного випромінювання вздовж згаданої роздільчої межі та визначити умови, які

забезпечують ефективне щавлення кварцу в областях виступів поверхні та відсутність такого щавлення в областях западин.

Раніше у роботі [7] вже було досліджено умови, за яких можливе ефективне субнанополірування поверхні кварцу, профіль якої описується випадковою функцією із заданими характеристиками, у схемі, коли освітлення роздільної межі «кварц–вакуум» здійснюється з боку кварцу. Проте це не означає, що визначені умови можуть бути поширені на випадок синусоїдального профілю поверхні, оскільки відомо, що поширення світла у середовищах з періодичною зміною властивостей має певні особливості, пов'язані з резонансними ефектами [15]. Тому для визначення оптимальних електродинамічних умов ефективного полірування поверхні кварцу необхідно провести дослідження, аналогічні [7].

Розглянемо розподіл модуля напруженості електричного поля уздовж роздільної межі «кварц–вакуум», що має синусоїдальний профіль з періодом $T = 125$ нм, при різних значеннях кута падіння для довжини падної хвилі у вакуумі $\lambda = 500$ нм і висоти виступів поверхні кварцу $h = 28,2$ нм (рис. 1). У даному випадку, коли $\theta_{in} = 42^\circ$, просторовий профіль (рис. 2, крива 5) і розподіл поля (рис. 2, крива 3) в цілому будуть повторювати одне одного, а отже, фотодисоціація молекул хлору буде здійснюватися в області виступів шерсткої поверхні кварцу та щавлення кварцу буде здійснюватися переважно в областях виступів, а не западин. Освітлення зразка під іншими кутами, як показує порівняння просторового профілю зразка з відповідними розподілами напруженості електричного поля уздовж згаданої роздільної межі, є неприйнятним з точки зору ефективного нанополірування шерсткої поверхні кварцу, оскільки максимуми та мінімуми поля вже не будуть збігатися з максимумами та мінімумами профілю. Отже, форма функції, що описує напруженість електричного поля уздовж роздільної межі «кварц–вакуум», повторює форму профілю

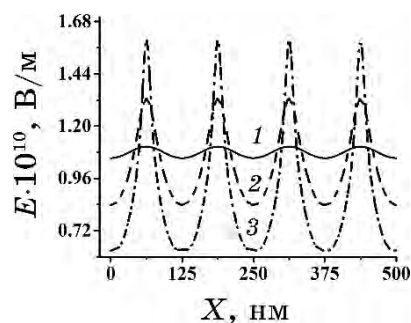


Рис. 4. Розподіл напруженості електричного поля уздовж роздільної межі «кварц–вакуум» при різних значеннях висоти виступів поверхні кварцу: $h = 2,82$ нм (крива 1), $h = 28,2$ нм (крива 2), $h = 84,6$ нм (крива 3).⁴

цієї межі тільки за умови, що кут падіння світла буде дорівнювати критичному куту ($\theta_{in} = \theta_{cr} = 42^\circ$). На рисунку 3 показано двовимірний розподіл амплітуди модуля напруженості електричної складової електромагнетного поля (сірий фон) і потоків Пойнтингового вектора (стрілки) у ближній зоні роздільної межі «кварц–вакуум» при куті падіння світла $\theta_{in} = \theta_{cr} = 42^\circ$, що яскраво ілюструє факт повторення модулем напруженості поля форми профілю поверхні кварцу.

Знаючи кут падіння променя, під дією якого необхідно виконувати нанолокальне щавлення кварцу, необхідно з'ясувати, в якому діапазоні параметра h доцільно виконувати нанополірування. Висота нерівностей поверхні має істотний вплив на формування еванесцентного поля. На рисунку 4 показано розподіл напруженості електричного поля уздовж роздільної межі «кварц–вакуум» за різних значень виступів поверхні кварцу h та кута падіння плоскої хвилі $\theta_{in} = 42^\circ$. Згідно з цим рисунком, за різних значень параметра h розподіл максимумів і мінімумів модуля напруженості електричного поля уздовж роздільної межі не змінюється і в цілому повторює форму профілю шерсткої поверхні кварцу. Однак із збільшенням висоти профілю максимальні амплітуди поля концентруються ближче до верхівків виступів, і поле на бічних поверхнях виступів починає змінюватися з висотою все більш непропорційно (див. криву 3 на рис. 4 для $h = 84,6$ нм). Це призводить до того, що фотодисоціація хлору та щавлення поверхні кварцу відбуватиметься тільки в обмеженій області безпосередньо біля верхівків виступів. При цьому бічні поверхні виступів можуть щавитися або дуже слабо, або взагалі не щавитися. В цьому випадку ефективність процесу щавлення буде знижуватися.

Рисунок 5 дає змогу визначити діапазон зміни висоти поверхні, за якого поле вздовж поверхні виступу буде розподілятися пропорційно висоті поверхні. Згаданий рисунок показує, що в діапазоні зміни висоти профілю поверхні приблизно до 30 нм контрастність поля уздовж роздільної межі «кварц–вакуум» має майже лінійну залеж-

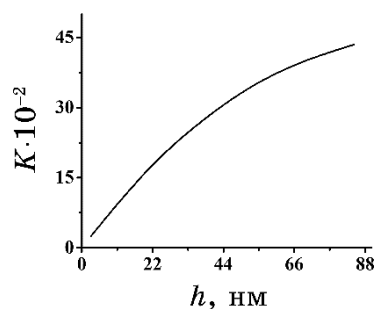


Рис. 5. Контрастність K електричної складової електромагнетного поля на роздільній межі «кварц–вакуум» в залежності від висоти профілю h .⁵

ність від h . У випадку, коли контраст поля змінюється лінійно з висотою профілю поверхні, амплітуда поля у западинах і безпосередньо над виступами також буде лінійно залежати від висоти. В такому разі зміна напруженості електричного поля вздовж профілю поверхні кварцу буде значно точніше повторювати форму цього профілю.

Отже, лінійна зміна напруженості електричного поля з висотою виступу поверхні уможливорює створити умови для ефективного ща-

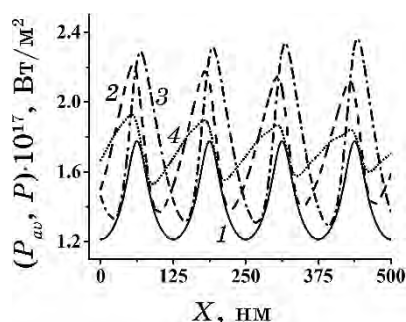


Рис. 6. Розподіл модуля активної складової P_{av} Пойнтингового вектора (крива 1) та модуля Пойнтингового вектора P уздовж роздільної межі «кварц–вакуум» в залежності від фази падної хвилі: $\varphi = 0$ (крива 2), $\varphi = \pi/4$ (крива 3) та $\varphi = 3\pi/7$ (крива 4). Довжина падної хвилі в вакуумі $\lambda = 500$ нм, висота виступів поверхні кварцу $h = 28,2$ нм, кут падіння $\theta_{in} = 42^\circ$, довжина кореляції поверхні кварцової платівки $\sigma = 23,7$ нм.⁶

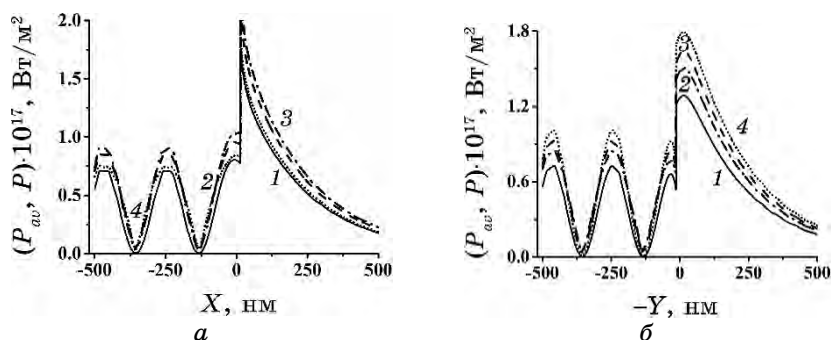


Рис. 7. Розподіл модуля активної складової P_{av} Пойнтингового вектора (крива 1) та модуля Пойнтингового вектора P у перпендикулярному напрямку до роздільної межі «кварц–вакуум» в залежності від фази падної хвилі: $\varphi = 0$ (крива 2), $\varphi = \pi/4$ (крива 3) та $\varphi = 3\pi/7$ (крива 4); причому перпендикулярний напрямок проходить крізь: виступ (а), западину (б). Довжина падної хвилі в вакуумі $\lambda = 500$ нм, висота виступів поверхні кварцу $h = 28,2$ нм, кут падіння $\theta_{in} = 42^\circ$, довжина кореляції поверхні кварцової платівки $\sigma = 23,7$ нм.⁷

влення усієї площі виступу, а не тільки його верхівки.

Таким чином, для синусоїдального профілю кварцу з точки зору формування оптимального поля над його поверхнею фотохімічне щавлення цієї поверхні матиме максимальну ефективність, якщо висота профілю поверхні не перевищує 30 нм.

На рисунку 6 зображено розподіли модуля активної складової P_{av} Пойнтингового вектора та модуля Пойнтингового вектора P уздовж роздільної межі «кварц–вакуум», одержані для різних фаз падної хвилі при довжині падної хвилі у вакуумі $\lambda = 500$ нм та куті падіння світла $\theta_{in} = 42^\circ$. Зауважимо, що характер розподілу активної складової Пойнтингового вектора P_{av} уздовж роздільної межі «кварц–вакуум» є аналогічним характеру розподілу модуля вектора E і при освітленні зразка під критичним кутом повторює форму просторового профілю за умови, що $h \leq 30$ нм. З іншого боку, враховуючи той факт, що Пойнтингів вектор P складається з векторної суми векторів P_{av} і P_{var} , тобто залежить від фази ϕ , можемо стверджувати, що зі зміною фази падної хвилі її максимальне значення (гребінь вектора P) дрейфує уздовж роздільної межі «кварц–вакуум», створюючи оптимальні умови для субнанополірування даної поверхні.

У зв'язку з тим, що енергія поля (вектор P) має змінну складову, амплітуда якої змінюється з фазою падної хвилі, в роботі [7] було додатково показано, як змінюється поле в напрямку, перпендикулярному межі поділу, щоб уточнити можливість щавлення саме виступів. Через іншу форму профілю, що розглядається у даній роботі, одержаний раніше факт можливості такого наноощавлення поверхні потребує уточнення. Рисунок 7 уможливило показати, що для синусоїдального профілю поверхні наноощавлення більш ефективне на ділянках виступів, ніж западин. Порівняємо розподіли модуля активної складової Пойнтингового вектора P_{av} та модуля Пойнтингового вектора P у перпендикулярному напрямку до роздільної межі «кварц–вакуум» на ділянках виступу та западини, яких показано на рис. 7, для випадку довжини падної хвилі у вакуумі $\lambda = 500$ нм та кута падіння $\theta_{in} = 42^\circ$. Таким чином, можна зробити висновок: ефективність наноощавлення (з точки зору значень векторів P_{av} та P на ділянках виступів по відношенню до ділянок западин шерсткої поверхні кварцу) більш вагома на ділянці виступів, аніж западин за умови, що кут падіння дорівнює критичному куту.

Розглядаючи рис. 6 і рис. 7, можемо стверджувати, що за умови цілковитого внутрішнього відбивання перенесення енергії відбувається переважно уздовж горизонтальної координати (спостерігаємо хвилі, що біжать), уздовж вертикальної координати практично відсутнє перенесення енергії (спостерігаємо стоячі хвилі), а відбита хвиля частково заходить у вакуум, затухаючи по експоненті при віддалянні від роздільної межі.

Як було зазначено в [6, 7], з точки зору ефективності здійснення

наношавлення шерсткої поверхні кварцу важливою характеристикою є контрастність поля на згаданій поверхні. Оскільки довільний профіль поверхні може бути представлений сукупністю синусоїдальних профілів поверхні різної амплітуди та частоти, важливо дослідити як контрастність поля, що утворюється біля такої поверхні, пов'язана з параметрами окремого синусоїдального профілю.

На рисунку 8, а показано графік контрастності K еванесцентного поля на роздільчій межі «кварц–вакуум» в залежності від довжини кореляції σ поверхні кварцової платівки з синусоїдальним профілем за умови, що середнє квадратичне відхилення $\delta = 0,7$ нм (відповідає висоті виступів (западин) поверхні кварцу $h = 2$ нм), кут падіння $\theta_{in} = 42^\circ$ для довжин падної хвилі $\lambda = 400$ нм (крива 1), $\lambda = 500$ нм (крива 2) та $\lambda = 600$ нм (крива 3). Зауважимо, що при збільшенні довжини кореляції контрастність падає, оскільки в цьому випадку поверхня кварцу стає більш пласкою, коливання контрастності практично відсутні. В цілому криві 1–3 збігаються, тобто контрастність практично не залежить від довжини падної хвилі за умови, що середнє квадратичне відхилення δ незначне. На рисунку 8, б показано графік контрастності K еванесцентного поля на роздільчій межі «кварц–вакуум» в залежності від довжини падної хвилі λ за умови, що середнє квадратичне відхилення $\delta = 0,7$ нм (відповідає висоті виступів (западин) поверхні кварцу $h = 2$ нм), кут падіння $\theta_{in} = 42^\circ$ для довжин кореляції поверхні кварцової платівки $\sigma = 14,2$ нм (крива 1), $\sigma = 23,7$ нм (крива 2) та $\sigma = 33,1$ нм (крива 3). Криві 1–3 практично не залежать від довжини падної хвилі за умови, що середнє квадратичне відхилення δ незначне. Це підтвер-

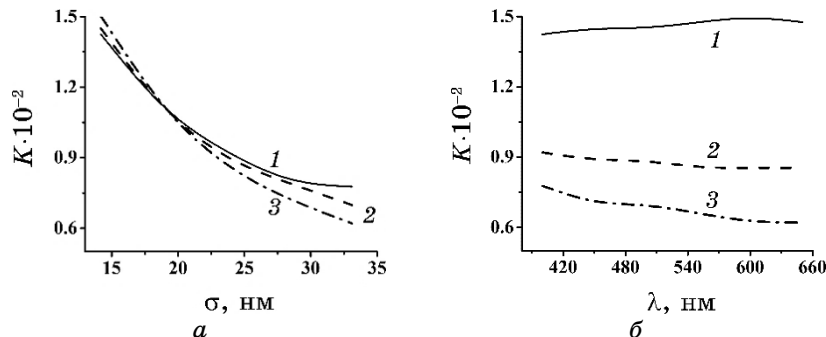


Рис. 8. Контрастність K еванесцентного поля, що утворюється при куті падіння плоскої електромагнетної хвилі $\theta_{in} = 42^\circ$ на роздільчій межі «кварц–вакуум», в залежності від довжини кореляції σ поверхні кварцової платівки (а) за умови, що довжина падної хвилі $\lambda = 400$ нм (крива 1), $\lambda = 500$ нм (крива 2), $\lambda = 600$ нм (крива 3), а також в залежності від довжини падної хвилі (б) за умови, що довжина кореляції поверхні кварцової платівки $\sigma = 14,2$ нм (крива 1), $\sigma = 23,7$ нм (крива 2), $\sigma = 33,1$ нм (крива 3).⁸

джує висновок, одержаний при розгляді рис. 8, *a*: контрастність практично не залежить від довжини падної хвилі.

На основі результатів попередніх розрахунків можна досліджувати вплив на контрастність параметрів поверхні більш складної форми, тобто від параметрів синусоїдальної поверхні, оскільки будь-яку функцію поверхні можна представили сукупністю синусоїдальних поверхонь з різною висотою профілю та просторовою частотою. Наприклад, можна розглянути вплив на контрастність окремих складових просторового спектру випадкової шерсткої поверхні, що характеризується Гаусовою кореляційною функцією із заданою довжиною кореляції та середньоквадратичним відхиленням профілю поверхні. Для цього з просторового спектру такої поверхні вибираються окремі гармоніки, які задають синусоїдальний профіль поверхні з відповідною частотою та висотою, що визначається у відповідності з виразом (1). Далі, для кожного такого профілю визначається контрастність еванесцентного поля. При цьому висота усіх синусоїдальних профілів, що досліджуються, має не перевищувати 30 нм, що, згідно з рис. 5, дає змогу залишатися в межах лінійної ділянки залежності контрастності від висоти синусоїдального профілю.

Розглянемо випадкову форму профілю поверхні кварцу, кореляційна функція якої має Гаусову залежність (4). Модулі функцій просторового спектру даної поверхні в залежності від її просторової частоти представлено на рис. 9; параметрами їх є: $\delta = 1$ нм, $\delta = 14,2$ нм (крива 1), $\delta = 23,7$ нм (крива 2), $\delta = 33,1$ нм (крива 3). Для кожної із згаданих функцій, відповідно, одержано криві контрастності K також в залежності від її просторової частоти даного профілю (рис. 10), причому довжина хвилі випромінювання $\lambda = 500$ нм, кут падіння даної хвилі на поверхню кварцу $\theta_{in} = \theta_{cr} = 42^\circ$. Таким чином, залежності, представлені на рис. 10, дають можливість побачити внесок різних просторових частот профілю поверхні кварцу в інтегральний параметр K .

Для випадкової шерсткої поверхні, що має Гаусову кореляційну

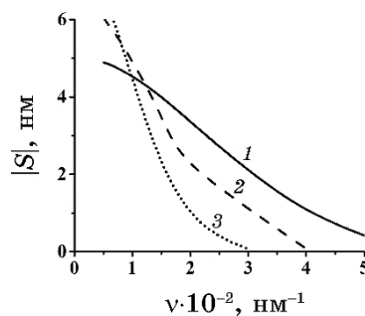


Рис. 9. Модуль функції просторового спектру випадкового профілю поверхні кварцу, що має Гаусову кореляційну функцію з різними довжинами кореляції: $\sigma = 14,2$ нм (крива 1), $\sigma = 23,7$ нм (крива 2), $\sigma = 33,1$ нм (крива 3).⁹

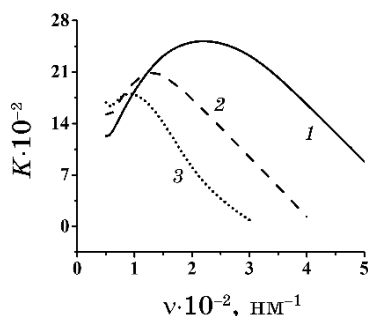


Рис. 10. Контрастність K еванесцентного поля на роздільній межі «кварц–вакуум» в залежності від просторової частоти ν випадкового профілю поверхні кварцу, що має Гаусову кореляційну функцію з різними довжинами кореляції: $\sigma = 14,2$ нм (крива 1), $\sigma = 23,7$ нм (крива 2), $\sigma = 33,1$ нм (крива 3).¹⁰

функцію з параметрами $\sigma = 23,7$ нм та $\delta = 1$ нм, на початковій стадії щавлення основний внесок у контраст роблять складові спектру (рис. 10), для яких просторова частота шерсткої поверхні кварцу близька до $0,013$ нм⁻¹ і знаходиться в межах лінійної частини модуля спектральної функції профілю поверхні кварцу (рис. 9). Таким чином, в результаті щавлення доля згаданих складових просторового спектру буде зменшуватися. Відповідно, в подальшому в процесі щавлення просторовий спектр профілю поверхні буде втрачати початковий Гаусів розподіл спектральних складових.

Також потрібно зауважити, що подібні факти мають місце й у випадку кривих 1 та 3 відповідно на рис. 9 і 10, тобто у всьому діапазоні довжин кореляцій, що розглядаються на рис. 8, а. Причому завдяки рис. 10 добре видно, що із збільшенням довжини кореляції випадкової функції шерсткої поверхні кварцу відбувається відповідне зменшення величини максимуму контрастності, а його положення зсувається у бік менших просторових частот. Отже, виходячи з усього вищезазначеного, можна зробити висновок, що процес щавлення, який залежить від рівня контрастності поблизу поверхні кварцу, є нелінійним неоднорідним процесом.

4. ВИСНОВКИ

В результаті аналізу розповсюдження світлової хвилі, яка падає на поверхню кварцової платівки з боку кварцу, одержано зв'язок контрастності поля, що утворюється падною хвилею, з просторовою частотою функції профілю поверхні кварцу, тобто коли поверхня платівки має синусоїдальну форму. При цьому визначено, що внесок у контрастність кожної спектральної складової просторового спектру довільної шерсткої поверхні, що має Гаусову форму коре-

ляційної функції, не є однаковим. Встановлено, що на початковому етапі процесу щавлення еволюція шерсткої поверхні кварцу буде відбуватися таким чином, що спочатку найбільш інтенсивним є щавлення складових просторового спектру поверхні, які відповідають максимальній контрастності в діапазоні довжин кореляцій, що розглядаються в даній роботі. В ході цього процесу довжина кореляції поверхні буде збільшуватися, а максимум контрастності, а отже, і максимум швидкості щавлення, буде зменшуватися, зміщуючись у бік більш низьких просторових частот. При цьому на початковому етапі цієї еволюції поверхня буде ставати більш пласкою. Але водночас потрібно враховувати, що функція кореляції такої шерсткої поверхні вже не буде мати початковий Гаусів розподіл. Це дає розуміння можливості практичного застосування даного явища, наприклад, для фотохімічного субнанополірування поверхні кварцу.

При освітленні поверхні кварцу, що має синусоїдальний профіль, з боку кварцу, за умови цілковитого внутрішнього відбивання світла (при куті падіння, що дорівнює критичному), коли висота виступів поверхні є незначною (не перевищує 30 нм), а довжина падної світлової хвилі значно більша довжини кореляції функції профілю даної поверхні, було встановлено, що зі зміною фази падної хвилі її максимальне значення (гребінь) дрейфує уздовж роздільної межі «кварц–вакуум». При цьому амплітуда коливань енергії в області виступів має більші значення, ніж в області западин. Тільки при критичному куті падіння профіль напруженості електричного поля уздовж роздільної межі «кварц–вакуум» повторює форму просторового профілю поверхні кварцу. Це створює оптимальні електродинамічні умови для ефективного щавлення виступів поверхні.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. T. Yatsui, K. Hirata, W. Nomura et al., *Appl. Phys. B*, **93**: 55 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00340-008-3142-z>
2. I. Ali, S. R. Roy, and G. Shinn, *Solid State Technology*, **10**: 63 (1994).
3. L. F. Johnson and K. A. Ingersoll, *Appl. Opt.*, **22**: 1165 (1983).
4. W. Nomura, T. Yatsui, and M. Ohtsu, *Progress in Nano-Electro-Optics VII. Springer Series in Optical Sciences. Vol. 155* (Ed. M. Ohtsu) (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2010), p. 113. https://doi.org/10.1007/978-3-642-03951-5_4
5. M. Ohtsu, *Dressed Photons* (Berlin: Springer: 2014).
6. V. I. Kanevskii and S. O. Kolienov, *Journal of Modern Optics*, **67**, No. 3: 242 (2020). <https://doi.org/10.1080/09500340.2020.1713411>
7. V. I. Grigoruk, V. I. Kanevskii, and S. O. Kolienov, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, **42**, Iss. 1: 105 (2020) (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/mfint.42.01.0105>
8. V. I. Grigoruk, V. I. Kanevskii, and S. O. Kolienov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, No. 4: 637 (2019) (in Ukrainian).

<https://doi.org/10.15407/nnn.17.04.637>

9. J. L. Volakis, A. Chatterjee, and L. C. Kempel, *Finite Element Method for Electromagnetics: Antennas, Microwave Circuits, and Scattering Applications* (IEEE Press: 1998).
10. J. Jin, *The Finite Element Method in Electromagnetics* (New York: Wiley: 2002).
11. H. Raether, *Springer Tracts in Modern Physics*, **111**: 140 (1988).
12. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (New York: Pergamon Press: 1968).
13. W. C. Chew and W. C. Weedon, *Microwave Opt. Tech. Lett.*, **7**: 599 (1994).
<https://doi.org/10.1002/mop.4650071304>
14. Z. S. Sacks, D. M. Kingsland, R. Lee, and J. F. Lee, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, **43**, Iss. 12: 1460 (1995). <https://doi.org/10.1109/8.477075>
15. A. Yariv and P. Yeh, *Optical Waves in Crystals: Propagation and Control of Laser Radiation* (New York: Wiley-Interscience: 2002).

¹Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60, Volodymyrska Str.,
UA-01033 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. 2D cell used to calculate evanescent field parameters in the near-field region of the nanoirregularities of the quartz surface. Regions 1–4 are respectively the region of the upper absorbing layer, the quartz layer, the vacuum, the region of the lower absorbing layer.

² Fig. 2. The distribution of electric field strength module along the ‘quartz–vacuum’ interface (the scale is located on the left side) at the different incident angles: $\theta_{in} = 0^\circ$ (curve 1), $\theta_{in} = 30^\circ$ (curve 2), $\theta_{in} = 42^\circ$ (curve 3), $\theta_{in} = 70^\circ$ (curve 4). The distribution of the profile height h (curve 5) along interface (the scale is located on the right side).

³ Fig. 3. 2D distribution of the amplitude of the evanescent field strength (grey background) and the flows of the Poynting vector (arrows) in the near zone of the ‘quartz–vacuum’ interface at the angle of light incidence $\theta_{in} = \theta_{cr} = 42^\circ$.

⁴ Fig. 4. The distribution of the electric field strength module along the ‘quartz–vacuum’ interface at different values of the quartz surface protrusion height: $h = 2.82$ nm (curve 1), $h = 28.2$ nm (curve 2), $h = 28.2$ nm (curve 3).

⁵ Fig. 5. The contrast K of the evanescent field at the ‘quartz–vacuum’ interface depending on the quartz surface profile height h .

⁶ Fig. 6. The distributions of the module of active component of the Poynting vector $\mathbf{P}_{av}$ (curve 1) and the module of Poynting vector $\mathbf{P}$ along the ‘quartz–vacuum’ with the different incident wave phases: $\varphi = 0$ (curve 2), $\varphi = \pi/4$ (curve 3) and $\varphi = 3\pi/7$ (curve 4), for parameters: $\lambda = 500$ nm, $\theta_{in} = 42^\circ$, $h = 28.2$ nm, $\sigma = 23.7$ nm.

⁷ Fig. 7. The distribution of the module of active component of the Poynting vector $\mathbf{P}_{av}$ (curve 1) and the module of the Poynting vector $\mathbf{P}$ in the perpendicular direction to the ‘quartz–vacuum’ interface depending on the incident wave phase $\varphi = 0$ (curve 2), $\varphi = \pi/4$ (curve 3) and $\varphi = 3\pi/7$ (curve 4), when the perpendicular direction passes through the protrusion (a) and trough (b), for parameters: $\lambda = 500$ nm, $\theta_{in} = 42^\circ$, $h = 28.2$ nm, $\sigma = 23.7$ nm.

⁸ Fig. 8. The contrast K of the evanescent field, which is formed at the ‘quartz–vacuum’ interface when plane electromagnetic wave falls at the angle $\theta_{in} = 42^\circ$, depending on the length of the surface correlation σ of the quartz plate (a) for the incident wavelengths $\lambda_{in} = 400$ nm (curve 1), $\lambda_{in} = 500$ nm (curve 2) and $\lambda_{in} = 600$ nm (curve 3); depending on the incident wavelength λ_{in} (b), for the correlation length of the quartz rough surface $\sigma = 14.2$ nm (curve 1), $\sigma = 23.7$ nm (curve 2) and $\sigma = 33.1$ nm (curve 3).

⁹ Fig. 9. The module of the spatial spectrum functions for the random surface profiles characterized by a Gaussian correlation function with correlation length of: $\sigma = 14.2$ nm (curve 1), $\sigma = 23.7$ nm (curve 2), $\sigma = 33.1$ nm (curve 3).

¹⁰ Fig. 10. The contrast K of the evanescent field at the ‘quartz–vacuum’ interface depending on the spatial frequency ν of the random quartz surface profile, characterized by a Gaussian correlation function with correlation length of: $\sigma = 14.2$ nm (curve 1), $\sigma = 23.7$ nm (curve 2), $\sigma = 33.1$ nm (curve 3).

PACS numbers: 47.61.-k, 61.05.cp, 68.37.Hk, 68.37.Lp, 78.30.Hv, 81.07.-b, 81.16.Pr

Synthesis, Characterization and Structural Study of Untreated and Deep Cryotreated Hybrid Nano-Silica–Iron Oxide

G. D. Gokak¹, S. M. Bapat¹, R. M. Kulkarni², and S. D. Kulkarni³

¹*Department of Mechanical Engineering,
KLS, Gogte Institute of Technology,
Belagavi, Karnataka, India*

²*Department of Nanoscience and Nano Technology,
KLS, Gogte Institute of Technology,
Belagavi, Karnataka, India*

³*Department of Atomic & Molecular Physics,
Manipal Institute of Technology,
Manipal Karnataka, India*

The present work focuses on synthesizing and deep cryotreatment of hybrid Silica–Iron oxide structure followed by finding out the effect of deep cryotreatment on nanoscale structure of nanoparticles by using x-ray powder diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, field emission gun scanning electron microscopy, transmission electron microscope, Brunauer–Emmett–Teller surface area analysis. Results show that the deep cryotreatment has no effect on the composition of nanostructure; however, the size of nanostructure is shrinking and specific surface area is increased. Hence, porosity is decreased and indicates possible enhancement in thermal conductivity due to an increase in bonding strength. These cryotreated nanostructures can possibly be suspended in various conventional base fluids for all heat-transfer processes with a little compromise on the viscosity of respective base fluids.

Дану роботу зосереджено на синтезі та глибокому кріообробленні гібридної структури оксид заліза–кремнезем з подальшим з'ясуванням впливу глибокого кріоочищення на наномасштабну структуру наночастинок за допомогою дифракції Рентгенових променів, інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетвором, сканувальної електронної мікроскопії з польовою емісійною гарматою, просвітлювальної електронної мікроскопії, аналізу площі поверхні за Брунауером–Емметтом–Теллером. Результати показують, що глибоке кріооброблення не впливає на склад наноструктури; однак розмір наноструктури зменшується, а питома поверхня збільшується. Отже, пористість зменшується та вказує на можливе підвищення теплоп-

ровідности за рахунок збільшення міцности зчеплення. Ці кріоочищені наноструктури можуть бути суспендовані в різних звичайних базових рідинах для всіх процесів теплопередачі з невеликим компромісом щодо в'язкості відповідних базових рідин.

Key words: hybrid nano, deep cryotreatment, XRD, FTIR, FEG–SEM, TEM, B.E.T. surface area.

Ключові слова: гібридне нано, глибоке кріооброблення, дифракція Рентгенових променів, інфрачервона спектроскопія з Фур'є-перетвором, сканувальна електронна мікроскопія з польовою емісійною гарматою, просвітлювальна електронна мікроскопія, аналіза площі поверхні за Брунауером–Емметтом–Теллером.

(Received 4 February, 2020; in final version, 14 May, 2020)

1. INTRODUCTION

Conventional heat transfer fluids play a significant role in many industrial processes. However, the use of these liquids results in lower heat exchange rates in thermal engineering devices. This is attributed to the lower value of their thermal conductivity. One of the ways to overcome this hurdle is by suspending ultrafine solid particles in conventional heat transfer fluids such as water, Ethylene Glycol, Brines, *etc.* to improve their thermal conductivity. The suspension of nanosize particles typically larger than 10 nm and less than 100 nm in a base fluid is called a nanofluid. [1]. Hence, one can say that it may be solar energy, machining, lubrication, medicines, food, electronics, fuel cells or any other area of the science and technology nanofluids have indisputably changed the direction of research.

The basic idea of dispersing solid particles in a fluid to improve the thermal conductivity is not the trend of the 21st century. It finds roots right back from 1873 when Maxwell proposed a theoretical concept of improvement of effective thermal conductivity of liquid/solid suspension. This is because of the fact that solid particles generally possess higher thermal conductivity than any conventional heat transfer fluids.

Various researchers tried their best to augment the inherently poor thermal conductivity of conventional heat-transfer liquids for more than a hundred years. The foremost setback with the use of large-size particles (millimetre & micrometre) was the quick settling of the particles in fluids the large size particles and the complexity in the production of small particles are the preventive factors for the liquid/solid suspension to be examined for practical applications [2].

Nanotechnology facilitates to overcome these limitations by suspending nanometer-size particles quite stably in fluids instead of large-size particles an important step in the development of nanoscience.

The results of the experiments carried pioneered by Choi and then followed by others showed that nanoparticles stay suspended longer than millimetre or micrometre particles. In addition, nanofluids exhibit excellent thermal properties and cooling capacity. Hence, nanofluid research could be a cornerstone in the evolution of coolants for various current as well as next-generation applications. Better ability to manage thermal properties transforms into better energy efficiency, compact thermal systems, lesser operating costs, and eco-friendly development [3].

John Philip and P.D. Shima reported that, although the topic of the thermal property of nanofluids is rich with the large database, there are many inconsistent reports on thermal conductivity augmentation. This includes an enhancement in thermal conductivity with a decrease with the size of nanoparticles and otherwise also. This was attributed to the poor characterization of nanofluids and inaccuracies in the measurement techniques. However, in general, most of the studies report inverse relation with particle size [4].

J. Srakar *et al.* reviewed research, developments, and applications of hybrid nanofluids and concluded that as far as mononanofluids are concerned stability is one of the most vital constraints. Stability of nanoparticles dispersion for a prolonged time and synthesis of homogeneous suspension still a technical challenge. Due to this application front of nanofluids is limited. It is worth to note that hybrid nanofluids are no exception for the same. Suspension of two different types (shape and size) of nanoparticles may cause enhanced viscosity and consequently larger pressure drop and pumping power in comparison with monosuspension nanofluids [5].

L. Shyam Sundar *et al.* reported that the stability of hybrid nanoparticles in the base fluid is a major challenge, while for mononanofluids, the stability of the particles is accomplished with customary techniques. As far as hybrid nanofluids are concerned, the suspension of two different materials in the base fluid poses a substantial difficulty due to the surface charge, which contrasts from one to another particle [6].

Hence, it can be stated that the advantage of the enhanced thermal conductivity is counteracted by increased viscosity. Both of these factors are greatly influenced by the size of the nanoparticles. Thermal conductivity of nanofluids is inversely proportional to the size, and viscosity of nanofluids is directly proportional to the size of the nanoparticles. However, to synthesize the nanoparticles of the lowermost size is really a herculean task. Hence, one of the via media could be to synthesize nanoparticles by the best available methods and subsequently treat the nanoparticles in such a way that, their size is reduced.

The practice of cryotreatment on metals has been comprehensively used for many years mostly for improving the life of cutting tools. Numerous researchers have reported that cryotreatment applied for

cutting tools has enhanced the performance. This enhancement was in terms of tool life, either directly or indirectly through related parameters such as wear resistance, hardness, dimensional integrity, *etc.* [7].

This is mainly due to the refined grain structure. It is a known fact that microstructural changes not only affect mechanical properties but also thermo-physical properties of the cryotreated specimen, which may be a solid or nanoparticle. Hence, it can be considered for the option via media for the reduction in the size of nanoparticles.

Nevertheless, very a few works have been reported to study the effect of cryotreatment on microstructure tests of nanoparticles and consequently their usage in heat transfer technology [8–10]. However, best to the knowledge of the authors, hardly any work has been reported the effect of cryotreatment of the several microstructures of hybrid nanoparticles. The primary objective of this work is to present the effect of deep cryogenic treatment on hybrid silica–iron oxide nanoparticles on the selected structural studies. Consequently, the possibility of using these nanoparticles in various applications.

2. SYNTHESIS OF NANOPARTICLES

In literature, many methods have been employed for the preparation of hybrid nanoparticles [6]. In the present work, Fe_2O_3 nanoparticles were prepared by simple combustion technique, whereas hybrid nanosilica is

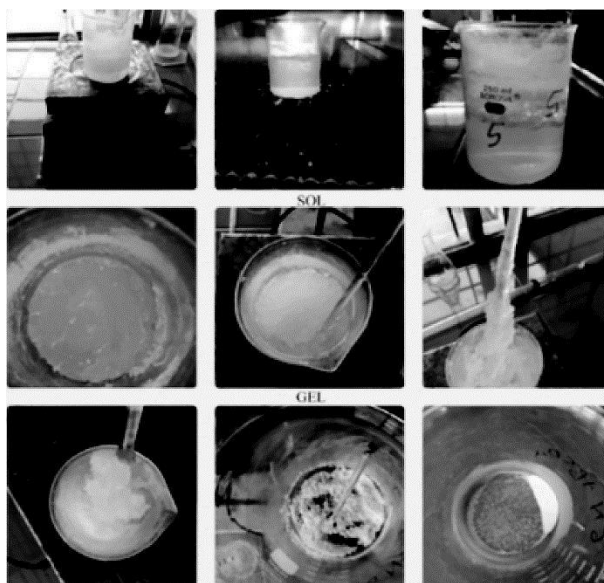


Fig. 1. Synthesis of nanoparticles.

prepared by using the sol-gel technique in line with the method described by Chate *et al.* [11]. Sodium silicate and hydrochloric acid are used as primary materials.

Figure 1 shows the apparatus used and the process of preparing the hybrid nanosilica.

3. CRYOTREATMENT

As stated earlier, cryotreatment is basically applied to cutting tools to enhance the tool life. However, based on the different factors the cryotreatment or cold treatment can be categorized into three major classes: deep cryogenic treatment (DCT), cryogenic treatment (CT) and sub-zero treatment (SZT). A comparative evaluation DCT, CT, and SZT as applied to tool materials have been given in Table 1 [12].

Shirbhate *et al.* reported that the soaking temperature and soaking time predominantly affect the performance of the drilling operation. [14]. Hence, deep cryogenic treatment of nanoparticles was selected and carried out at Kryo Space, Pune. The treatment was done at -193°C (80 K). Some of the process parameters of treatment are given in Table 2.

TABLE 1. Comparative evaluations of DCT, CT, and SZT.

Particular	DCT	CT	SZT
Temperature in K	80	163	193
Time Taken Hrs*	80–100	10–20	5–6
When to process	any time after heat treatment	after tempering	within 1 hr of quenching
Wear Resistance	100–500%	30–40%	max 20%
Stress Relief	complete	some what	no
Grain Structure	refines	slight	none

Note: *Including tempering if any.

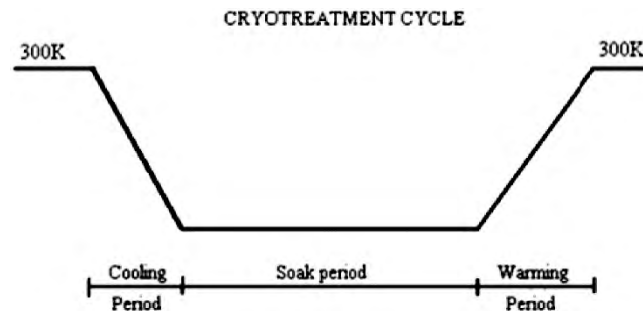
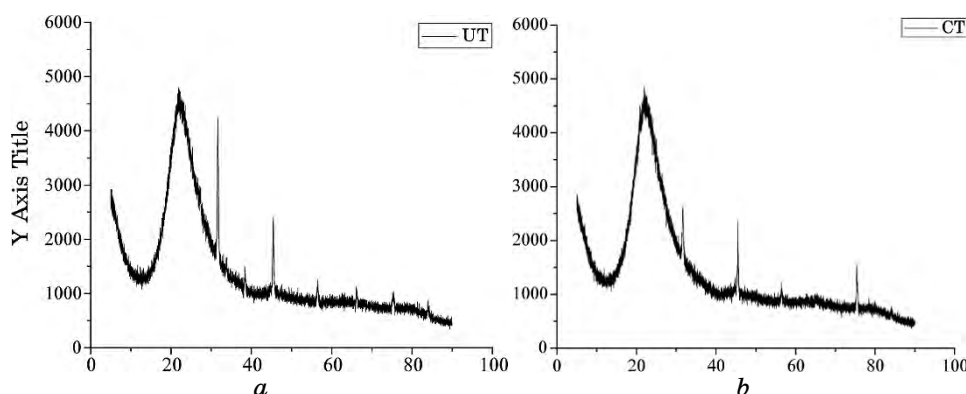


Fig. 2. Cryotreatment cycle.

TABLE 2. Process parameters employed for deep cryotreatment (DCT).

Process	Temperature range, K	Time in hrs
Cooling	300–80	24 hrs
Soaking	80–80	24 hrs
Warming	80–300	24 hrs

**Fig. 3.** *a, b* XRD of UT and CT nanoparticles.

4. STRUCTURAL STUDY

To know the effect of the cryotreatment on nanoparticles, following morphological tests were conducted.

4.1. X-Ray Powder Diffraction (XRD)

XRD is carried out for phase identification of crystalline material. The XRD patterns are shown in Fig. 3, *a* (UT) and *b* (CT).

X-ray powder diffraction (XRD) of Untreated hybrid nanoparticles shows peaks at 31.65° , 38.36° , 45.42° , 56.37° , 66.1° , 75.2° , whereas XRD of cryotreated hybrid nanoparticles shows peaks at 31.66° , 38.34° , 45.48° , 56.42° , 66.2° , 75.38° . In addition, the half-width full maximum for the cryotreated hybrid nanoparticles is less than that of untreated particles. Hence, deep cryotreatment decreases the particle size of the hybrid silica–iron oxide nanoparticles.

4.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

FTIR is for the identification and characterization of a functional group. The same has been shown in Fig. 4, *a* (UT) and *b* (CT).

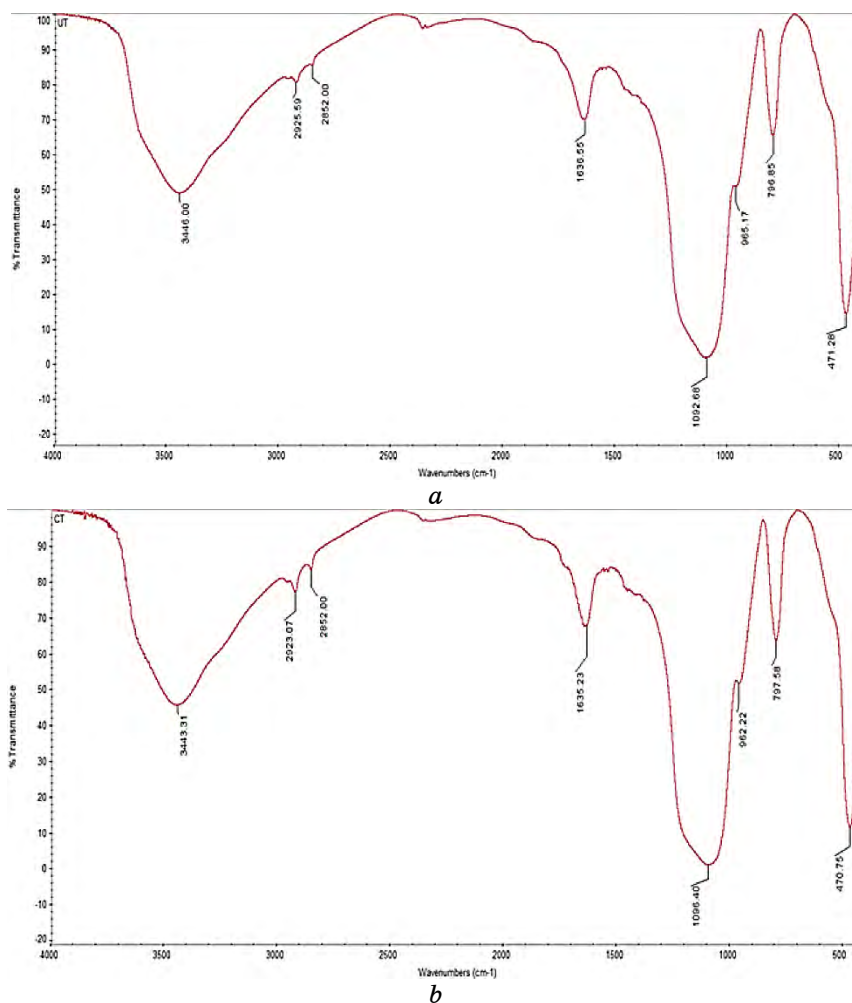


Fig. 4. *a* and *b* FTIR of UT and CT nanoparticles.

The test shows no change has been brought by cryotreatment in the composition of the nanoparticles.

4.3. Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG–SEM)

FEG–SEM is meant to know the exact composition of the specimen. The images of the same have been shown in Fig. 5, *a* (UT) and *b* (CT).

Elemental analysis of untreated and cryotreated hybrid nanoparticles by field emission gun scanning electron microscopy (FEG–SEM) indicates the presence of silicon (Si), iron (Fe) and oxygen (O) elements con-

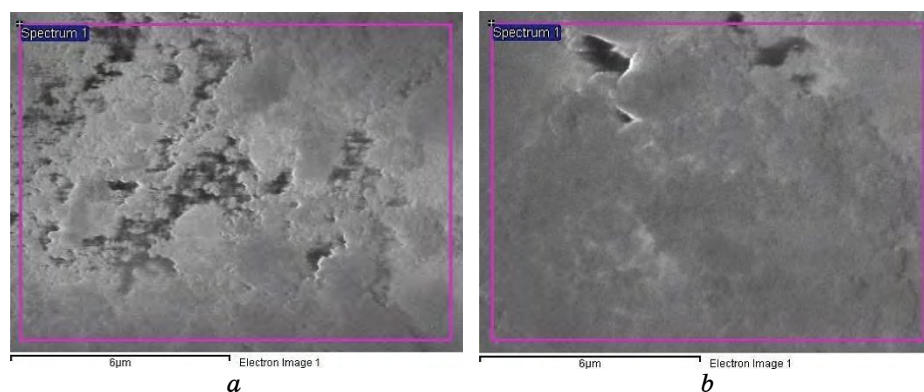


Fig. 5. *a* and *b* FEG-SEM of UT and CT nanoparticles.

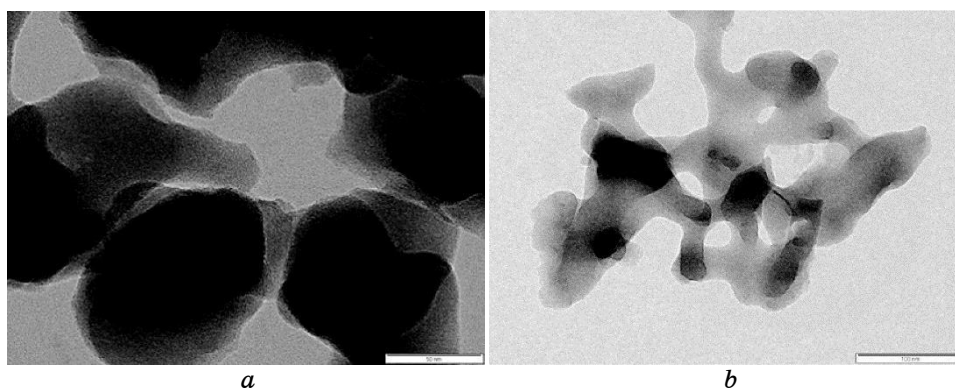


Fig. 6. *a* and *b* TEM of UT and CT nanoparticles.

firring hybrid silica-iron oxide ($\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles.

4.4. Transmission Electron Microscopy (TEM)

TEM is the most common method employed for magnification details up to $1.000.000\times$. The TEM image of both untreated and cryotreated nanoparticles are shown in Fig. 6, *a* (UT) and *b* (CT).

It is observed that due to cryotreatment the morphology and size of the nanoparticles have been reduced considerably, which subscribes with XRD results. The reduction in size leads to an increase in strength and thermal conductivity. In addition, the bonding strength of the particles has been enhanced due to cryotreatment, and, compared to untreated particles, the porosity of the nanoparticles has reduced in case of cryotreated particles.

4.5. Brunauer–Emmett–Teller (BET) Surface Area

This test is to know the change in specific surface area of a sample. Surface area measurement shows that the surface area of the hybrid nanoparticles increased from 24.65 m²/g to 28.36 m²/g after cryotreatment. This also shows reduced porosity in the case of cryotreated nanoparticles. This is in line with TEM analysis.

5. CONCLUSIONS

From the morphological tests conducted and their analysis, following conclusions can be drawn.

Deep cryotreatment decreases the particle size of the hybrid silica–iron oxide nanoparticles.

Deep cryotreatment did not affect the composition of the nanoparticles.

The nanoparticles the specific surface area increased due to deep cryotreatment.

The bonding strength seems to be enhanced due to cryotreatment.

Finally, the authors opine that cryotreated nanoparticles may be employed in various conventional base fluids for all the applications of heat transfer with considerably enhanced thermal conductivity and little compromise on the viscosity of respective base fluids.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge USIC Solapur University for XRD, USIC Karnataka University Dharwad for FT-IR, SAIF, IIT Bombay, Mumbai for FEG–SEM and TEM testing. Also, thank Shri. Yusuf Bootwala of Kryo Space Pune (<http://www.kryospace.co>) for help in carrying out deep cryotreatment of nanoparticles.

REFERENCES

1. U. S. Choi, *ASME FED*, **231**: 99 (1995).
https://ecotert.com/pdf/196525_From_unt-edu.pdf
2. Huifei Jin, *PhD Thesis, Dielectric Strength and Thermal Conductivity of Mineral Oil-Based Nanofluids* (2015).
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1003.3415&rep=rep1&type=pdf>
3. S. K. Das, S. U. S. Choi, W. Yu, and T. Pradeep, *Nanofluids: Science and Technology* (Wiley-Interscience: 2008). <https://doi.org/10.1002/9780470180693>
4. J. Philip and P. D. Shima, *Advances in Colloid and Interface Science*, **183–184**: 30 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.08.001>
5. Jahar Sarkar et al., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **43**: 164

- (2015). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.023>
6. L. Syam Sundar et al., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **68**: 185 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.108>
7. S. Akincioğlu, H. Gökkaya, and I. Uygur, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **78**: 1609 (2015).
<https://doi.org/10.1007/s00170-014-6755-x>
8. D. Senthilkumar, *Materials and Manufacturing Processes*, **29**, No. 7: 819 (2014). <https://doi.org/10.1080/10426914.2014.892976>
9. D. Senthilkumar, Chaiwat Jumholkul, and Somchai Wongwises, *Advances in Materials and Processing Technologies*, **4**, Iss. 3: 402 (2018).
<https://doi.org/10.1080/2374068X.2018.1452111>
10. D. Senthilkumar, *Advances in Materials and Processing Technologies* (2018).
<https://doi.org/10.1080/2374068X.2018.1479821>
11. Ganesh R. Chate et al., *Silicon*, **10**, No. 5: 1921 (2018).
<https://doi.org/10.1007/s12633-017-9705-z>
12. <http://nebula.wsimg.com/3329ec1455908bc2a28a3b2023b1e46e?AccessKeyId=BEAE6764025D09ADCE1&disposition=0&alloworigin=1>
13. D. S. Nadig, V. Ramakrishnan, P. Sampathkumaran, and C. S. Prashanth, *AIP Conference Proceedings (13–17 June 2011, Spokane, Washington, USA)*, vol. **1435**, p. 133. <https://doi.org/10.1063/1.4712089>
14. A. D. Shirbhate, N. V. Deshpande, and Y. M. Puri, *International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research*, **1**: 1 (2012).

PACS numbers: 61.05.cp, 62.23.St, 68.37.-d, 78.67.Rb, 81.07.Lk, 81.16.Pr, 81.70.Pg

Influence of CuO Nanoparticles on the Structure, Thermal, Physical, and Mechanical Properties of MgO–NiO Nanoparticles

Aseel Hadi

*University of Babylon,
College of Materials Engineering,
Department of Ceramic and Building Materials,
P.O. Box 4, Hilla, Babylon, Iraq*

In this paper, the structure, thermal, physical, and mechanical properties of magnesium oxide (MgO)–nickel oxide (NiO)/copper oxide (CuO) nanostructure are studied for renewable energy applications. The MgO–NiO compound is synthesized with concentration of 80 wt.% MgO nanoparticles and 20 wt.% NiO nanoparticles; then, CuO nanoparticles are added to MgO–NiO with different weight percentage (1, 2 and 3). The samples are mixed, and then pressed at 225 MPa, and sintered at 1250°C for 1 hour. The effect of CuO promoter on the thermal, structure, physical, and mechanical properties of MgO–NiO nanoparticles is investigated by means of x-ray diffraction, optical microscope, DTA, apparent density, apparent porosity, water absorption, and *HV* microhardness. The experimental results of XRD show formation the MgNiO_2 compound. It is found the increase in apparent density and *HV* microhardness, while the apparent porosity and water absorption decrease with raise in concentration of CuO nanoparticles. The results indicate that the MgO–NiO/CuO nanostructure may be used for different applications such as solar cell, integrated circuits, transistors and other modern applications.

У даній роботі розглядаються структури, теплові, фізичні та механічні властивості наноструктури «оксид Магнію (MgO)–оксид Нікелю (NiO)/оксид Купруму (CuO)» для застосувань у відновлюваних джерелах енергії. Сполука MgO–NiO синтезується з концентрацією 80 ваг.% наночастинок MgO та 20 ваг.% наночастинок NiO; наночастинки CuO потім додаються в MgO–NiO з різними ваговими відсотками (1, 2 і 3). Зразки змішуються, а потім стискаються за 225 МПа та спікаються за 1250°C протягом 1 години. Вплив промотера CuO на теплові, структурні, фізичні та механічні властивості наночастинок MgO–NiO досліджено за допомогою рентгенівської дифракції, оптичного мікроскопа, ДТА, мірювання видимої густини, видимої пористості, водопоглинення та мікротвердості за Віккерсом *HV*. Експериментальні результати рентгенівської дифракції

показують формування сполуки MgNiO_2 . Виявлено збільшення видимої густини та мікротвердості HV , в той час як видима пористість та поглинання води зменшуються з підвищенням концентрації наночастинок CuO . Результати показують, що наноструктуру MgO-NiO/CuO можна використовувати для різних застосувань, таких як сонячні елементи, інтегральні схеми, транзистори та інші сучасні застосування.

Key words: magnesium oxide, magnesium–nickel oxide, copper oxide, apparent density, differential thermal analysis, apparent porosity.

Ключові слова: оксид Магнію, оксид Магнію–Нікелю, оксид Купруму, видима густина, диференційна термічна аналіза, видима пористість.

(Received 25 March, 2020; in final version, 1 April, 2020)

1. INTRODUCTION

Nanoparticles are dissimilar from bulk materials because of their exclusive chemical, electronic, and optical properties. They have very attractive and practical properties, which can be used for a diversity of non- structural and structural applications. Throughout the past decade, the nanooxides have acquired greatly concentration due to their broad potential technical applications in numerous fields like conversions of solar energy, as a heterogeneous catalysts and gas sensors [1]. One of the greatest normally using metal oxides transition for a broad range of field is NiO . NiO is a NaCl -type antiferromagnetic oxide semiconductor. Uniform sized and well-dispersed nickel oxide nanoparticles like a type of useful material has concerned wide interests owing to its novel mechanical [2], optical, magnetic, electronic [3], and thermal properties and potential application in battery electrodes, catalyst, electrochemical films, gas sensors, and photoelectronic devices. In these fields, it is yet wanted to manufacture ultrafine powders with high quality to obtain properties in their morphology, dimension, magnetic properties, optical characterizations, *etc.*, which are the majority basic factors, which determine the features of the final products [2]. Magnesium oxide (MgO) has exceptional properties like chemical inertness and electric insulation. MgO has numerous advantages in applications such as microwave communication, protective layers, optoelectronic devices [4] and materials of refractory [5, 6]. Copper oxide is a transition metal oxide and has a monoclinic structure. Copper oxide compounds are industrially famous materials used in applications like electronic materials, solar energy materials, magnetic media, gas sensor, catalyst, and batteries [7]. In this paper, the preparation of MgO-NiO/CuO nanostructure and studying their structure, thermal, physical and mechanical properties to use it for modern industries and electronics applications.

2. MATERIALS AND METHODS

In this paper, samples of MgO, NiO and CuO nanoparticles were fabricated by using powder metallurgy, MgO (NanoShel USA company, particle size 50 nm and high purity 99.9%), NiO (NanoShel USA company, particle size range (15–35 nm) with purity 99.5%) and CuO (US Research Nanomaterials, Inc., USA, particle size 25–55 nm purity with

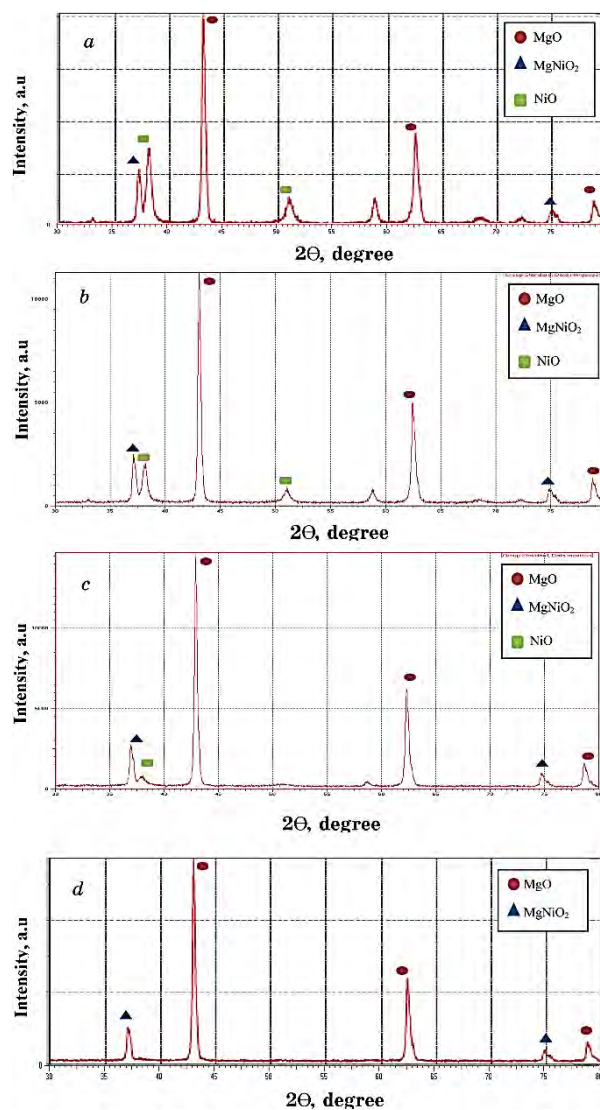


Fig. 1. XRD of MgO–NiO nanocompounds at: (a) 0 wt.% CuO; (b) 1 wt.% CuO; (c) 2 wt.% CuO; (d) 3 wt.% CuO.

99.5%). The MgO–NiO nanoparticles were prepared with concentration 80 wt.% MgO and 20 wt.% NiO, CuO nanoparticles added to MgO, NiO at (0, 1, 2, 3) wt.%. The mixtures mixed in electric mixer for (6 hrs) then the samples pressed at 225 MPa with 12 mm diameter. They sintered at 1250°C with heating rate 5°C/min.

The structural, thermal, physical and mechanical properties were

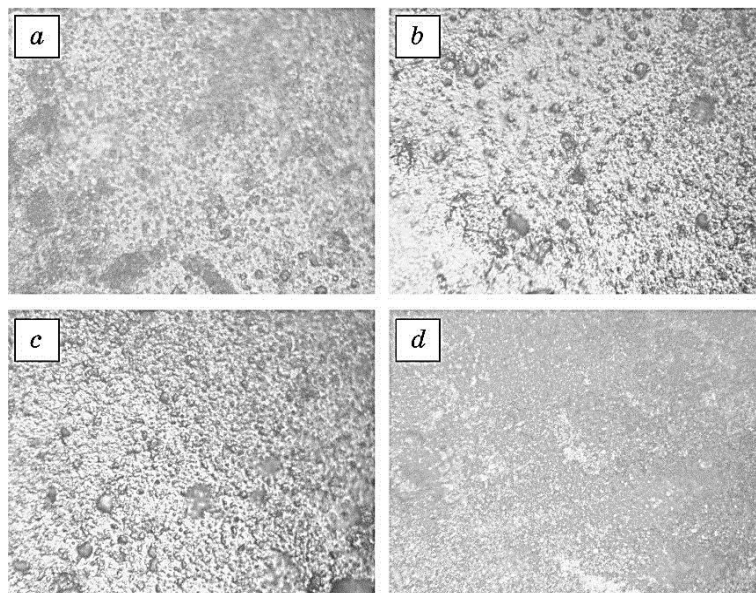


Fig. 2. Microscopy images of MgO–NiO–CuO at: (a) 0 wt.% CuO; (b) 1 wt.% CuO; (c) 2 wt.% CuO; (d) 3 wt.% CuO.

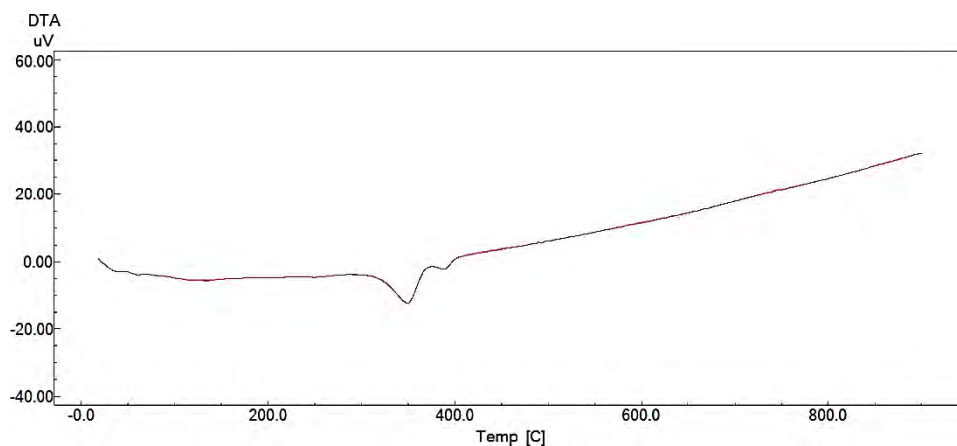


Fig. 3. DTA of MgO nanoparticles.

studied. X-ray diffraction and optical microscope, differential thermal analysis, apparent density, apparent porosity, water absorption, *HV* microhardness were studied. The characterizations (apparent density, apparent porosity, water absorption) were calculated by using ASTM C373-88 [8].

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows x-ray diffraction of MgO, NiO nanocompounds with different concentrations of CuO nanoparticles. From Figure 1, *a*, *b*, and *c* explaining formation compound MgNiO_2 from the reaction be-

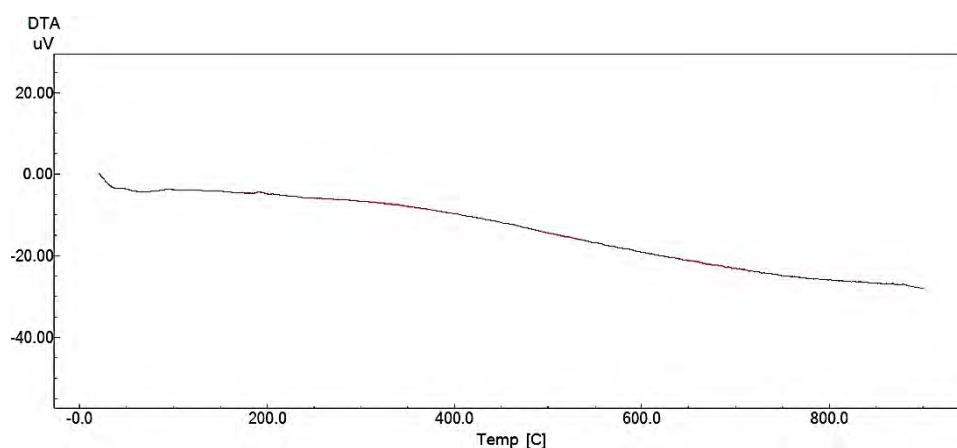


Fig. 4. DTA of NiO nanoparticles.

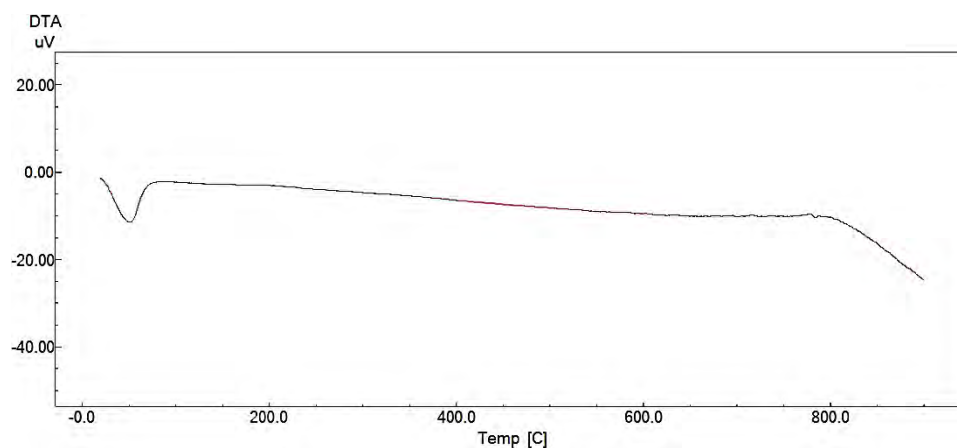


Fig. 5. DTA of CuO nanoparticles.

tween MgO and NiO, magnesium nickel oxide (MgNiO_2) compound was specified due to JCPDS card number 00-024-0712. In addition to find MgO and NiO, magnesium oxide (MgO) and nickel oxide (NiO) were matched with JCPDS card numbers 00-004-0829 and 04-0835 respectively. This behaviour returned to the oxide amounts, which dissolved in magnesium oxide lattice based largely on the oxides character, addition foreign cations and the conditions of calcinations [9].

Figure 1, *d* shows formation MgNiO_2 compound with availability of

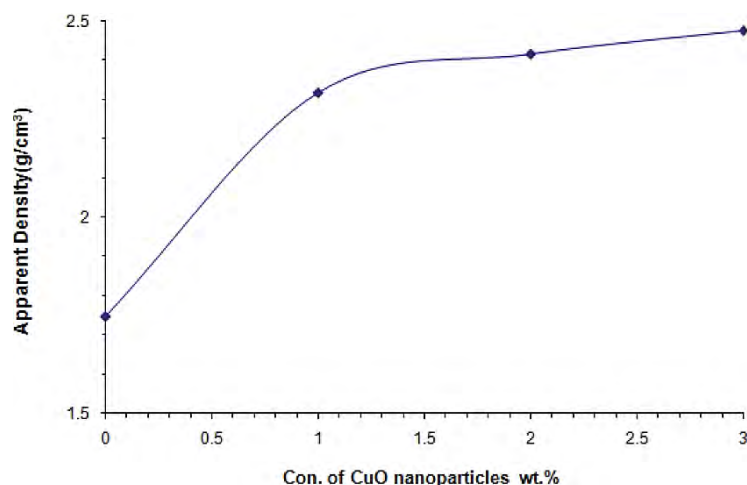


Fig. 6. Relationship between apparent density and CuO nanoparticles content.

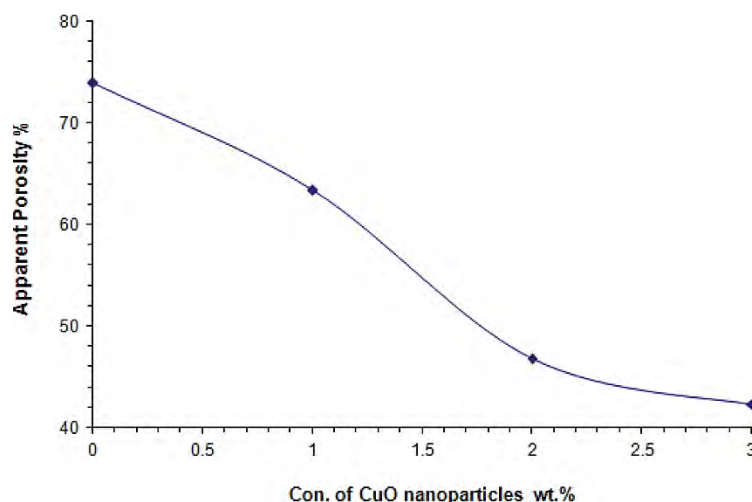


Fig. 7. The variation of apparent porosity and CuO nanoparticles content.

MgO. These results agree with the results of researchers [10]. Copper oxide does not appear in XRD due to little addition from it and the XRD apparatus does not fumble the copper oxide.

Figure 2 represents the microscopy images of MgO–NiO–CuO at different weight percentages of CuO nanoparticles. This figure shows uniform distribution of (MgO–NiO–CuO) nanoparticles.

Figure 3 shows DTA of MgO; the first peak shows inorganic evapo-

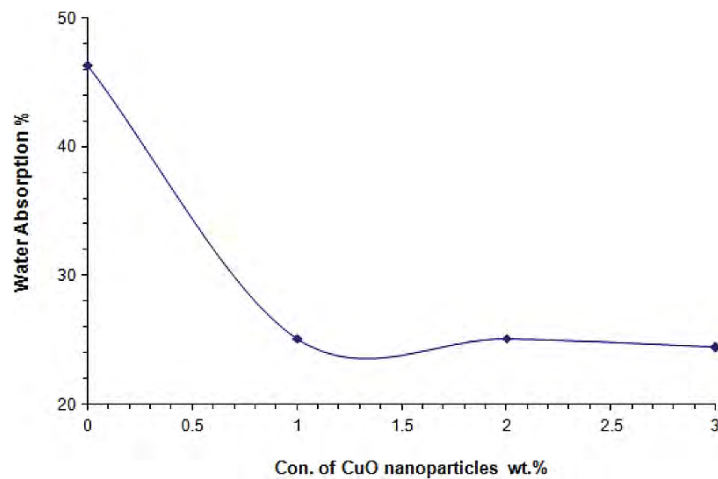


Fig. 8. The relationship between water absorption and CuO nanoparticles content.

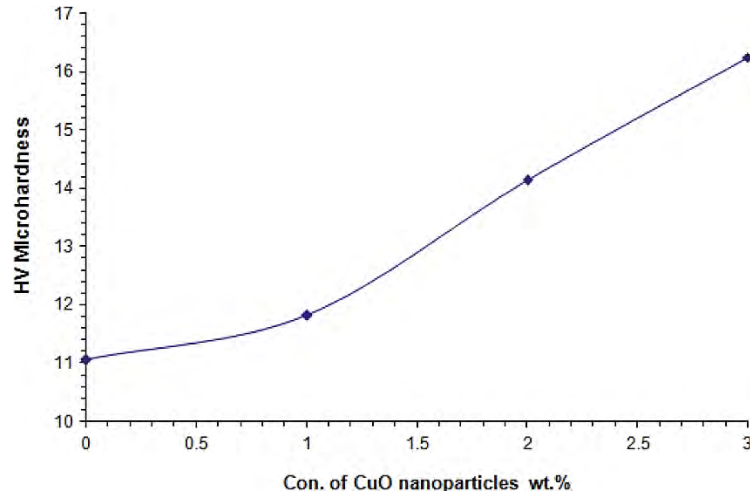


Fig. 9. The variation between Vickers microhardness and different concentrations of CuO nanoparticles.

ration at 350°C and the second peak explains phase transformation at 380°C [11] while Fig. 4 shows no change during heating to NiO nanoparticles, Fig. 5 explains DTA of CuO with appearing peak at 50°C which meaning moisture evaporation.

Figure 6 shows the relationship between apparent density and different weight percentages of CuO nanoparticles, this figure explains the increase in apparent density with increase concentrations of CuO nanoparticles, which may be return to full the spaces among particles by CuO nanoparticles because elevated catalyst activity [12] and formation MgNiO_2 compound.

Figure 7 shows the variations between apparent porosity and concentrations of weight percentages of CuO nanoparticles. The effect of CuO nanoparticles weight percentages on water absorption is shown in Fig. 8. From Figures 7 and 8, apparent porosity and water absorption decrease with raise the weight percentages of CuO nanoparticles. The reducing in apparent porosity/water absorption may be explained by increasing in the apparent density.

Figure 9 explains the variation between Vickers microhardness with CuO nanoparticles concentrations. Vickers microhardness arises with increase weight percentages of CuO nanoparticles. This increasing related to increase the compaction and decrease in porosity in addition to formation MgNiO_2 compound. In addition, CuO nanoparticles have different mechanical strengths from their bulk materials [13].

4. CONCLUSION

The XRD results of MgO–NiO samples with addition various ratios of CuO nanoparticles shows formation MgNiO_2 compound with appears MgO and NiO compounds. The thermal properties of MgO–NiO/CuO samples included DTA of MgO, the two peaks of MgO show at 350°C and 380°C while shows no change during heating of NiO, DTA of CuO explains peak at 50°C. The physical properties of MgO–NiO samples, the apparent density increase while apparent porosity and water absorption decrease with raise concentrations of CuO nanoparticles. The mechanical properties showed that the HV microhardness of MgO–NiO increases with the increase in CuO nanoparticles concentrations.

REFERENCES

1. A. Asha Radhakrishnan and B. Baskaran Beena, *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, **2**, No. 2: 158 (2014).
2. K. Anandan and V. Rajendran, *Nanoscience and Nanotechnology: An International Journal*, **2**, No. 4: 24 (2012).
3. Burçak Ebin, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **28**: 2554 (2018).

4. C. Ye, S. S. Pan, X. M. Teng, and G. H. Li, *Journal of Applied Physics*, **102**: 013520 (2007).
5. Zeyneb Camtakan, Sema (Akyil) Erenturk, and Sabriye (Doyurum) Yusan, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **31**, No. 4: 536 (2012).
6. M. Sundrarajan, J. Suresh, and R. Rajiv Gandhi, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **7**, No. 3: 983 (2012).
7. N. R. Dhineshababu, V. Rajendran, N. Nithyavathy, and R. Vetumperumal, *Appl. Nanosci.*, **6**: 933 (2016).
8. *ASTM Standard*, 373 (1999).
9. A. M. Salem, M. Mokhtar, and G. A. El-Shobaky, *Solid State Ionics*, **170**: 33 (2004).
10. Nader Setoudeh, Cyrus Zamani, and Mohammad Sajjadnejad, *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, **50**, No. 1: 51 (2017).
11. C. H. Ashok, Rao K. Venkateswara, and C. H. Shilpa Chakra, *J. Nanomed. Nanotechnol.*, **6**, Iss. 6: (2015). doi: [10.4172/2157-7439.1000329](https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000329)
12. Huei Ruey Ong, Md. Maksudur Rahman Khan, Ridzuan Ramli, Rosli Mohd Yunus, *Procedia Chemistry*, **16**: 623 (2015).
13. Mădălina Elena David, Elena Ramona Biscu, Alina Holban, Monica Cartelle Gestal, *Pharmaceuticals*, **9**, No. 4: 75 (2016). DOI: [10.3390/ph9040075](https://doi.org/10.3390/ph9040075)

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Df, 68.37.Hk, 68.37.Lp, 68.37.Og, 75.50.Tt, 78.30.-j

Structural and Morphological Analysis of Copper-Doped Magnesium–Nickel Ferrite Nanoparticles

G. A. Osamong¹, P. K. Kamweru¹, J. M. Gichumbi¹, W. K. Ngetich²,
and F. G. Ndiritu¹

¹*Department of Physical Sciences,
Chuka University,
109-60400 Chuka, Kenya*

²*University of Kwa Zulu Natal,
4041 Durban, South Africa*

Nanoferrites are materials with the main element being iron and with, at least, one dimension less than 100 nm. They have superior magnetic, electronic, structural, morphological, and optical properties. These properties are ideal for electronic data devices' fabrication among other application areas. The properties could be further tuned by doping with either trivalent or divalent elements. It is hypothesized based on existing literature that the capacities of ferrites could be stretched further to suit the application at hand by introducing dopant cations, change of method of applications that change the cation distribution in the tetrahedral or octahedral sites of the spinel cubic structure of ferrites. Consequently, the search for a perfect nanoferrite for application in electronics and for other applications continues. In this work, copper-doped magnesium–nickel ferrite nanoparticles with composition $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75, 1.00$) are prepared using autocombustion technique, using citric acid as a chelating agent with a maintained pH of 7, and calcined at 700°C. Elemental analysis confirmed the expected stoichiometry of the samples. The resulting powders were characterized by infrared spectroscopy (IR), Fourier transform infrared (FTIR), x-ray diffraction (XRD) techniques, and the morphology was determined by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). The XRD patterns of the samples show spinel cubic type of structure, depicted by the signature intense peaks at Miller indices (311) with the lattice parameter varying slightly with copper concentration and crystallite sizes in the range of 4.1–35.58 nm. FTIR showed dominant bonds between 400–499 cm^{-1} and 500–599 cm^{-1} as characteristic of a spinel ferrite. Morphological studies by high-resolution electron microscopy and scanning electron microscopy showed spherical nature of the samples, and particle size range between 16 nm and 45 nm as determined by ImageJ software. The data show that the synthesized ferrite $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{NiFe}_2\text{O}_4$ could be applied in memory and electronic storage

devices as well as in high-density recording media.

Наноферити — це матеріали, основним елементом яких є Ферум і з, принаймні, одним розміром менше 100 нм. Вони мають чудові магнетні, електронні, структурні, морфологічні й оптичні властивості. Ці властивості ідеально підходять для виготовлення електронних пристроїв даних серед інших областей застосування. Властивості можуть бути додатково налаштовані легуванням з тривалентними або двовалентними елементами. На основі наявної літератури гіпотеза про те, що можливості феритів можуть бути розтягнуті далі, щоб відповідати підручному застосуванню, введенням легувальних катіонів, зміною способу застосувань, що змінюють розподіл катіонів у тетраедричних або октаедричних позиціях шпінельної кубічної структури феритів. Отже, пошук ідеального нанофериту для застосування в електроніці та для інших використань триває. У цій роботі легувані Купрумом магнезієво-нікелеві феритові наночастинки зі складом $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75, 1.00$) готуються з використанням техніки автозгоряння, використовуючи лимонну кислоту як засіб гелатування зі збереженням рН 7, і є кальциновані при 700°C. Елементна аналіза підтвердила очікувану стехіометрію зразків. Одержані порошки характеризувалися інфрачервоною спектроскопією (ІЧ), інфрачервоною спектроскопією з Фур'є-перетвором (ФПЧ), рентгенівською дифракцією (РД), а морфологію було визначено просвітлювальною електронною мікроскопією (ПЕМ) і сканувальною електронною мікроскопією (СЕМ). РД-картини зразків показують шпінельний кубічний тип структури, зображений підписом інтенсивних піків при Міллерових індексах (311), з параметром ґратниці, що незначно змінюється з концентрацією Купруму та кристалічними розмірами в діапазоні 4,1–35,58 нм. ФПЧ-спектроскопія показала домінуючі зв'язки між 400–499 cm^{-1} і 500–599 cm^{-1} як характерні для шпінельного фериту. Морфологічні дослідження електронною мікроскопією з високою роздільною здатністю та сканувальною електронною мікроскопією показали сферичну природу зразків, а розмір частинок коливається від 16 нм до 45 нм, як визначено програмним забезпеченням ImageJ. Дані показують, що синтезований ферит $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{NiFe}_2\text{O}_4$ може бути застосований у запам'ятовувальних та електронних пристроях зберігання даних, а також у носіях запису високої щільності.

Key words: spinel ferrite, nanoparticles, structure, doping, morphology.

Ключові слова: шпінелевий ферит, наночастинки, структура, легування, морфологія.

(Received 31 March, 2020; in revised version, 1 April, 2020)

1. INTRODUCTION

Nanotechnology has experienced substantial development and creates materials with enormous potential to change society. Nanomaterials are those with one of their dimensions less than 100 nm and show

unique characteristics when compared to the bulk, mostly due to the high surface area to volume ratio [1]. Among the most promising nanomaterials are nanoferrites, which are materials containing iron oxide as the major constituent. They have the general formula $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ where M can be occupied by one two or three different types of cations, be they trivalent or divalent and the cations can be placed in either octahedral and/or tetrahedral sites of the ferrites [2]. By changing the cation occupancy, the properties of ferrites change [3], and this is desirable as it gives the ability to tune ferrite properties.

The preference of cation distribution depends on ionic radius and electronic configuration [4]. Considering this distribution, spinel ferrites can be categorized into two varieties: inverse and normal spinel ferrites and an intermediate state between the normal and inverse structures. For example, nickel ferrite has an inverse spinel structure, which may exhibit a mixed spinel structure when its grain size is reduced to nanometer range [5]. Copper ferrite is mostly also an inverse spinel with tetragonal structure that changes to cubic symmetry at high temperatures, and it has been shown computationally that both normal and inverse structures of copper ferrite may be half metallic [6]. Magnesium ferrite is a pertinent magnetic material showing inverse spinel structure for wide applications owing to its high resistivity, high Curie temperature and environmental stability [7, 8].

Nanoparticles of copper, nickel and magnesium spinel ferrite, possess superior structural and morphological properties [9], which have application in technology such as in storage devices, ferrofluids, memory devices, sensors recording devices [10, 11]. Remarkably, these properties are influenced and can be adjusted through composition, method of preparation, pH and cation distribution in the tetrahedral and octahedral sites [12]. However, the search for a novel ferrite continues for applications in electronic industry through doping [13] to change cations and their distribution, and change of the method of synthesis. Several methods such as ceramic, emulsion, sol–gel, co-precipitation, hydrothermal and combustion methods [14] have been used in the synthesis of ferrites. The Citra gel autocombustion method has good stoichiometric control and allows production of ultrafine nanoparticles in nanorange at relatively low temperature [15]. Sol–gel synthesis method products are of good chemical homogeneity and of high purity [16].

This work reports on the synthesis of the ferrite $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{NiFe}_2\text{O}_4$ by substitution of copper in magnesium nickel ferrite with a fixed nickel proportion. This work is aimed at investigation of nanostructure and morphology of copper-doped magnesium–nickel ferrite nanoparticles at a varied doping ratio but same method of preparation. The method of synthesis was Citra gel autocombustion method. The structural and morphological properties as well as elemental composition were studied using XRD, FTIR, SEM, TEM, and XRF, respectively.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. Preparation

The Citra gel autocombustion method was used to synthesize the doped ferrite. The required stoichiometry of nickel nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), copper nitrate trihydrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ferric nitrate nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), magnesium nitrate hexahydrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) based on their molecular weights were dissolved in pure water under magnetic stirring for 30 minutes to get a homogeneous solution. 3M solution citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) was added to the solution containing metal nitrate solution. Ammonia hydroxide was added to maintain pH at around 7. The temperature of the resultant mixture was raised to 90°C and stirred continuously for 3 h to form a viscous gel. The gel was heated up to 100°C until it gave out brown fumes and eventually autocombusts to form loose powders. The powdered sample was then calcined in a furnace at 700°C for 5 h to remove organic materials as done by Rosnan *et al.* in 2016 [3]. The calcined sample were then ground to obtain the final $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{NiFe}_2\text{O}_4$ with ($x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75, 1.00$) samples.

2.2. Characterization

The XRD analysis of the synthesized nanoparticles was done by a powder XRD (Bruker D2 Phaser Diffractometer) using a CuK_α radiation at $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ operating at a voltage of 30 kV and a current of 10 mA at a 2θ range for 10–90° with a sweeping rate of 2°/min. FTIR-4700 JASCO with ATR was used to study the presence of the metal oxide bonds in the samples. It was also used to check the presence of other impurities as well as the vibrating frequencies in the sample. It was operating at a range of 350–4000 cm^{-1} . Morphologies of the synthesized ferrite were determined using a Zeiss DSM 982 Gemini field emission scanning electron microscope (FE-SEM), with a Schottky emitter at accelerating voltage of 10 kV with a beam current of 1.0 mA. HR-TEM micrographs were obtained using JEOL JEM-2100 high-resolution electron microscope. Elemental analysis was done using S1-TITAN BRUKER x-ray fluorescence spectroscopy (XRF).

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Structural Studies

X-ray spectra of $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{NiFe}_2\text{O}_4$ for $x = 0, 0.15, 0.3, 0.45, 0.6, 0.75$, and 1 are shown Fig. 1.

The peaks show characteristic of cubic spinel phase. The sharp peaks

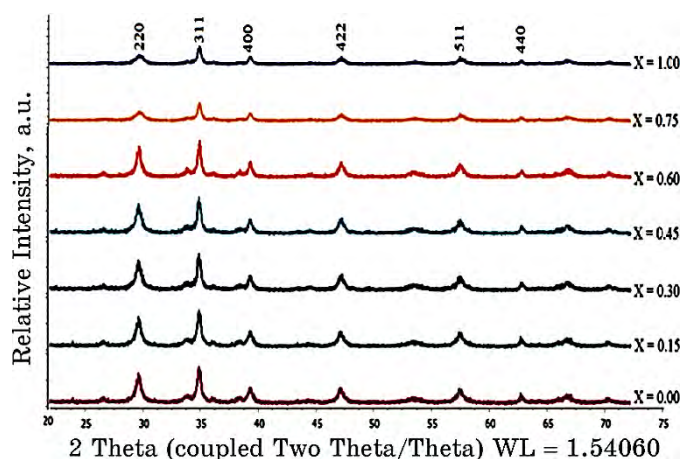


Fig. 1. XRD diffractograms of $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{NiFe}_2\text{O}_4$ for $x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75$, and 1.00 for ferrite nanoparticles synthesized at pH 7, calcined at 700°C . The most intense peak is at Miller index (311).

signify crystalline nature of the copper–magnesium–nickel ferrite nanoparticles [3, 17].

Peaks were located at $2\theta = 30^\circ, 35^\circ, 37^\circ, 43^\circ, 57^\circ$ and 62° , for the Miller indices (220), (311), (400), (422), (511) and (440), respectively. The highest reflection peak appears at 35° that corresponds to Miller index (311) and indicates that nanocrystalline ferrite samples were synthesized. The sharp peaks signify high degree of crystallization and fine particle formation [18, 19]. Particles show some noise in the background, which is a characteristic of nanoparticles [20]. The particle size was calculated from the Scherrer's formula,

$$D = 0.9\lambda/(\beta \cos \theta),$$

where D is the crystalline size; λ —the x-ray wavelength; β is the angular line width at half-maximum intensity, given by $\beta = 0.5\pi FWHM$, and θ —the Bragg's angle [21]. The particle size was found to be between 4.1–35.58 nm. The small size can be attributed to the stoichiometry of the cation. In a mixed spinel ferrite like $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{NiFe}_2\text{O}_4$, a number of cations are integrated in the structure. In regard to this, growth and nucleation of nanoparticles can be affected by capability, probability and affinity of cations to occupy the available sites [22]. The concentration with smallest nanoparticles was found to be $x = 0.15$, as it recorded the highest intense peak. The lattice parameter, a , for the samples was calculated using the relation:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2},$$

where h , k and l are the Miller indices from the most intense peaks [23]. The relationship between particle size, lattice parameter and sample concentration are shown in Fig. 2 and Table 1.

The lattice parameters increase with increase in concentration up to the ratio $x = 0.15$, then decreases for the ratio $x = 0.43$ and finally remains constant for the other ratios. This variation may be attributed to the difference in ionic radius between Cu^{2+} (0.73 Å) and Mg^{2+} (0.72 Å), where copper ions migrate to B sites while magnesium migrate to A sites [24]. For the particle size, samples with ratios ($x = 0$, $x = 0.15$ and $x = 0.75$) obey the Vegard's rule whereby there is an increase in particle size as doping is done. This is brought about by the both the chelating agent and the sintering temperature. On the other hand, samples with ratios ($x = 0.30$, $x = 0.45$, $x = 0.60$ and $x = 1.00$) also show little variations in the particle size with copper content. This clearly confirms

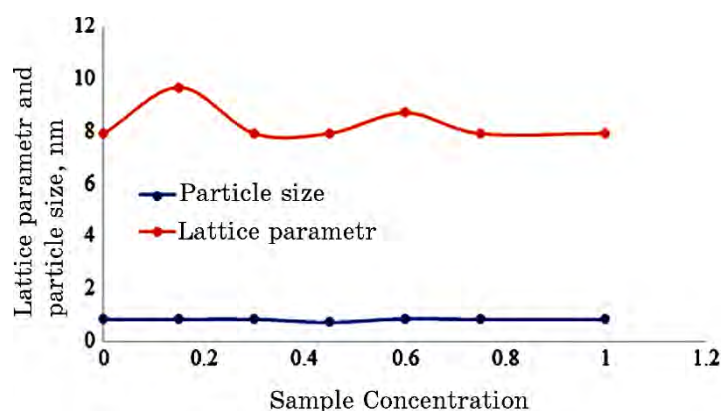


Fig. 2. A graph of particle size and lattice parameter against concentration of $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{NiFe}_2\text{O}_4$ for $x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75$, and 1.00 ferrite nanoparticles, synthesized at pH 7, calcined at 700°C . It shows that copper doping varies the lattice parameters as well as the particle size.

TABLE 1. Relationship between sample concentration, d -spacing, lattice parameter and particle size of $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles.

Concentration	d -spacing	Lattice parameter, nm	Particle size, nm
$X = 0$	0.252	0.8357	7.92
$X = 0.15$	0.252	0.8357	9.68
$X = 0.3$	0.254	0.8424	7.91
$X = 0.45$	0.256	0.7240	7.92
$X = 0.6$	0.252	0.8667	8.71
$X = 0.75$	0.252	0.8337	7.91
$X = 1$	0.252	0.8358	7.92

that copper doping changes the structure of the ferrite.

Figure 3 shows FTIR spectral graphs with peaks between 400–499 cm^{-1} , which are assigned metal–oxygen vibrations in octahedral sites



Fig. 3. FTIR spectrum of $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{NiFe}_2\text{O}_4$ for $x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75$, and 1.00 , respectively, synthesized at pH 7, calcined at 700°C . They show octahedral and tetrahedral bonds between 400–600 cm^{-1} as characteristic of spinel ferrites nanoparticles.

and $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, which are attributed to metal–oxygen vibrations in the tetrahedral sites [25].

In Figure 3, the sample with ratio $x = 0.00$ shows two octahedral metal–oxygen vibrational bonds observed between $409\text{--}499\text{ cm}^{-1}$, and tetrahedral vibration is observed at 556 cm^{-1} . In $x = 0.15$, we observe an increased vibration with octahedral one between $400\text{--}496\text{ cm}^{-1}$ and tetrahedral one at 557 cm^{-1} as effect of copper doping on the structure of ferrite nanoparticle. For $x = 0.30$, octahedral vibrations are observed between wave number $426\text{--}499\text{ cm}^{-1}$ and tetrahedral ones at 551 cm^{-1} , while in $x = 0.45$, octahedral ones are observed between $407\text{--}465\text{ cm}^{-1}$, and tetrahedral ones are between $505\text{--}558\text{ cm}^{-1}$ an effect of copper doping. In $x = 0.60$, we observe octahedral vibrations between $413\text{--}442\text{ cm}^{-1}$ and tetrahedral ones between $510\text{--}555\text{ cm}^{-1}$. In $x = 0.75$, octahedral ones are observed between $407\text{--}439\text{ cm}^{-1}$ and tetrahedral ones between $509\text{--}560\text{ cm}^{-1}$ and, finally, in $x = 1.00$, we observe octahedral ones between $407\text{--}495\text{ cm}^{-1}$ and tetrahedral ones at 560 cm^{-1} .

The peaks at wave numbers $400\text{--}499\text{ cm}^{-1}$ are accredited to metal–oxygen vibrations octahedral metal complex, with bonds between oxygen ions and the octahedral sites ion due to bending vibrations. The peaks at wave numbers $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, which are assigned to metal–oxygen vibrations in the tetrahedral sites due to stretching vibrations [21]. These characteristic vibrations are caused by copper migration to octahedral sites while magnesium to tetrahedral site [25]. This difference in bands, lower at ($400\text{--}499\text{ cm}^{-1}$) and higher at ($500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) is caused by the dimensions of octahedral being larger than that of tetrahedral. Further, the intensity of the band is caused by the fraction change in dipole moment with inter nuclear distance [26]. The wave numbers $3729\text{--}3739\text{ cm}^{-1}$ are ascribed to OH stretch while $2352\text{--}2366\text{ cm}^{-1}$ are due to CO_2 absorbed in the air. Other bands being weak shows that doping was successfully done [27]. The characteristic vibrations observed are caused by copper migration to octahedral sites while magnesium to tetrahedral site [28]. This difference in bands is caused by the dimensions of octahedral sites being higher than that of tetrahedral ones. Further, the intensity of the band is caused by the fraction change in dipole moment with inter nuclear distance [27]. The wave numbers $3729\text{--}3739\text{ cm}^{-1}$ are ascribed to OH stretch while $2352\text{--}2366\text{ cm}^{-1}$ are due to CO_2 absorbed in the air [28]. Other bands being weak shows that doping was successfully done [26].

3.2. Morphological Studies

The micrographs of high-resolution transmission electron microscope are presented in Fig. 4.

The images show presence of dark and bright regions on the micrographs, which are due to high and low concentration of the samples re-

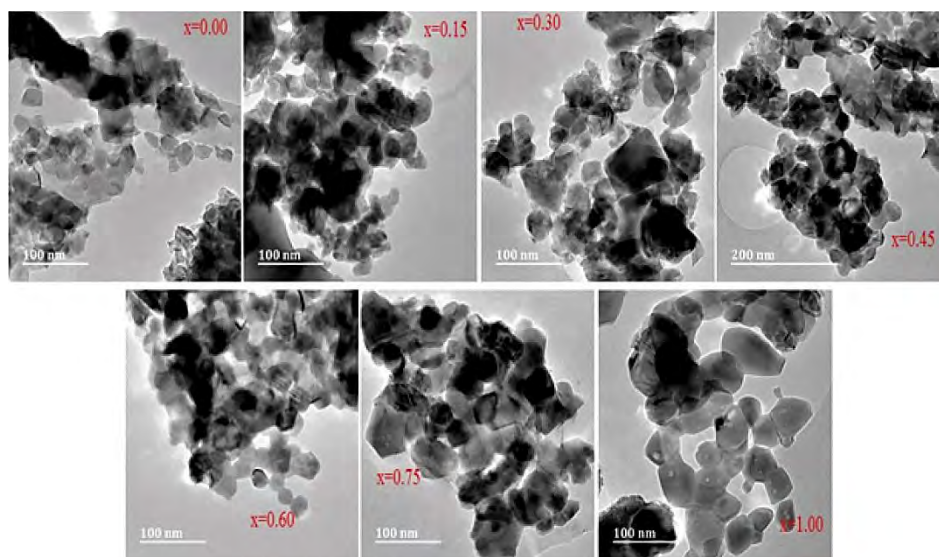


Fig. 4. HRTEM images $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{NiFe}_2\text{O}_4$ for $x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75$, and 1.00 for ferrite nanoparticles synthesized at pH 7, calcined at 700°C . They show particle distribution and morphology. The particle size is in the range of 16–45 nm.

spectively [25]. The copper-doped magnesium–nickel ferrite nanoparticles show spherical shaped particles a characteristic of spinel ferrites. The size of the particles is between 16–45 nm as determined by ImageJ software, which confirms formation of nanoparticles. The samples also are seen to cluster or agglomerate, which shows a good sign of interparticle separation [30]. Clustering of the nanoparticles is attributed to addition of ammonia solution, which causes nucleation and grain growth in short duration [31].

Further, the microstructures of the samples as determined by the scanning electron microscopy are presented in Fig. 5.

From the images in Fig. 5, it is evident that doping brings about changes in the microstructure of the synthesized samples. This is seen from different distribution of the particles for different ratios [10]. Some micrographs show spherical shaped nanoparticles ($x = 0, x = 0.15$ and $x = 0.3$), which agrees with HRTEM [28], while samples ($x = 0.45, x = 0.6, x = 0.75$ and $x = 1$) depicts angular morphology [32]. The SEM images reveals properties associated with cubic spinel structured synthesized samples [3]. Copper doping increases particle separation as seen from the images.

Clustering of particles is noted in all the micrographs as such particles experience permanent magnetic moments. High calcination temperatures can also affect particle formation [31]. This agrees with TEM

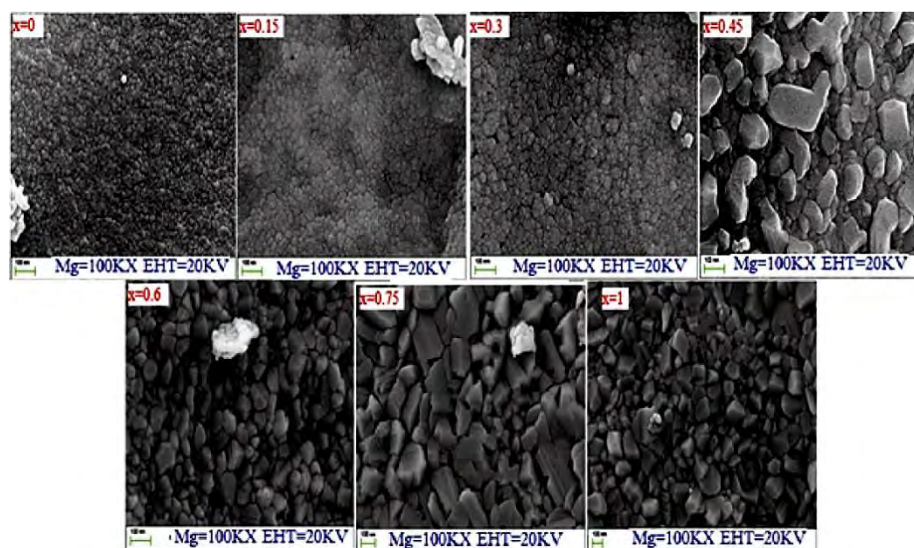


Fig. 5. SEM images $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{NiFe}_2\text{O}_4$ for $x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75$ and 1.00 for ferrite nanoparticles synthesized at pH 7, calcined at 700°C . They show particle distribution and morphologies. Samples with $x = 0.45-1$ clearly show particle separation an effect of doping.

analysis.

Further, there is evidence of some formation of plate-like shaped particles that indicates crystalline nature of particles [27]. It is worth noting that particles at nanoscale possess high surface energy hence they tend to agglomerate [33].

3.3. Elemental Analysis

The x-ray fluorescence elemental composition of the samples is as shown in Table 2. The percentage composition of the copper-doped magnesium–nickel ferrite is as expected. Though there are traces of impurities in the sample, the synthesis process of the nanoparticle was a success [26]. The XRF that is a semi-quantitative chemical analysis and showed that the synthesized samples have low level of impurities and do not have heavy metal contamination.

4. CONCLUSION

Nanotechnology is the art of manipulating matter in nanometer scale. This knowledge helps in coming up with materials for fabrication of electronic devices. In this study, copper-doped magnesium–nickel fer-

TABLE 2. Elemental composition of $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{NiFe}_2\text{O}_4$ for $x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75$, and 1.00 ferrites nanoparticles.

Sample	$x = 0$	$x = 0.15$	$x = 0.3$	$x = 0.45$	$x = 0.6$	$x = 0.75$	$x = 1$
Mg	11.710	4.810	3.149	1.926	1.445	5.265	—
Ni	67.671	58.121	53.342	43.100	43.516	56.838	44.509
Cu	0.691	20.444	28.803	43.100	43.516	21.99	44.509
Fe	17.099	14.352	12.571	10.096	9.806	13.847	9.246
Impurities	2.829	2.273	2.135	1.778	1.717	2.068	1.736
% total	100	100	100	100	100	100	100

rite was successfully synthesized thorough Citra gel autocombustion method. The focus of the analysis was structural elucidation using XRD and FTIR, morphological using SEM and TEM and elemental analysis using XRF. In XRD analysis, the samples showed cubic spinel characteristic with intense peaks at Miller indices (311). The size of the particles was 4.1–35.58 nm. The lattice constant was in the range 0.7240–0.8667 nm. FTIR analysis indicated frequencies between 400–499 cm^{-1} and 500–600 cm^{-1} , which are indicators of vibrations in octahedral and tetrahedral sites, respectively. From SEM and TEM, the samples showed spherical nature with presence of dark and bright regions. The size from TEM was in the range of 16–45 nm. SEM indicated angular morphology of the particles. XRF showed the expected stoichiometry of the samples. It is concluded that samples with $x = 0.15$ and $x = 0.30$ had the smallest crystal size, which can be applied in memory and electronic storage devices [2]. They can also find application in high-density recording media as they can help in attaining a desirable signal-to-noise ratio.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge Chuka University, University of Kwa Zulu Natal and United States International University (USIU).

REFERENCES

1. I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, *Arabian Journal of Chemistry*, **12**, No. 7: 908 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
2. C. Venkataraju, G. Sathishkumar, and K. Sivakumar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **322**, Iss. 2: 230 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.08.043>
3. R. M. Rosnan, Z. Othaman, R. Hussin, A. A. Ati, A. Samavati, S. Dabagh, and

- S. Zare, *Chinese Physics B*, **25**, No. 4: 047501 (2016);
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/4/047501>
4. Y. K. Dasan, B. H. Guan, M. H. Zahari, and L. K. Chuan, *PloS One*, **12**, No. 1: e0170075 (2017); doi: 10.1371/journal.pone.0170075
5. J. Jacob and M. A. Khadar, *Journal of Applied Physics*, **107**, Iss. 11: 114310 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3429202>
6. X. Zuo, A. Yang, C. Vittoria, and V. G. Harris, *Journal of Applied Physics*, **99**, Iss. 8: 08M909 (2006); <https://doi.org/10.1063/1.2170048>
7. P. P. Hankare, V. T. Vader, N. M. Patil, S. D. Jadhav, U. B. Sankpal, M. R. Kadam, and N. S. Gajbhiye, *Materials Chemistry and Physics*, **113**, Iss. 1: 233 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.066>
8. T. Smitha, X. Sheena, P. J. Binu, and E. M. Mohammed, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **73**, No.1: 012094 (2015);
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/73/1/012094>
9. S. Y. Mulushoa, N. Murali, M. T. Wegayehu, S. J. Margarete, and K. Samatha, *Results in Physics*, **8**: 772 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.12.062>
10. A. I. Ahmed, M. A. Siddig, A. A. Mirghni, M. I. Omer, and A. A. Elbadawi, *Advances in Nanoparticles*, **4**, No. 2: 45 (2015); doi: 10.4236/anp.2015.42006
11. A. E. A. A. Said, M. M. A. El-Wahab, S. A. Soliman, and M. N. Goda, *Nanoscience and Nanoengineering*, **2**, No.1: 17 (2014); doi:10.13189/nn.2014.020103
12. F. S. Tehrani, V. Daadmehr, A. T. Rezakhani, R. H. Akbarnejad, and S. Gholipour, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **25**, No. 7: 2443 (2012); <https://doi.org/10.1007/s10948-012-1655-5>
13. D. Cao, L. Pan, J. Li, X. Cheng, Z. Zhao, J. Xu, Q. Li, X. Wang, S. Li, J. Wang, and Q. Liu, *Scientific Reports*, **8**, No. 1: 8989 (2018);
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-26341-4>
14. K. K. Kefeni, T. A. Msagati, and B. B. Mamba, *Materials Science and Engineering: B*, **215**: 37 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.002>
15. A. Sutka and G. Mezinskis, *Frontiers of Materials Science*, **6**, No. 2: 128 (2012); <https://doi.org/10.1007/s11706-012-0167-3>
16. S. Zahi, A. R. Daud, and M. Hashim, *Materials Chemistry and Physics*, **106**, Iss. 2–3: 452 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.06.031>
17. T. Shanmugavel, S. Gokul Raj, G. Ramesh Kumar, and G. Rajarajan, *Physics Procedia*, **54**: 159 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2014.10.053>
18. J. Azadmanjiri, H. K. Salehani, M. R. Barati, and F. Farzan, *Materials Letters*, **61**, Iss. 1: 84 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.04.011>
19. Z. K. Heiba, M. B. Mohamed, A. M. Wahba, and L. Arda, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **28**, No. 8: 2517 (2015);
<https://doi.org/10.1007/s10948-015-3069-7>
20. T. K. Pathak, N. H. Vasoya, V. K. Lakhani and K. B. Modi, *Ceramics International*, **36**, Iss. 1: 275 (2010);
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.07.023>
21. S. Thankachan, B. P. Jacob, S. Xavier, and E. M. Mohammed, *Physica Scripta*, **87**, No. 2: 025701 (2013); <https://doi.org/10.1088/0031-8949/87/02/025701>
22. A. Maqsood and A. Faraz, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **25**, No. 5: 1025 (2012); <https://doi.org/10.1007/s10948-011-1343-x>
23. V. Jeseentharani, M. George, B. Jeyaraj, A. Dayalan, and K. S. Nagaraja, *Journal of Experimental Nanoscience*, **8**, Iss. 3: 358 (2013);
<https://doi.org/10.1080/17458080.2012.690893>

24. R. Sridhar, D. Ravinder, and K. V. Kumar, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, **2**, No. 3: 192 (2012); doi: [10.4236/ampc.2012.23029](https://doi.org/10.4236/ampc.2012.23029)
25. J. Balavijayalakshmi and M. J. Saranya, *NanoSci. NanoTechno*, **2**, Iss. 4: 397 (2014).
26. D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo, and C. J. Zhong, *Langmuir*, **23**, No. 10: 5740 (2007); <https://doi.org/10.1021/la0635092>
27. M. Maria Lumina Sonia, S. Blessi, and S. Pauline, *International Journal of Research*, **1**, No. 8, Pt. 3: 70 (2014).
28. C. Venkataraju, G. Sathishkumar, and K. Sivakumar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **322**, Iss. 2: 230 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.08.043>
29. L. Khanna and S. K. Tripathi, *Research Journal of Recent Sciences*, **6**, Iss. 2: 1 (2017); Microsoft Word - 1.ISCA-RJRS-2017-002.docx
30. A. Gaber, M. A. Abdel-Rahim, A. Y. Abdel-Latief, and M. N. Abdel-Salam, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**: 81 (2014); [90100081.pdf](https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.001) (electrochemsci.org)
31. N. Sanpo, C. Wen, C. C. Berndtn, and J. Wang, *Microbial Pathogens and Strategies for Combating Them: Science, Technology and Education* (Spain: For-matex Research Centre: 2013), vol. **1**, p. 239.
32. H. Arabi and N. Khalili Moghadam, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **335**: 144 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.02.006>
33. S. Sagadevan, Z. Z. Chowdhury, and R. F. Rafique, *Materials Research*, **21**, No. 2: e20160533 (2018); <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0533>

PACS numbers: 68.37.Ps, 68.55.Nq, 73.50.Jt, 73.61.At, 75.47.Np, 85.70.Kh, 85.75.-d

Структурно-фазовий стан і магнеторезистивні властивості спін-клапанних структур на основі Co та Ru

А. М. Логвинов, І. В. Чешко, С. І. Проценко

Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2,
40007 Суми, Україна

Встановлено фазовий склад і вивчено магнеторезистивні властивості свіжосконденсованих і відпалених за температури у 600 К тришарових плівкових систем на основі Co та Ru у діапазоні товщин окремих шарів 5–40 нм. Показано, що плівки Ru з ефективною товщиною менше 15 нм, одержані на підігріту до 500 К склокерамічну підкладку, структурно несутцільні. У випадку наявності шару Co плівки Ru структурно суцільні за товщин d_{Ru} більше 5 нм. Запропоновано оптимальні умови формування синтетичних антиферомагнетних (САФ) шарів на основі Ru та Co для металевих спін-клапанів із стабільними кристалічною структурою та магнеторезистивними властивостями. Найбільш ефективними з точки зору значення величини магнетоопору є тришарові структури Co/Ru/Co/П з товщиною шарів $d_{\text{Co}} = 20$ нм і товщиною прошарку $d_{\text{Ru}} = 5\text{--}20$ нм з подальшим відпалюванням до 600 К.

The features of phase composition and magnetoresistive properties of three-layer film systems based on Co and Ru within the thickness range of 5–40 nm, which condensed at 300 K and annealed at 600 K, are revealed. As shown, the Ru films with an effective thickness of less than 15 nm obtained on glass-ceramic substrates heated at 500 K are not structurally continuous. In the case of a Co buffer layer, the Ru films are structurally continuous over thicknesses exceeding 5 nm. Optimal conditions for the formation of functional synthetic antiferromagnetic (SAF) layers based on Ru and Co for metal spin-valves with unchanged crystalline structure and magnetoresistive properties are proposed. The most effective in terms of magnetoresistive properties are three-layer Co/Ru/Co/S structures with a thickness of Co layers $d_{\text{Co}} = 20$ nm and a thickness of the Ru interlayer $d_{\text{Ru}} = 5\text{--}20$ nm under subsequent annealing to 600 K.

Ключові слова: тонка плівка, фазовий склад, спін-клапанна структура, магнетоопір, коерцитивна сила.

Key words: thin film, phase composition, spin-valve structure, magnetore-

sistance, coercive force.

(Отримано 27 січня 2020 р.; остаточна версія — 9 вересня 2020 р.)

1. ВСТУП

Наноструктури на основі Ru та Co у вигляді тришарових плівкових систем з товщиною окремих шарів від 5 до 20 нм використовуються для формування синтетичних антиферромагнетних функціональних шарів у металевих спін-клапанних структурах при створенні сенсорів магнетного поля [1], елементів спінової пам'яті [2], спінових транзисторів [3] тощо. На відміну від простих антиферромагнетних шарів, наприклад на основі MgO [4], синтетичні антиферромагнетні структури виготовляються у вигляді багатошарових плівкових структур. Для їхньої ефективної роботи має зберігатись індивідуальність окремих шарів у процесі експлуатації спін-клапанного елемента в заданому інтервалі температур і під дією зовнішніх фізичних полів. Це можна реалізувати в багатошарових плівкових системах на основі Ru та Co, сформованих за кімнатної температури, оскільки, згідно з [5], взаємна дифузія атомів на межі поділу шарів Ru та Co не спостерігається. Важливими стають дослідження структурно-фазового стану та фізичних властивостей одношарових плівок як Ru, так і Co. У ряді робіт [6–9] повідомляється, що при товщинах $d < 25$ нм плівки Ru мають дрібнодисперсну квазіаморфну структуру. Фізичні властивості тонких шарів Ru не досліджено, а вивчалися лише у поєднанні з іншими металами, наприклад, Cu або Al [10–11], особливості їхньої кристалічної структури.

Мета даної роботи полягає у вивченні фазового складу, кристалічної структури та магнеторезистивних властивостей функціональних шарів спін-клапанів на основі Co та Ru у діапазоні температур від 300 до 600 К. Це уможливить визначити умови формування плівкових синтетичних антиферромагнетних шарів для металевих спін-клапанів з термостабільними робочими характеристиками. Крім того, дослідження морфології поверхні структур уможливить оцінити якість інтерфейсу між САФ-шарами і робочими шарами спін-клапанних структур.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Одношарові та тришарові плівкові системи на основі Ru та Co з товщиною шарів 5–40 нм були одержані у вакуумній камері (залишковий тиск — 10^{-4} Па) шляхом почергової конденсації металів із двох незалежних джерел електронно-променевою метою. Контроль товщини здійснювався за допомогою методи кварцового резонатора.

Після конденсації товщина плівок додатково уточнювалася інтерферометричною метою. Швидкість конденсації становила 0,2–0,4 нм/с. Після завершення процесу конденсації зразки стабілізувалися протягом 8 годин у вакуумній камері, а термовідпалювалися в інтервалі температур $T_v = 300\text{--}600$ К шляхом нагрівання й охолодження зі швидкістю у 5 К/хв і витримки при T_v протягом 30 хв.

Дослідження кристалічної структури та фазового складу плівок проводилося електронно-мікроскопічною й електронно-дифракційною методами за кімнатної температури за допомогою просвітлювального електронного мікроскопа ПЕМ-125К.

Вивчення поверхні зразків проводилося методом атомно-силової мікроскопії з використанням пристрою Dimention Edge за допомогою зондів TESPA-SS (роздільча здатність — менше 5 нм) у напівконтактному режимі роботи, що значно зменшує вплив сканувального зонда на поверхню зразка.

Розрахунок величини магнетоопору (MO) здійснювали за формулою:

$$MO = [R(B) - R(0)] / R(0) \times 100\%,$$

де $R(B)$, $R(0)$ — опір зразка в магнетному полі та без поля відповідно. Опір вимірювали чотириточковою схемою в поздовжній геометрії ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{B}$).

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як було показано нами раніше [12], структура одношарових тонких плівок Ru залежить від їхньої товщини та температури підкладин-

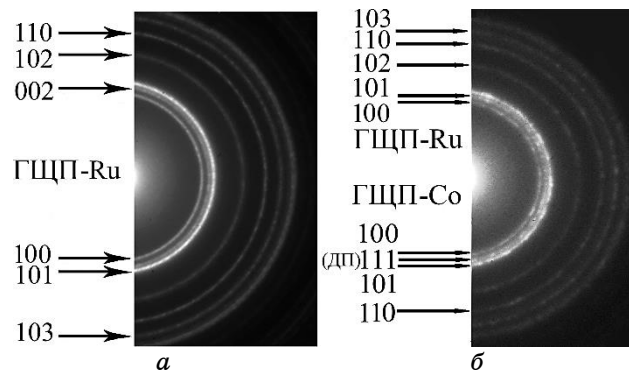


Рис. 1. Електронограми від зразків Ru(40)/П (а) та Co(20)/Ru(5)/Co(20)/П (б) після відпалювання до $T_v = 600$ К. ДП — відбиття від дефекту пакування в ГЦП-Co. У дужках вказано товщину в нм.¹

ки. Одношарові плівки ГЦП-Ru без слідів оксиду були одержані при $d > 20$ нм на підігріту до 500 К підкладинку з наступним термообробленням до $T_b = 600$ К (рис. 1, а). Розраховані значення параметрів ґратниці складають $a = 0,270 \pm 0,001$ нм і $c = 0,430 \pm 0,001$ нм, що близько до табличних значень для масивного Ru ($a_0 = 0,2705$ нм і $c_0 = 0,4281$ нм [13]). При товщинах, менших 20 нм ($T_p = 300$ К), їхня структура є квазіаморфною. Автори роботи [14] стверджують, що квазіаморфність ультратонких шарів Ru зумовлено впливом домішкових атомів Карбону, що виступають центрами аморфізації. У таблиці наведено розшифрування електронोगрами від зразка Co(20)/Ru(5)/Co(20)/П після відпалювання до 600 К.

При збільшенні товщини зразків вплив домішок знижується, і одношарові плівки Ru мають дрібнодисперсну кристалічну структуру, що в процесі термічного відпалювання, внаслідок процесів рекристалізації, набуває лабіринтну форму та збільшує контрастність. Середній розмір зерна після відпалювання складає 16 нм.

На електронogramі від тришарової плівки Ru/Co/Ru/П спостерігаються дві групи ліній, що відповідають фазам ГЦП-Ru та ГЦП-Co з параметрами ґратниць, близькими до табличних значень (рис. 1, б). Розшифрування електронogramи зразка Ru/Co/Ru/П наведено у таблиці. Найменше значення товщини шару Ru, при якому фіксуються лінії від Ru на електронogramі, для одношарових зразків становить 15 нм, а для тришарових — 5 нм. Зменшення товщини шару Ru, за якої він залишається структурно суцільним, у випадку тришарових плівкових систем можна пов'язати зі зміною його структури в процесі формування на шарі Co у порівнянні з процесом форму-

ТАБЛИЦЯ. Фазовий склад плівкової системи Co(20)/Ru(5)/Co(20)/П після відпалювання до $T_b = 600$ К.²

№ п/п	I, в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	Фаза	a , нм	c , нм
1	Ср	0,231	100	ГЦП-Ru	0,2668	0,4286
		0,216	100	ГЦП-Co	0,2494	0,4072
2	Ср	0,206	111	ГЦК-Co	0,3568	—
			101	ГЦП-Ru	0,2664	0,4288
3	ДС	0,194	101	ГЦП-Co	0,2546	0,4157
4	Ср	0,154	102	ГЦП-Ru	0,2698	0,4301
5	Ср	0,134	110	ГЦП-Ru	0,2680	0,4305
		0,125	110	ГЦП-Co	0,2500	0,4082
6	Ср	0,118	103	ГЦП-Ru	0,2661	0,4280

Примітка: $a_0(\text{Ru}) = 0,2686$ нм; $c_0(\text{Ru}) = 0,4272$ нм; $a_0(\text{Co}) = 0,2514$ нм; $c_0(\text{Co}) = 0,4105$ нм; $\bar{a}(\text{Ru}) = 0,270$ нм; $\bar{c}(\text{Ru}) = 0,429$ нм; $\bar{a}(\text{Co}) = 0,251$ нм; $\bar{c}(\text{Co}) = 0,407$ нм. Табличні значення параметрів для Co та Ru взято з роботи [13]. ДС — дуже сильна; С — сильна; Ср — середня.

вання на аморфній вуглецевій плівці. Також необхідно відмітити, що у всіх розглянутих тришарових плівкових системах фазовий стан і кристалічна структура зразків залишалися незмінними при повторних циклах нагрівання й охолодження в інтервалі 300–600 К. Отже, процес температурного оброблення не впливає істотно на фазовий склад.

На рисунку 2 наведено АСМ-зображення топології поверхні, свіжосконденсованої (рис. 2, *а, в*) та відпаленої до температури у 600 К (рис. 2, *б, г*) одношарових плівок Ru товщиною $d = 10$ –40 нм до та після відпалювання. Аналізуючи зображення, можна простежити загальну тенденцію формування рівномірно розподіленої поверхні зразків. Середні значення шерсткості поверхні свіжосконденсованих плівок Ru товщиною у 10 і 40 нм складають $h = 2$ нм і $h = 4$ нм відповідно. Після температурного оброблення поверхня зразків трансформується до контрастніше вираженої із середнім значенням шерсткості $h = 4$ нм (при $d = 10$ нм) і $h = 9$ нм (при $d = 40$ нм).

Виходячи з того, що тришарові плівкові системи Co/Ru/Co/П можуть бути використані як синтетичні антиферомагнетні шари в спин-клапанних структурах, наступним етапом роботи було здійснено дослідження магнеторезистивних властивостей. Для аналізу одержаних результатів додатково були проведені дослідження одношарових плівок Co, товщина яких дорівнює загальній товщині магнетних шарів у системі Co(20)/Co(20)/П, де створювалася штучна межа поділу шляхом зупинки конденсації чи то переходу до тришарової системи Co(20)/Ru(20)/Co(20)/П. Штучний інтерфейс у випадку системи Co(20)/Co(20)/П формується під час зупинки процесу конденсації та виникає внаслідок перерозподілу атомів по по-

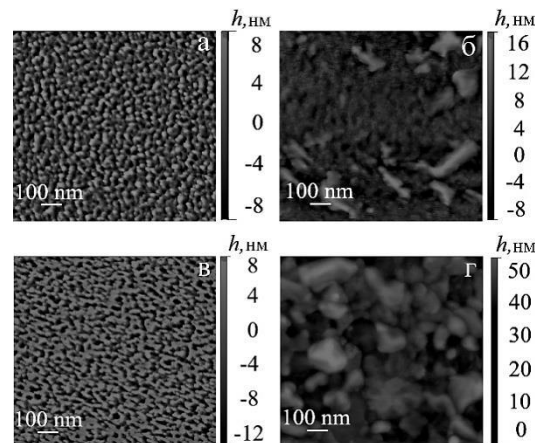


Рис. 2. АСМ-зображення поверхні плівок Ru(10) (*а, б*) та Ru(40) (*в, г*) до (*а, в*) та після відпалювання до 600 К (*б, г*). Площа сканування — 1 мкм^2 .³

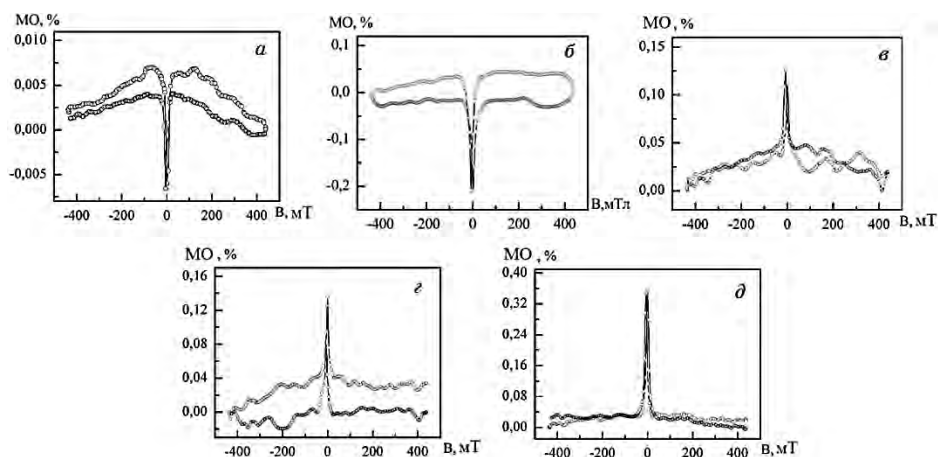


Рис. 3. Магнетоопір зразків Co(40)/П (а), Co(20)/Co(20)/П (б), Co(20)/Ru(5)/Co(20)/П (в), Co(20)/Ru(10)/Co(20)/П (г), Co(20)/Ru(20)/Co(20)/П (д) після відпалювання до $T_{\text{в}} = 600 \text{ К}$.⁴

верхні шару Со із формуванням магнетної доменної структури нижнього шару.

При відновленні процесу конденсації формувався верхній шар Со. Порівняння польових залежностей магнетоопору зразків без і з штучним інтерфейсом (рис. 3, а, б) показало, що в обох випадках магнетоопір має виражений анізотропний характер. Величина магнетоопору складає 0,1–0,2% і є типовою для плівкових зразків чистих феромагнетних металів [15].

Розділення магнетних шарів Со прошарком Ru може приводити до появи між ними непрямої антиферомагнетної взаємодії. При накладанні зовнішнього магнетного поля система переходить до феромагнетної конфігурації, що супроводжується помітною зміною опору зразка. На рис. 3, в, г, д наведено залежності МО тришарової системи Со/Ru/Со з однаковою товщиною шарів Со та товщиною шару Ru у 5, 10 і 20 нм. Аналізуючи польові залежності магнетоопору для тришарових зразків у порівнянні з одношаровими, слід відмітити перехід до ізотропного характеру МО. Цей перехід зумовлений реалізацією в таких системах спін-залежного розсіювання електронів провідності. Також зазначаємо, що збільшення товщини проміжного шару Ru приводить до деякого зростання амплітуди магнеторезистивного ефекту.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено фазовий склад і вивчено магнеторезистивні властивості одно- та тришарових плівкових систем на основі Ru та Со в діпа-

зоні товщин окремих шарів 5–40 нм залежно від умов одержання та температурного оброблення. Показано, що у випадку одношарових плівок Ru найменше значення товщини зразка для одержання структурно-суцільної кристалічної плівки становить 15 нм, у той же час тришарових систем Co/Ru/Co/P — при $d_{Ru} = 5$ нм. На основі одержаних залежностей магнетоопору та результатів дослідження структурно-фазового стану було встановлено:

— доцільним з точки зору зменшення кількості дефектів є формування одношарових плівок і тришарових систем Co/Ru/Co/P на підігрітих до 500 К підкладинках;

— за умови формування плівок при $T_n = 500$ К процес подальшого термовідпалювання до 600 К не вносить істотних змін у структуру досліджуваних зразків;

— оптимальною для формування робочих шарів спін-клапанів є товщина плівок Co і Ru близько 20 нм;

— для забезпечення стабільності робочих характеристик плівок функціональних антиферромагнетних синтетичних шарів на основі Co та Ru необхідно проводити термооброблення їх в інтервалі температур 300–600 К за умови формування при $T_n = 300$ К.

Роботу виконано у рамках НДР № 0117U003925 (2017–2020 рр.).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. P. H. Chan, X. L. Philip, and W. T. Pong, *Vacuum*, **140**: 111 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.09.010>
2. X. Li, C. W. Leung, C.-C. Chiu, K.-W. Lin, M. Chan, Y. Zhou, and Philip W. T. Pong, *Applied Surface Science*, **410**: 479 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.094>
3. C. Y. You, J. Yoon, S.-Y. Park, S. Yuasa, and M.-H. Jung, *Current Applied Physics*, **11**: e92 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.11.128>
4. P. Pirro, A. Hamadeh, M. Lavanant-Jambert, T. Meyer, B. Tao, E. Rosario, Y. Lu, M. Hehn, S. Mangin, and S. P. Watelot, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **432**: 260 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.02.002>
5. X. Zhang, H. Deng, S. Xiao, Z. Zhang, J. Tang, L. Deng, and W. Hu, *Journal of Alloys and Compounds*, **588**: 163 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.024>
6. H. J. Jung, J. H. Han, E. A. Jung, B. K. Park, J.-H. Hwang, S. U. Son, C. G. Kim, and T. Chung, *Chemistry of Materials*, **26**: 7083 (2014); <https://doi.org/10.1021/cm5035485>
7. S. Yeo, S. Choi, J. Park, S.-H. Kim, T. Cheon, B. Lim, and S. Kim, *Thin Solid Films*, **546**: 2 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.074>
8. Y. W. Song, V. Yu. Vasilyev, and K. P. Mogilnikov, *Current Applied Physics*, **9**: e148 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.12.046>
9. T. Nagano, K. Inokuchi, K. Tamahashi, N. Ishikawa, Y. Sasajima, and J. Onuki, *Thin Solid Films*, **520**: 374 (2011);

- <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.07.046>
10. Y. Nakamura and U. Mizutani, *Materials Science and Engineering A*, **181**: 790 (1994).
 11. S. C. Chen, S. U. Jen, R. Z. Chen, C. F. Lu, C. M. Wang, P. C. Kuo, *J. Magn. Magnet. Mat.*, **459**: 106 (2018).
 12. A. M. Lohvynov, I. V. Cheshko, M. V. Kostenko, and S. I. Protsenko, *Proceedings of the 6th International Conference 'Nanomaterials: Application & Properties—NAP-2016' (14–19 September 2016, Lviv, Ukraine)*, vol. 5, Pt. 1, p. 129; DOI: [10.1109/NAP.2016.7757255](https://doi.org/10.1109/NAP.2016.7757255)
 13. Г. В. Самсонов, *Физико-химические свойства элементов: Справочник* (Киев: Наукова думка: 1965).
 14. V. K. Portnoi, A. V. Leonov, A. N. Streletskii, and A. I. Logacheva, *The Physics of Metals and Metallography*, **115**, No. 3: 277 (2014); <https://doi.org/10.1134/S0031918X14030089>
 15. S. Zsuzsa, L. Péter, L. F. Kiss, and L. Bakonyi, *J. Magn. Magnet. Mat.*, **421**: 194 (2017).

Sumy State University,
2, Rimsky-Korsakov Str.,
UA-40007 Sumy, Ukraine

¹ **Fig. 1.** Diffraction of Ru(40)/S (*a*) and Co(20)/Ru(5)/Co(20)/S (*b*) after annealing up to $T_a = 600$ K. DP—reflection from packing defect (stacking fault) in h.c.p. Co. The thickness in nm is shown in brackets.

² **TABLE.** Phase composition of the Co(20)/Ru(5)/Co(20)/S film system after annealing to $T_a = 600$ K.

³ **Fig. 2.** AFM image of surface of the Ru(10) (*a*, *b*) and Ru(40) (*c*, *d*) samples before (*a*, *c*) and after annealing up to 600 K (*b*, *d*). Scan area is 1 mkm².

⁴ **Fig. 3.** Magnetoresistance of Co(40)/S (*a*), Co(20)/Co(20)/S (*b*), Co(20)/Ru(5)/Co(20)/S (*c*), Co(20)/Ru(10)/Co(20)/S (*d*), Co(20)/Ru(20)/Co(20)/S (*e*) after annealing up to $T_a = 600$ K.

PACS numbers: 75.50.Gg, 75.70.Ak, 75.75.Jn, 76.50.+g, 81.07.Wx, 81.15.Gh, 87.75.-d

Ferrimagnetic Resonance of High- T_c Organic-Based Magnet $V[TCNE]_x$ ($x \approx 2$) Films

Y. N. Bataiev¹, N. P. Raju², K. I. Pokhodnya³, M. M. Bataiev¹,
A. J. Epstein², and O. A. Korniienko¹

¹*I. M. Frantsevykh Institute for Problems in Materials Science,
N.A.S. of Ukraine,
3, Krzhizhanovs'kyy Str.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

²*Department of Physics,
The Ohio State University,
174 West 18th Avenue,
43210-1106 Columbus, Ohio, U.S.A.*

³*Materials and Nanotechnology Department,
North Dakota State University,
PO Box 6050,
1340 Administration Ave.,
58108-6050 Fargo, North Dakota, U.S.A.*

Designing spintronics materials with high T_c is a big challenge in the modern nanomaterials' research. $V[TCNE]_x$ is considered to be an excellent candidate for spintronics applications with some advanced properties. Ferrimagnetic resonance (FMR) of three high- T_c organic-based magnetic $V[TCNE]_x$ films is reported. These samples prepared by chemical vapour deposition (CVD) method under different preparatory conditions have different transition temperatures: > 300 K (sample A), 280 K (sample B), and 220 K (sample C). Their different magnetic parameters such as effective magnetization, full width at half maximum, *etc.* have being studied in the temperature range 10–300 K. Sample A shows long-range ordered magnetic behaviour, while samples B and C exhibit spin-glass-like behaviour.

Проектування матеріалів для спінтроніки з високим T_c є великою проблемою в сучасних дослідженнях наноматеріалів. $V[TCNE]_x$ вважається чудовим кандидатом для застосувань у спінтроніці з деякими розширеними властивостями. Повідомляється про феримагнетний резонанс (FMR) трьох високотемпературних магнетних плівок $V[TCNE]_x$ на органічній основі. Ці зразки, приготовані методом хемічного осадження пари (CVD), в різних підготовчих умовах мають різні температури переходу:

> 300 K (зразок А), 280 K (зразок В) і 220 K (зразок С). Їхні різні магнетні параметри, такі як ефективна намагнетованість, повна ширина в половині максимуму тощо, вивчалися в діапазоні температур 10–300 K. Зразок А демонструє магнетну поведінку дальнього діапазону, тоді як зразки В і С демонструють схожість на поведінку спін-скла.

Key words: ferrimagnetics, spintronics, EPR spectroscopy, magnetization dynamics, surface magnetic properties.

Ключові слова: феримагнетики, спінтроніка, ЕПР-спектроскопія, динаміка намагнетованості, поверхневі магнетні властивості.

(Received 17 January, 2020)

I. INTRODUCTION

V[TCNE]_x (TCNE = tetracyanoethylene) films (room temperature organic-based magnet) attracts a lot of attention from scientists nowadays. It is being reported spin-valve working at room temperature using V[TCNE]_x as the spin injector/detector [1]. These films exhibit a large positive magnetoresistance (MR) with the maximum at the ferrimagnetic ordering temperature [2]. The spin polarization of mobile charges in V[TCNE]_x makes it potentially good for spintronics usage at different temperatures. Among the large number of organic-based magnets, V[TCNE]_x is especially unique, because it has the highest magnetic-ordering temperature: $T_c \cong 400$ K [3]. Another advantage of V[TCNE]_x films is the possibility to tune their T_c by changing preparatory conditions; for example, by oxidation of vanadium or by thermal treatment [4]. In our work, we consider three different films: sample A with $T_c > 300$ K, sample B with $T_g = 280$ K, and sample C with $T_g = 220$ K. V[TCNE]_x molecule consists of V²⁺ with spin $S = 3/2$ and two [TCNE]^{•−} with spin $S = 1/2$ (one unpaired electron in the π^* orbital). Because of antiparallel alignment of V²⁺ ions and [TCNE]^{•−} radicals, we can observe saturation moment of approximately $1\mu_B$ per each V[TCNE]₂ [5].

We use FMR as a very powerful technique to study magnetization dynamics and surface magnetic properties of V[TCNE]_x films [6]. Due to this study, we have a view of the magnetic structure of the film samples on the microscopic level with very high resolution and sensitivity. In this work, we do emphasis on the correlation between the magnetic-ordering temperature and the magnetic properties of studied films together with the structures of the three samples, which were thoroughly examined. The obtained results are important for further magnetotransport analysis and for use of studied films in spintronics devices.

FMR studies of thin CVD films of V[TCNE]_x have already been reported by Plachy *et al.* Those films have several advantages: FMR exhibits very narrow linewidths near T_c ; the temperature dependence of the

FMR as a function of the orientation of film provides an accurate measure of the anisotropy field; measurements of the FMR intensities and line widths give estimates of the porosity of the films; the occurrence of spin waves provides an estimate of the exchange stiffness constant [7].

II. EXPERIMENTAL

$V[TCNE]_x$ films were of different thickness: 4 microns for sample A, 2 microns for sample B, and 6 microns for sample C. They were deposited on the glass substrates at room temperature by means of the CVD method. The process of preparation of the samples was performed in the glove box and described in details in Ref. [4]. After that, samples were sealed in special ESR-grade quartz tubes. The FMR experimental measurements were made by using commercial Bruker Instruments ESP 300 (X-band) EPR spectrometer equipped by TE_{102} resonant cavity. For temperature measurements in the range of 10–300 K, the Oxford 900 continuous flow helium cryostat had being used.

III. RESULTS AND DISCUSSION

In Figure 1, the temperature dependence of absorption intensity, which is proportional to magnetization, is shown for three samples. The onset temperature of spontaneous magnetization in each case is directly related to the ferromagnetic ordering temperature of each sample. We recorded FMR spectra at different angles between the plane of film and applied magnetic field, θ : 0° , 30° , 60° , and 90° . Such spectra are shown in Fig. 2, *a*, *b*, *c* for samples A, B, and C, respectively. As the angle θ increases, the resonant field is also increases as we expect for thin films because of the demagnetization effect.

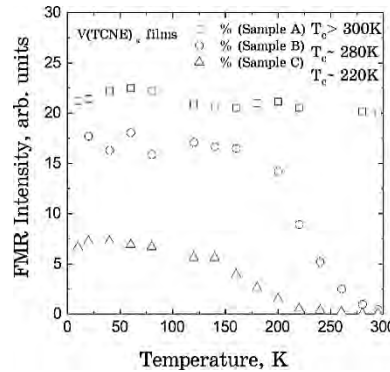


Fig. 1. Magnetization as a function of temperature for samples A, B, and C obtained by double integrating the FMR derivative absorption curves.

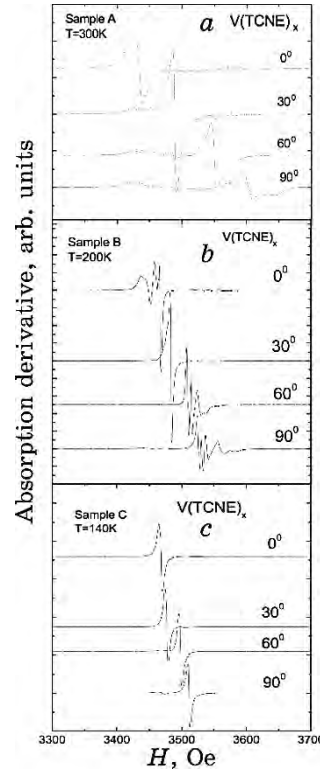


Fig. 2. *a, b, c*. FMR spectra for samples A, B, and C, respectively, at different angles between the plane of film and applied field.

For the given radio frequency, we can write such formulas for the film sample for the parallel and perpendicular resonance fields:

$$H_{\parallel}^{\text{res}} = (\omega/\gamma) - 2\pi M_{\text{eff}}, \quad (1)$$

$$H_{\perp}^{\text{res}} = (\omega/\gamma) + 4\pi M_{\text{eff}}. \quad (2)$$

From formulas (1) and (2), we can get value of effective magnetization:

$$M_{\text{eff}} = (H_{\perp}^{\text{res}} - H_{\parallel}^{\text{res}})/(6\pi). \quad (3)$$

The angular dependence of ferromagnetic resonance field is shown in Fig. 3, *a, b, c* for sample A, B, and C, respectively. The data are similar to the results reported by Plachy *et al.* [7]. These data were fit using the resonance frequency condition for samples with small anisotropy given by [8]

$$(\omega/\gamma)^2 = (H_r + 4\pi M_{\text{eff}} \cos 2\theta)(H_r - 4\pi M_{\text{eff}} \sin^2 \theta), \quad (4)$$

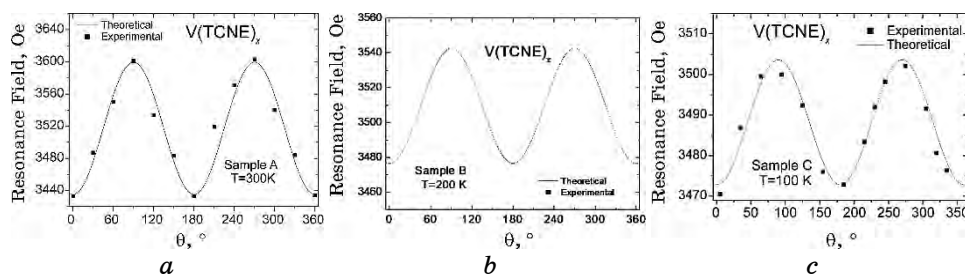


Fig. 3. *a, b, c.* The theoretical and experimental FMR field H_r against angle θ between plane of film and applied field.

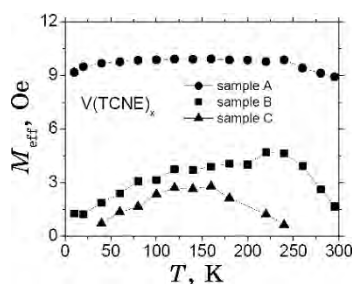


Fig. 4. Temperature dependence of effective magnetization, M_{eff} . M_{eff} is determined from the resonance fields in the parallel and perpendicular configurations.

where ω is the radio frequency, γ is the gyromagnetic ratio (2.80 GHz/kOe), H_r —FMR field, θ —angle between the plane of film and applied magnetic field, and M_{eff} —the effective magnetization of the sample. It is assumed, of course, that the directions of magnetization are coincident with the applied field $\mathbf{H}$.

A look at the FMR spectra of sample B (Fig. 2, *b*) reveals that the sample has several domains (inhomogeneous regions) with different magnetization. Same we can say about sample A (Fig. 2, *a*) as many small resonance spectra are superimposing main broad peak. It also has to be mentioned that complexity of the spectra is very sensitive to the angle θ . Similar spectra got Plachy *et al.* in Ref. [7].

In Figure 4, M_{eff} is shown for all three samples as a function of temperature, found from the resonance fields in the parallel and perpendicular configurations. For sample A, we got an almost constant M_{eff} in the whole temperature range 10–300 K. For sample B and C, M_{eff} increases with decrease in temperature, then reaches maxima (at ≈ 230 K and ≈ 130 K, respectively), and then decreases when temperature down to 10 K. Such temperature variations of M_{eff} demonstrate that the sample A has long-range magnetic-order behaviour, and both samples

B and C have spin-glass-like ordering behaviour. The difference in behaviour of samples B and C compared to sample A together with reduced transition temperatures related to the fact of having more structural disorder.

Figure 5 displays temperature variations of line widths (full width at half maximum) for angle 45° for all samples. At angle 45° , the complexity of the spectra is minimal. The line shape is almost Lorentzian in the entire temperature range for all three samples indicating that electron exchange in the samples is three-dimensional, and that the relaxation processes are mainly responsible for the width of the lines.

Line widths of samples A and B increase monotonically as the temperature goes down. Samples A and B have rather small line width at room temperature, sample C has rather large FWHM at room temperature compare with two other samples. At lowest measured temperature (10 K), the line width of all three samples is almost same. The temperature dependence of FWHM for sample C is very similar to previously reported powder sample $V[TCNE]_x$, which had $T_c = 160$ K [9].

Becker made a special model and calculated EPR-line width for spin-glasses with anisotropy. According to him, in case of no remnant magnetization in the system, the line width is given by the formula [9, 10]:

$$\Delta H = \frac{ABT}{B^2 + T^2}, \quad (5)$$

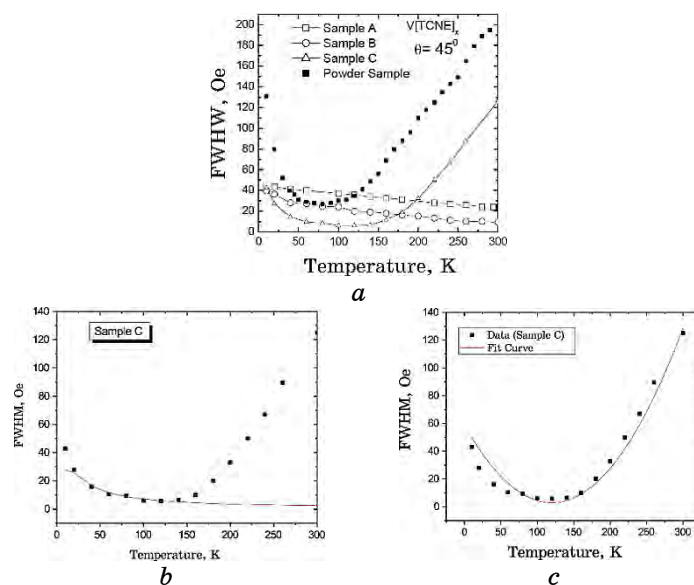


Fig. 5. FMR linewidth (full width at half maximum—FWHM) as a function of temperature.

where $A = g\mu_B K / (h\omega\chi)$ and $B = M_2 / (Kk_B\omega)$, K is the anisotropy constant, M_2 is constant related to spin relaxation; g —Landé factor, h is Planck's constant; μ_B —Bohr magneton; χ —static transverse susceptibility; ω is the frequency of microwaves.

By doing fit analysis of the data in Fig. 5 (fit curve is shown in Fig. 5, *a*) by above formulae, in our case, we have values for parameters A and B of 46 Oe and 6.8 K, respectively. For the previously reported sample, they were 309 Oe and 5.5 K, respectively. One conclusion we can make is that the anisotropy in the film is much smaller than in the powder sample.

We can also do fit analysis of our data for resonance field (Fig. 6) by using formulae for the resonance field for the region of temperatures below T_c [9]:

$$H_{\text{res}} = H_0 + \frac{AT^2}{B^2 + T^2}, \quad (6)$$

where $H_0 = h\omega / (g\mu_B)$, A and B are same as in formulae (5). Parameters A and B found from fit analysis of the resonant field are not same as found from data for the line width at low temperatures. For parameters A and B , we have values 34 Oe and 83.1 K, respectively (fit curve is shown in Fig. 6, *a*). This non-standard behaviour of physical parameters at low temperatures makes research of the samples at the low and very low temperatures interesting for further studies.

According to Long, for temperatures $T \cong T_c$, we have a critical regime given by the formulae [9]:

$$\Delta H = a_0 + b' \left| \frac{T}{T_{\min}} - 1 \right|^n, \quad (7)$$

where a_0 is the residual line width, and $T_{\min}$ is the temperature of the

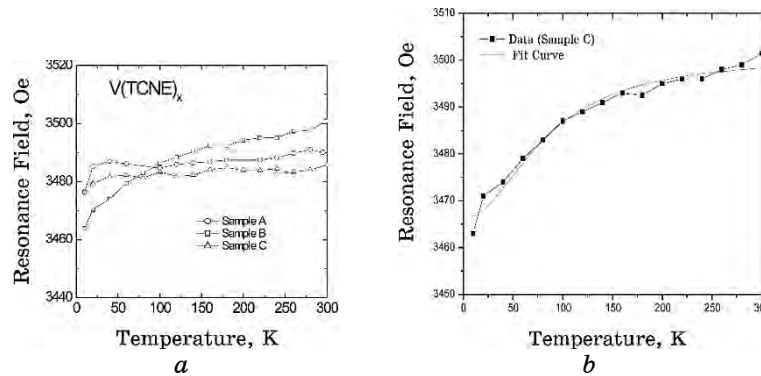


Fig. 6. Temperature variation of FMR field.

minimum line width. The exponent n shows the disorder of the system. In our study, it has the value of 2.1 (fit curve is shown in Fig. 5, b), which is close to 2.0 reported before.

For $T \gg T_c$, we have thermal broadening regime [9]:

$$\Delta H = (a_0 - b\theta) + bT, \quad (8)$$

where a_0 is the residual linewidth, θ —the Curie–Weiss temperature, b is thermal broadening constant. Regime of thermal broadening can be observed only for sample C. For samples A and B, we do not observe regime of thermal broadening because temperature range is short.

IV. CONCLUSIONS

It was shown the consistence of the Becker model with respect to the $V[TCNE]_x$ films at different temperature regimes. The angular-dependence of the EPR data is in the perfect agreement with the theory. Based on the spectra, we know a lot about the structures of the films and many parameters as functions of temperature. Discrepancies in fitting parameters at low temperatures are pushing forward to the further research at very low temperatures. Obtained data are coincided with the data of Plachy *et al.* very well especially for resonant field.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported in part by DOE, ARO, and DARPA.

REFERENCES

1. Bin Li, Chi-Yueh Kao, Yu Lu, Jung-Woo Yoo, V. N. Prigodin, and A. J. Epstein, *Appl. Phys. Lett.*, **99**: 153503 (2011).
2. N. P. Raju, T. Savrin, V. N. Prigodin, K. I. Pokhodnya, J. S. Miller, and A. J. Epstein, *J. Appl. Phys.*, **93**: 6799 (2003).
3. G. Du, J. Joo, A. J. Epstein, and J. S. Miller, *J. Appl. Phys.*, **73**: 5648 (1993).
4. K. I. Pokhodnya, A. J. Epstein, and J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **12**: 410 (2000).
5. K. I. Pokhodnya, D. Pejakovic, A. J. Epstein, and J. S. Miller, *Phys. Rev. B*, **63**: 174408 (2001).
6. M. Farle, *Rep. Prog. Phys.*, **61**: 755 (1998).
7. R. Plachy, K. I. Pokhodnya, P. C. Taylor, J. Shi, J. S. Miller, and A. J. Epstein, *Phys. Rev. B*, **70**: 064411 (2004).
8. B. Schulz and K. Baberschke, *Phys. Rev. B*, **50**: 13467 (1994).
9. S. M. Long, P. Zhou, J. S. Miller, and A. J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **272**: 207 (1995).
10. K. W. Becker, *Phys. Rev. B*, **26**: 2394 (1982); K. W. Becker, *Phys. Rev. B*, **26**: 2409 (1982).

PACS numbers: 61.80.Ba, 78.20.Ci, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 81.16.-c, 82.35.Np, 85.60.Bt

Synthesis of (Polymer–SnO₂) Nanocomposites: Structural and Optical Properties for Flexible Optoelectronics Applications

Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad

*University of Babylon,
College of Education for Pure Sciences,
Department of Physics,
Babylon, Iraq*

In this paper, fabrication of polyvinyl alcohol (PVA)/tin dioxide nanoparticles (SnO₂ NPs) nanocomposites for UV-shielding is investigated. The structural and optical properties of (PVA–SnO₂) nanocomposites are studied. The results of optical properties for (PVA–SnO₂) nanocomposites show that the absorbance (A), absorption coefficient (α), extinction coefficient (K), refractive index (n), real (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) parts of dielectric constant, and optical conductivity (σ_{op}) of PVA increase, while transmittance (T) and energy band gap (E_g) decrease with an increase in SnO₂ nanoparticles' concentration. The results show that (PVA–SnO₂) nanocomposites can be used for flexible electronics applications.

У цій роботі досліджено виготовлення нанокомпозитів з наночастинок діоксиду Стануму (SnO₂) та полівінілового спирту (PVA) для УФ-захисту. Вивчено структурно-оптичні властивості нанокомпозитів PVA–SnO₂. Результати щодо оптичних властивостей нанокомпозитів PVA–SnO₂ показують, що спектральна поглинальна здатність (A), коефіцієнт поглинання (α), коефіцієнт екстинкції (K), показник заломлення (n), реальна (ϵ_1) й уявна (ϵ_2) частини діелектричної константи та оптична провідність (σ_{op}) PVA збільшуються, тоді як коефіцієнт пропускання (T) та ширина енергетичної щілини (E_g) зменшуються із збільшенням концентрації наночастинок SnO₂. Результати показують, що PVA–SnO₂-нанокомпозити можна використовувати для застосувань у гнучкій електроніці.

Key words: optical properties, tin dioxide, PVA, UV-shielding, nanocomposites.

Ключові слова: оптичні властивості, діоксид Стануму, полівініловий спирт, УФ-екранування, нанокомпозити.

(Received 8 March, 2020; in final version, 1 April, 2020)

1. INTRODUCTION

Protection against ultraviolet radiation is an important issue in modern technological era. The oxidation caused by the action of UV rays can form basis for acute mutilation to both living organisms and materials, *e.g.*, action of photonic energy may produce undesired breakage of chemical structures in non-UV protecting materials, which can be detrimental to living organism. Additionally, skin photoaging might take place under intense ultraviolet light. UV-rays can also cause degradation of the organic molecules including polymers, bleaches, tinctures and semiconductor photocatalysis. UVC range (100–290 nm) light rays having energy of about 4.43–12.4 eV can cause more serious harm than that of UVB (290–320 nm) and UVA (320–400 nm) light rays possessing energies of about 3.94–4.43 eV and 3.10–3.94 eV, respectively. Therefore, it is intensely desired to develop a material, which can block various ranges of ultraviolet rays particularly in the UVC range to minimize the possibility of damage. Such materials can be tailored by reinforcing inorganic fillers into a transparent polymer matrix, so that band gap in the desired region can be achieved which can further help in UV blocking. In order to make practical use of such materials, it is appropriate to use them in the form of either solutions or polymeric films of fine powder. The use of reinforced polymer matrix is advantageous over host material because such composites can be employed as UV protecting shields. The inorganic nanoparticles having capability of cutting the UV absorption can be incorporated in polymer leading to the enhancement in their properties so that their utility in day-to-day life is dramatically enhanced [1].

The production of novel polymeric nanocomposites have been widely studied by the current applications on nanosize inorganic fillers in the food packaging field, barrier applications, sensors, antimicrobial, conductive, coatings, antiballistic products and other materials. The characteristics and properties of the nanocomposites are influenced by the type of filler used as well as by the polymeric matrix. The applications encompass several areas such as electronic, medicine, military, aerospace, marine, and vehicles [2]. Polymer-matrix composites (denoted as PMCs) have consistently been of interest for decades, because they possess markedly improved mechanical properties (tensile modulus and strength), thermal stability, chemical resistance, flame retardation and barrier resistance as compared with pure polymers. It is well known that the interfacial effect between nanoparticles and the polymer matrix greatly affect the properties of nanocomposites. It is generally believed that the dispersion of fillers in the polymer matrix is an important issue for improving the properties of nanocomposites [3].

The optical properties of doped polymers have been attracted considerable attention because of the range of technological applications

that include solar cells, coatings, light emitting diodes, sensors and electrochemical cells. The attention of researchers has drawn to study effect of doping on the optical properties of solid polymer electrolytes be tailored to a specific requirement by the addition of suitable dopant substances.

Measurements and determination the optical absorption and especially the absorption edge present a useful method for the investigation of optically induced transition and for getting information about the band structure [4]. Polyvinyl alcohol (PVA) is a polymer with carbon chain backbone attached with hydroxyl groups. These OH groups can be a source of hydrogen bonding and hence assist in the formation of polymer blends. PVA is non-toxic, water-soluble synthetic polymer, which is widely used in the polymer blends due to its good physical and chemical properties, excellent film forming characteristics, emulsifying capability, non-carcinogenic, biodegradable and biocompatible qualities. These unique characteristics enable it for its applicability in pharmaceutical fields, drug-coating agents, material for surgical structures and cosmetic industries [5].

The new production of composites contain carbides [6–12], metal and oxides [13–25], ionic materials, and biomaterials [26–28]. The nanocomposites have different modern applications such as piezoelectric and pressure sensors [29], antibacterial, *etc.* [30]. Tin oxide is widely used and studied *n*-type semiconductor with wide band gap and crystalline structure. Studies have been carried out on tin oxide based gas sensors, dye sensitized solar cells optical devices, optoelectronic devices and hybrid microelectronic devices. The compound has lately also been identified as possible electrode material for lithium cells and photo catalysis. With properties such as transparency in semi-conductivity, it is an oxide of great interest from the technological point of view for white pigment for conducting coatings. Tin oxide nanoparticles are synthesized through different chemical roots such as co-precipitation, hydrothermal, sol-gel, sonochemical polymer, precursor method among others [31]. Tin dioxide is an *n*-type semiconductor oxide with a wide energy gap.

Tin dioxide (SnO₂) has attracted much attention for its various applications, such as catalyst, catalytic support, biomedical, pharmaceutical, gas sensor, rechargeable Li battery and optical electronic device. However, the catalytic activity of gold supported on tin dioxide is gearing up attention in recent years. It is observed that these nanocomposites showed excellent catalytic property of CO oxidation at low temperatures [32].

2. MATERIALS AND METHODS

The (polyvinyl alcohol and tin dioxide) nanocomposites were fabricated

by using casting technique. The PVA/SnO₂ nanocomposites were prepared with different concentrations of PVA and SnO₂ nanoparticles where dissolve 1 gm of PVA in 20 ml of distilled water by using magnetic stirrer to mix the polymers for 1 hour to obtain more homogeneous solution. The SnO₂ nanoparticles were added to the PVA solution with concentrations of 2, 4 and 6 wt.%. The optical properties of PVA/SnO₂ nanocomposites are measured by using the double beam spectrophotometer (Shimadzu, UV-1800°A) in wavelength 200–800 nm.

The absorption coefficient (α) of nanocomposites is given by the equation [33]:

$$\alpha = 2.303A/t, \quad (1)$$

where A is the absorbance of sample, and t —the sample thickness in cm. The non-direct transition model for amorphous semiconductors was determined by following equation [34, 35]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^r, \quad (2)$$

where B is a constant, $h\nu$ is the photon energy; E_g is the optical energy band gap; $r = 2$ or 3 for allowed and forbidden indirect transitions.

The extinction coefficient (k) of PVA/SnO₂ nanocomposites is given by using the following equation [36, 37]:

$$K = \alpha\lambda/(4\pi). \quad (3)$$

The refractive index (n) of PVA/SnO₂ nanocomposites can be calculated by using the following equation [38, 39]:

$$n = (1 + R^{1/2}) / (1 - R^{1/2}). \quad (4)$$

The real and imaginary parts of dielectric constant (ϵ_1 and ϵ_2) were calculated by using equations [40, 41]:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (5)$$

$$\epsilon_2 = 2nk. \quad (6)$$

The optical conductivity was calculated by using the equation [42]:

$$\sigma = \alpha nc/(4\pi). \quad (7)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

The optical absorbance of pure PVA and SnO₂–PVA nanocomposites is

presented in Fig. 1. The pure PVA film is highly transparent in nature because its spectrum does not display any peak in the visible region but it displays a peak in ultraviolet region of electromagnetic spectrum, so it can be used as a polarizer [43], flexible electronic applications and UV-shielding.

By increasing the loadings of SnO₂ nanoparticles, the transparency of PVA was further decreased as shown in Fig. 2. The pure PVA spec-

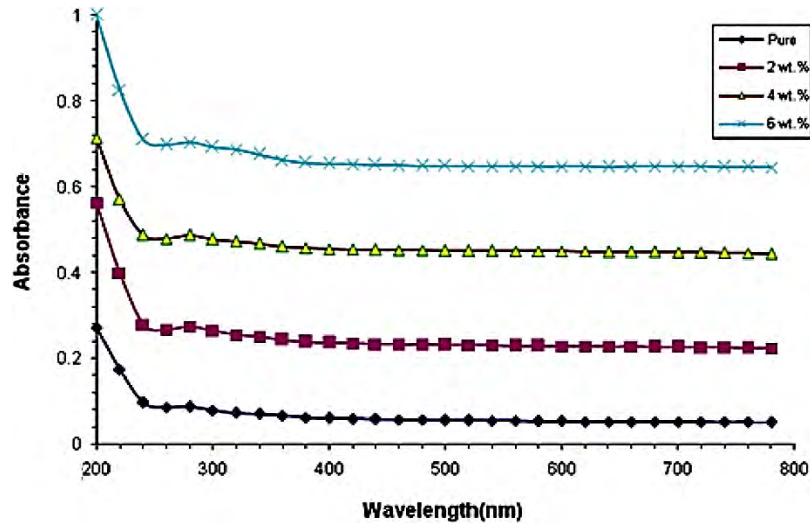


Fig. 1. Optical absorbance of pure PVA and SnO₂-PVA nanocomposites.

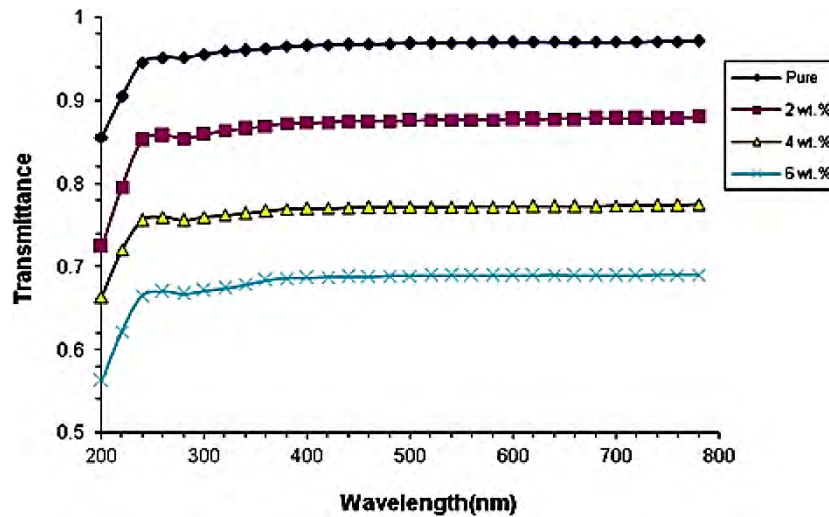


Fig. 2. Transmittance spectra of pure PVA and SnO₂-PVA nanocomposites.

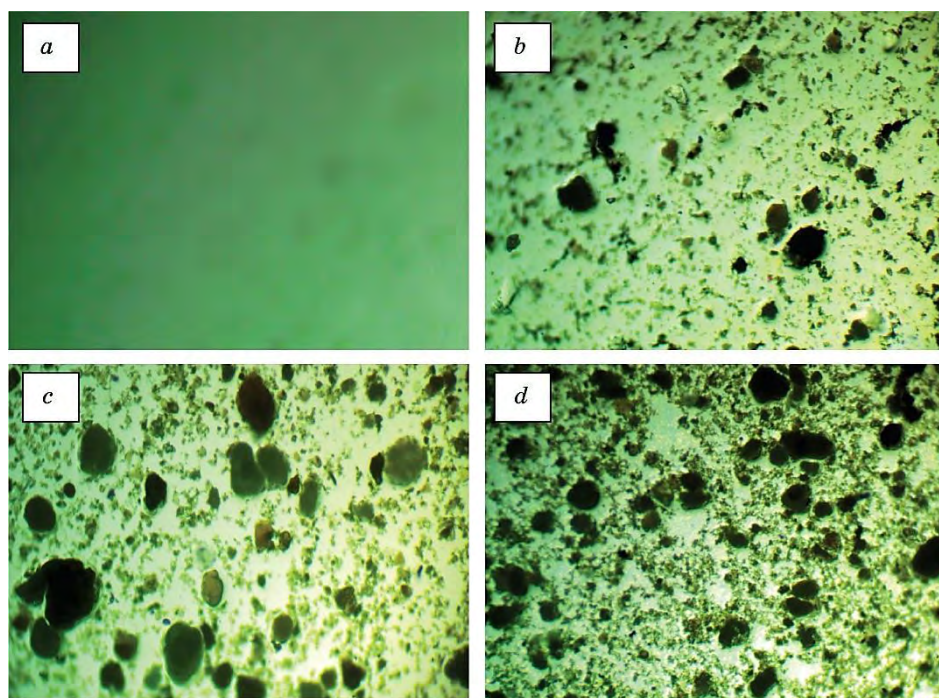


Fig. 3. Microscopy images ($\times 10$) for (PVA-SnO₂) nanocomposites: (a) for PVA; (b) for 2 wt.% SnO₂; (c) for 4 wt.% SnO₂; (d) for 6 wt.% SnO₂.

trum shows an absorbance peak at 200 nm due to (CH=CH)₄-CO-structure. It also displays two other absorbance peaks at 280 and 330 nm due to $\pi-\pi^*$ and $\nu-\pi^*$ transitions, respectively [43]. The absorbance of (SnO₂-PVA) nanocomposites is increased as well as the transmittance with an increase in SnO₂ nanoparticles' concentration. This is due to increase the number of free electrons, which absorb the incident light [44], as shown in Fig. 3.

The variation of absorption coefficient of SnO₂-PVA nanocomposites with the photon energy for different concentrations of tin dioxide nanoparticles is shown in Fig. 4. The absorption coefficient of SnO₂-PVA nanocomposites is increased with the increase in SnO₂ nanoparticles' concentration that is attributed to increase the number of carries charges in nanocomposites. The absorption coefficient values are less than 10^4 cm^{-1} ; this means that the SnO₂-PVA nanocomposites have indirect energy gap, which is shown in Figs. 5, 6 for allowed indirect and forbidden indirect transition of nanocomposites, respectively. The energy band gap of PVA is decreased with the increase in tin dioxide nanoparticles' concentration; this is due to increase of the localized level in energy band gap [45].

The refractive index and extinction coefficient of SnO₂-PVA nanocomposites are shown in Figs. 7, 8.

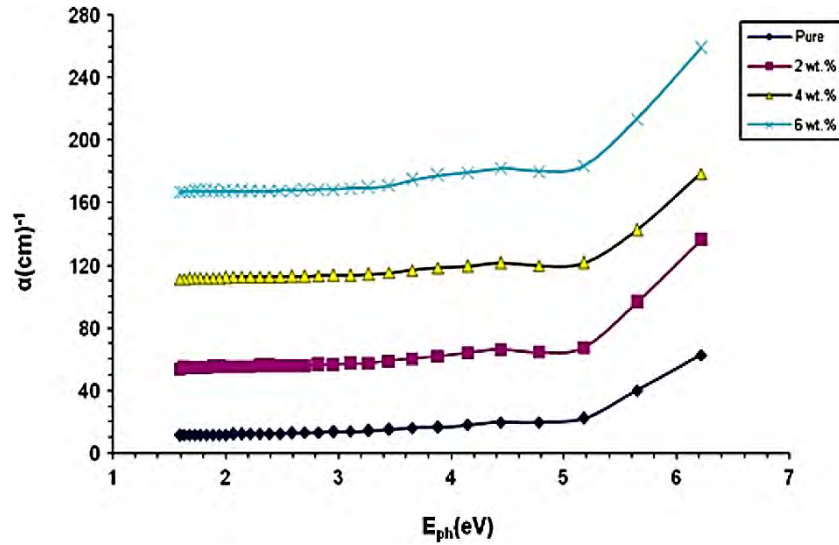


Fig. 4. Variation of absorption coefficient of SnO₂-PVA nanocomposites with the photon energy for different concentrations of tin dioxide nanoparticles.

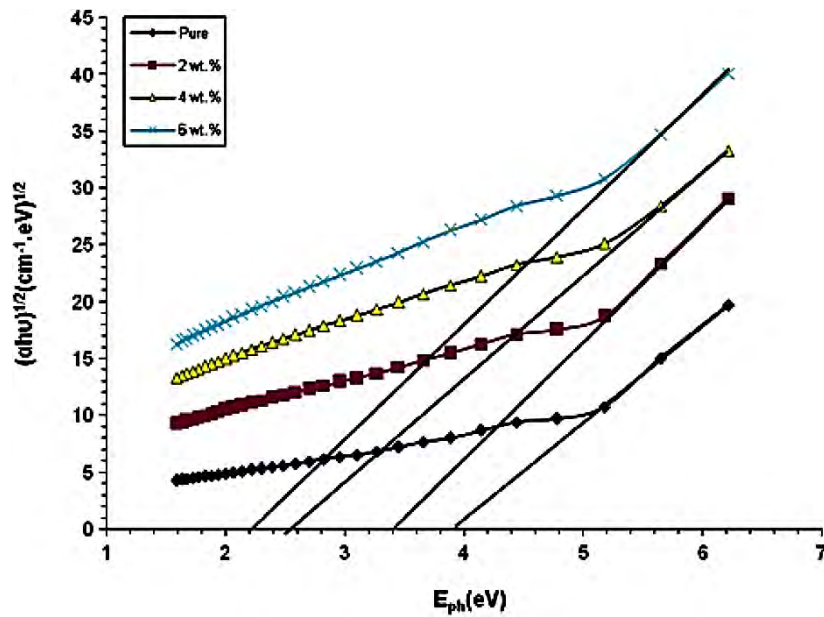


Fig. 5. Energy band gap for allowed indirect transition of nanocomposites.

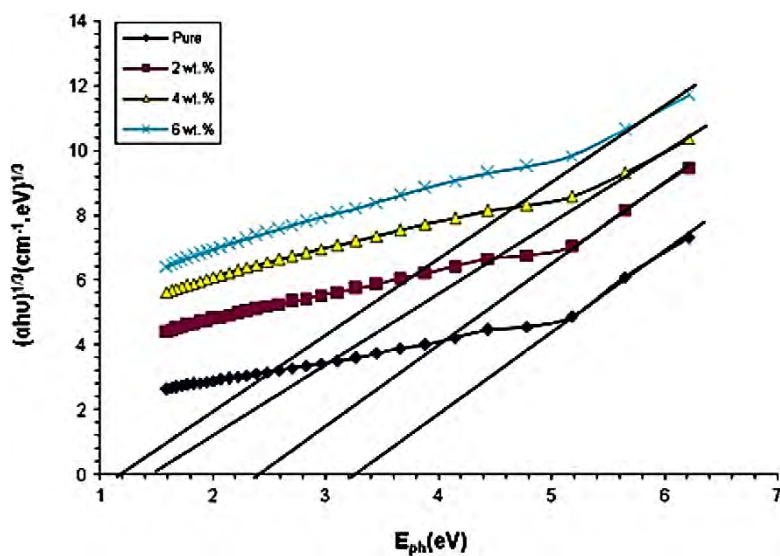


Fig. 6. Energy band gap for forbidden indirect transition of nanocomposites.

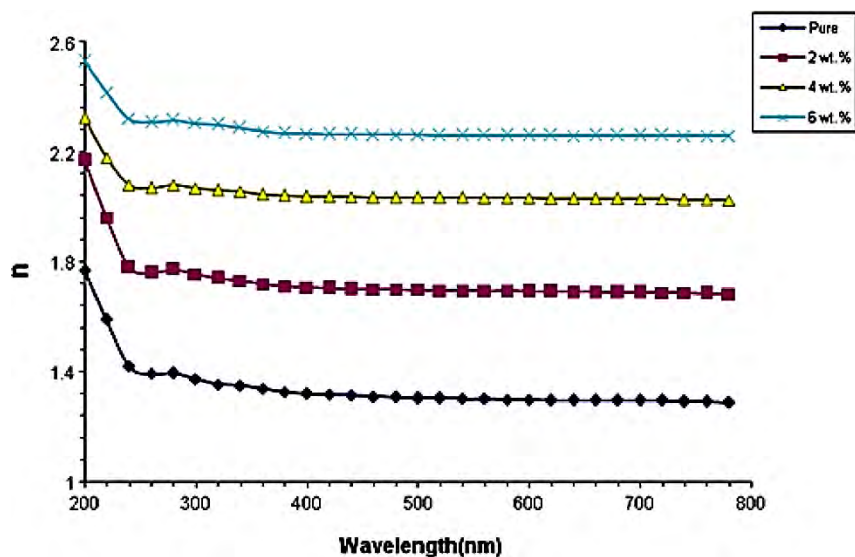


Fig. 7. Refractive index of SnO₂-PVA nanocomposites.

The figures show that the refractive index and extinction coefficient increase with the concentration of SnO₂ nanoparticles, which are related to the increase in the density of nanocomposite that lead to the scattering and the number of charge carriers as a result of the increase

in the reflectance and absorption coefficient [46].

The real and imaginary parts of the dielectric constant of the SnO₂-PVA nanocomposites shown in Figs. 9 and 10.

The dielectric constant of compound (ϵ) is divided into two parts: real (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) ones. The real parts of dielectric constant is

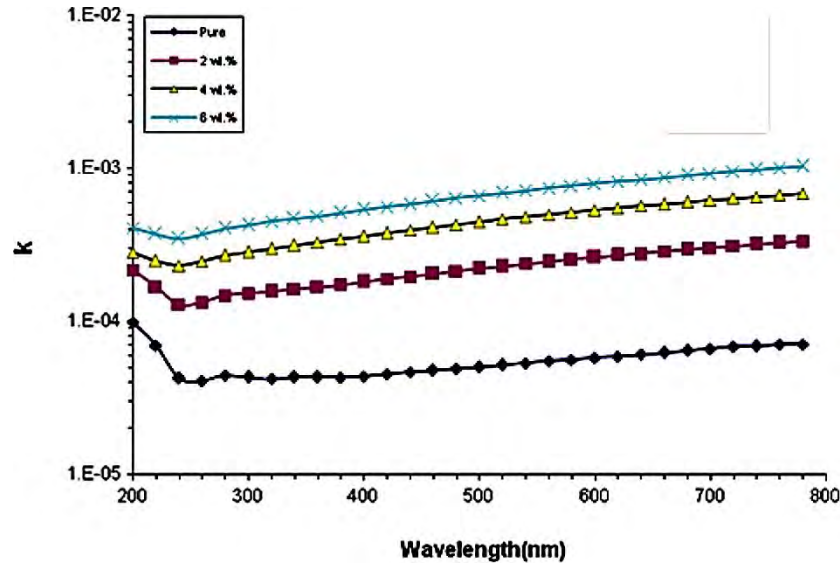


Fig. 8. Extinction coefficient of SnO₂-PVA nanocomposites.

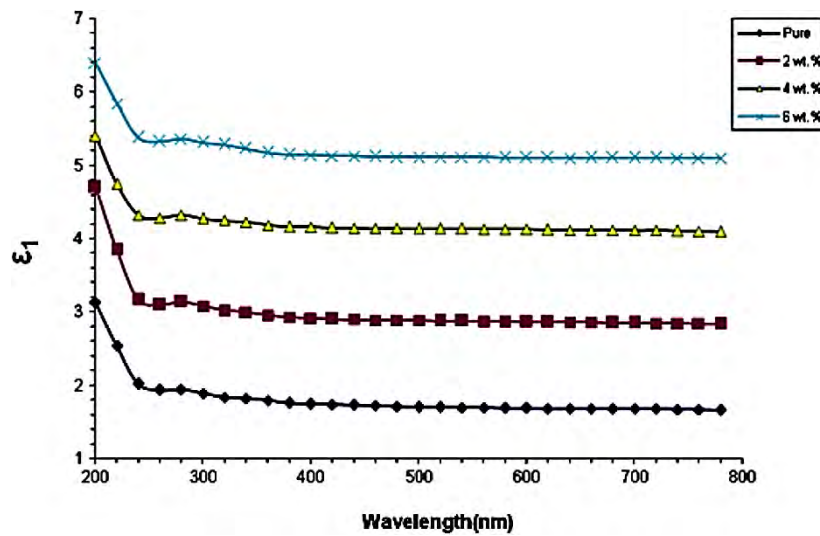


Fig. 9. Real part of the dielectric constant of the SnO₂-PVA nanocomposites.

associated with the term that shows how much will slow down the speed of light in the material and the imaginary parts shows how a dielectric absorbs energy from an electric field due to dipole motion [47].

The optical conductivity of the SnO_2 -PVA nanocomposites with

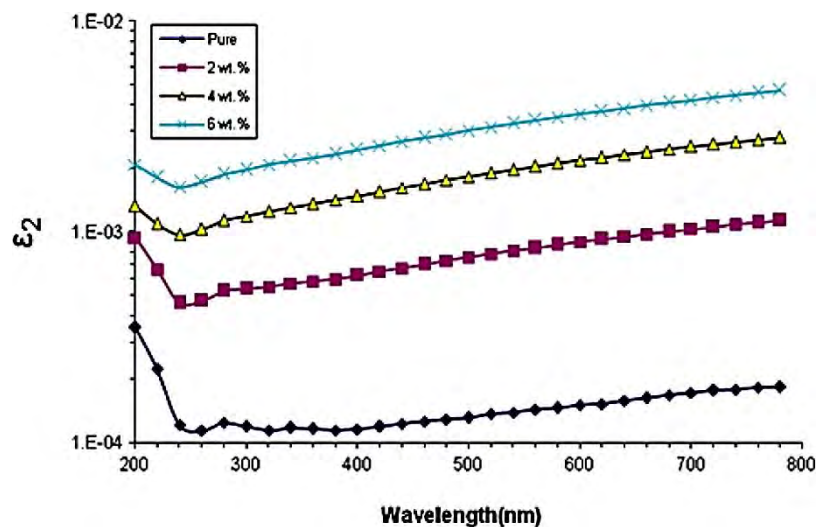


Fig. 10. Imaginary part of the dielectric constant of the SnO_2 -PVA nanocomposites.

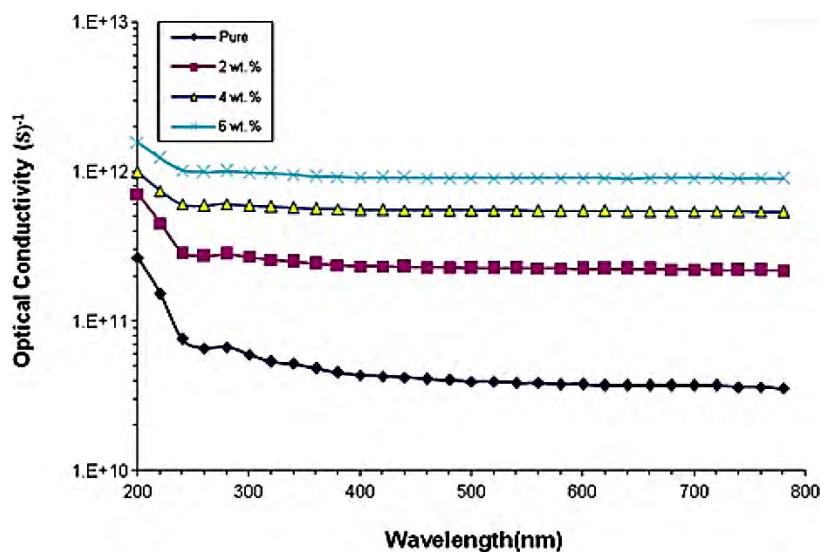


Fig. 11. Optical conductivity of the SnO_2 -PVA nanocomposites with wavelength.

wavelength is shown in Fig. 11.

The term ‘optical conductivity’ means the electrical conductivity, which is resulted from the movement of the charge carriers due to alternating electric field of the incident electromagnetic waves. From this figure, it is noticed that the optical conductivity of PVA increases with increasing SnO₂ nanoparticles. This increase due to creation of new levels in the band gap leads to facilitate the crossing of electrons from the valence band to these local levels to the conduction band; consequently, the band gap decreases and the conductivity increase [48–52].

4. CONCLUSION

The optical absorbance of pure PVA increases, while the transmittance decreases with increase of SnO₂ nanoparticles’ concentration. The absorbance of SnO₂-PVA nanocomposites have higher values at UV region, which can be used for flexible electronics applications and flexible UV-shielding. The optical energy band gap of polyvinyl alcohol decreases with increase in SnO₂ nanoparticles’ concentration. The absorption coefficient, extinction coefficient, refractive index, real and imaginary parts of dielectric constant and optical conductivity of PVA increase with increase in SnO₂ nanoparticles’ concentration.

REFERENCES

1. A. Gautam, A. S. Kshirsagar, S. Banerjee, V. V. Dhapte, and P. K. Khanna, *Journal of Materials Science & Nanotechnology*, **4**, No. 1 (2016).
2. F. J. Tommasini, L. da Cunha Ferreira, L. G. P. Tienne, V. de Oliveira Aguiar, M. H. P. da Silva, L. F. da Mota Rocha, and M. de Fátima Vieira Marques, *Materials Research*, **21**, No. 6 (2018).
3. Qi-Jie Xu, Shi-Bing Wang, Fang-Fei Chen, Tian-Cong Cai, Xiao-Hong Li, and Zhi-Jun Zhang, *Nanomater. Nanotechnol.*, **6**, No. 31 (2016).
4. M. Al-Tweissi, M. A. Tarawneh, and M. Q. Owaidat, *J. Nano- Electron. Phys.*, **10** (2018).
5. T. Siddaiah, P. Ojha, N. O. G. V. R. Kumar, and C. Ramu, *Materials Research*, **21**, No. 5 (2018).
6. A. Hashim and Q. Hadi, *Sensor Letters*, **15** (2017); [doi:10.1166/sl.2017.3892](https://doi.org/10.1166/sl.2017.3892)
7. A. Hashim and Z. S. Hamad, *J. Nanostruct.*, **9**, No. 2: 340 (2019); [doi:10.22052/JNS.2019.02.016](https://doi.org/10.22052/JNS.2019.02.016)
8. H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials* (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00111-z>
9. H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials* (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00100-2>
10. A. Hashim and Q. Hadi, *J. of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**: 11598 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9257-z>

11. F. L. Rashid, S. M. Talib, A. Hadi, and A. Hashim, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **454**: 012113 (2018); doi:[10.1088/1757-899X/454/1/012113](https://doi.org/10.1088/1757-899X/454/1/012113)
12. A. Hadi, F. L. Rashid, H. Q. Hussein, and A. Hashim, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **518**, Iss. 3: 5 (2019); doi:[10.1088/1757-899X/518/3/032059](https://doi.org/10.1088/1757-899X/518/3/032059)
13. D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1 (2019); doi:[10.11591/eei.v8i1.1019](https://doi.org/10.11591/eei.v8i1.1019)
14. A. Hashim, M. Ali Habeeb, A. Hadi, Q. M. Jebur, and W. Hadi, *Sensor Letters*, **15** (2017); doi:[10.1166/sl.2018.3935](https://doi.org/10.1166/sl.2018.3935)
15. H. Abduljalil, A. Hashim, and A. Jewad, *European Journal of Scientific Research*, **63**, No. 2: 231 (2011).
16. Z. Al-Ramadhan, A. Hashim, and A. J. Kadham Algidsawi, *AIP Conference Proceedings*, **1400**, No. 1 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3663109>
17. A. Hashim and A. Hadi, *Ukrainian Journal of Physics*, **62**, No. 12 (2017); doi:[10.15407/ujpe62.12.1050](https://doi.org/10.15407/ujpe62.12.1050)
18. A. Hashim and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15** (2017); doi:[10.1166/sl.2017.3910](https://doi.org/10.1166/sl.2017.3910)
19. A. Hashim and A. Hadi, *Ukrainian Journal of Physics*, **63**, No. 8 (2018); <https://doi.org/10.15407/ujpe63.8.754>
20. N. H. Al-Garah, F. L. Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, **12** (2018); doi:[10.1166/jbns.2018.1538](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1538)
21. K. H. H. Al-Attayah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *Journal of Bionanoscience*, **12** (2018); doi:[10.1166/jbns.2018.1526](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1526)
22. A. Hashim and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15** (2017); doi:[10.1166/sl.2017.3900](https://doi.org/10.1166/sl.2017.3900)
23. A. J. Kadham, D. Hassan, N. Mohammad, and A. Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, No. 1 (2018); doi:[10.11591/eei.v7i1.839](https://doi.org/10.11591/eei.v7i1.839)
24. F. Ali Jasim, F. Lafta, A. Hashim, M. Ali, and A. G. Hadi, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **8**, No. 5: 140 (2013).
25. A. Hashim and Q. Hadi, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**: 11598 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9257-z>
26. M. Ali Habbeeb, A. Hashim, and A.-R. K. Abid Ali, *European Journal of Scientific Research*, **61**, No. 3: 367 (2011).
27. F. Ali Jasim, A. Hashim, A. G. Hadi, F. Lafta, S. R. Salman, and H. Ahmed, *Research Journal of Applied Sciences*, **8**, Iss. 9: 439 (2013).
28. M. Ali Habbeeb, A. Hashim, and A.-R. K. Abid Ali, *European Journal of Scientific Research*, **61**, No. 3: 367 (2011).
29. D. Hassan and A. Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, No. 4 (2018).
30. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5 (2018); doi:[10.1166/jbns.2018.1580](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1580)
31. L. I. Nadaf, K. S. Venkatesh, M. A. Gadyal, and M. Afzal, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, **9**, Iss. 2 (2016).
32. B. Xavier, A. Ramanand, and P. Sagayaraj, *Der. Pharma Chemica*, **4**, No. 4 (2012).
33. S. Hadi, A. Hashim, and A. Jewad, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 9: 2192 (2011).
34. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Khalaf, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**: 589

- (2017); doi:10.1166/sl.2017.3856
35. A. Hashim and A. Jassim, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: (2017); doi:10.1166/sl.2018.3915
 36. F. L. Rashid, A. Hashim, M. Ali Habeeb, S. R. Salman, H. Ahmed, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **8**, No. 5: 137 (2013).
 37. A. Hashim, Y. Al-Khafaji, and A. Hadi, *Transactions on Electrical and Electronic Materials* (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00145-3>
 38. I. R. Agool, F. S. Mohammed, and A. Hashim, *Advances in Environmental Biology*, **9**, No. 11 (2015).
 39. A. Hashim and A. Jassim, *Journal of Bionanoscience*, **12** (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1518
 40. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, Iss. 12: 10369 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9095-z>
 41. A. Hashim and Q. Hadi, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **28**, Iss. 4: 1394 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0837-4>
 42. Z. K. Heiba, M. B. Mohamed, and N. G. Imam, *Intern. Polymer Processing*, **2** (2018).
 43. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4 (2018).
 44. M. Aslam, M. Ali Kalyar, and Z. Ali Raza, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, (2017); doi:10.1007/s10854-017-7177-y
 45. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, Iss. 3 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1533
 46. B. H. Rabee and A. Hashim, *European Journal of Scientific Research*, **60**, No. 2: 247 (2011).
 47. A. Hashim and A. Hadi, *Ukrainian Journal of Physics*, **62**, No. 11 (2017); doi:10.15407/ujpe62.11.0978
 48. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, Iss. 3 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1537
 49. K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *International Journal of Plastics Technology*, **23**, No. 1 (2019); <https://doi.org/10.1007/s12588-019-09228-5>
 50. A. Hashim and N. Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1591
 51. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
 52. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, Iss. 12: 10369 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9095-z>

PACS numbers: 61.80.Ba, 68.37.Hk, 78.20.Ci, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np, 85.60.Gz

Structural and Optical Properties of (PMMA/ZrO₂/Ag) New Nanocomposites for Optoelectronics and UV Detectors Applications

Angham Hazim¹, Ahmed Hashim², and Hayder M. Abduljalil¹

¹*University of Babylon,
College of Science,
Department of Physics,
Babylon, Iraq*

²*University of Babylon,
College of Education for Pure Sciences,
Department of Physics,
Babylon, Iraq*

In this paper, structural and optical properties of PMMA–ZrO₂ nanocomposites doped with silver nanoparticles are investigated. The silver nanoparticles are added to PMMA–ZrO₂ nanocomposites with concentrations of 2, 4 and 6 wt.%. The experimental results show that the absorption coefficient, extinction coefficient, refractive index, dielectric constants, and optical conductivity of PMMA–ZrO₂ nanocomposites are increased, while both the transmittance and the energy band gap are decreased with increase in silver-nanoparticles' concentration. The obtained results for the structural and optical properties show that the PMMA/ZrO₂/Ag nanocomposites can be used for different medical and industrial applications such as solar cells, diodes, sensors, UV-detectors, etc.

У цій роботі досліджуються структурні й оптичні властивості нанокompозитів PMMA–ZrO₂, оброблюваних наночастинками срібла. Наночастинки срібла додаються до нанокompозитів PMMA–ZrO₂ з концентраціями 2, 4 і 6 ваг.%. Експериментальні результати показують, що коефіцієнт поглинання, коефіцієнт екстинкції, показник заломлення, діелектричні константи й оптична провідність нанокompозитів PMMA–ZrO₂ збільшуються, в той час як прозорість та заборонена зона енергій зменшуються зі збільшенням концентрації наночастинок срібла. Одержані результати для структурних і оптичних властивостей показують, що нанокompозити PMMA/ZrO₂/Ag можуть використовуватися для різних медичних та індустріальних застосувань, таких як сонячні елементи, діоди, датчики, детектори ультрафіолету тощо.

Key words: ZrO_2 , PMMA, silver, nanocomposites, optical properties, energy gap.

Ключові слова: ZrO_2 , поліметилметакрилат, срібло, нанокомпозити, оптичні властивості, енергетична щільність.

(Received 14 March, 2020; in final version, 1 April, 2020)

1. INTRODUCTION

In latest years, the expansion of new polymers, blends, composites and progressing materials becomes necessity for modification of mechanical, electrical, optical and thermal properties to fulfil the desired features. The expansion runs parallel with intense series of studies aiming to enlighten the structure–property relationship of the revised materials [1]. The optical, electrical, and thermal features of new polymeric films are essential for the development of these films. Transparent films can be hired as optical filters, polarizers, total reflectors, narrow pass-band filters, *etc.* Films of dielectric materials have been successfully utilized in certain optical devices and materials [2]. Integration of macro and nanocomposites has led to the development of a new class of nanocomposite materials, which find vital approach in medicine, biology, industry and defence.

Polymers and organic materials have been receiving a great deal of attention for their unique features offering to realize lightweight, environmental friendly, flexible and cost effective electronic devices [3–5]. Polymethylmethacrylate (PMMA) is one of the important transparent thermoplastic plastics, which has been utilized to make windows, lenses, and other optical devices and used to improve the mechanical properties and process ability of PANI. PMMA is chosen as a dielectric matrix because of its high transparent ability in the visible spectral range, which is important for optoelectronics, sensors, and smart-window applications [6–8]. Polymers and particularly hybrid (organic–inorganic) composites are attracting increasing attention from researchers due to their use in many manufacturing sectors. Introducing metal oxides like ZrO_2 into organic matrices offers more high physical and chemical stability. Inorganic nanoparticles as filler and organic polymers as matrices can endow the resulting nanocomposites with excellent electrical, optical, and mechanical properties [9–13]. These nanocomposites exhibit the merits of blending the advantageous properties of metal oxides with the process ability and flexibility of polymers. Among the most important metal oxides, ZrO_2 (zirconia) is a material of great technological importance, having good natural colour, high strength, transformation toughness, high chemical stability, excellent corrosion resisting material, and chemical and microbial re-

sistance [14–17]. Zirconium oxide ZrO₂ is a wide band gap *p*-type semiconductor that exhibits abundant oxygen vacancies on its surface.

The high ion exchange capacity and redox activities make it useful in catalysis. Zirconium oxide ZrO₂ is also an important dielectric material for potential application as an insulator in transistors in future nanoelectronic devices [18–20]. ZrO₂ nanoparticles have found uses in solid oxide fuel cells and in nitrogen oxide, oxygen gas sensors. The fully stabilized ZrO₂ nanoparticles are also well suited for high-temperature energy conversion systems, attributed to its high oxygen-ion transport capabilities and long-thermostability. Composites are widely utilized our day-to-day life [21–23]. Because of their low weight and ability to be tailored for specific end use they have gained a considerable ground in the high execution applications, like aerospace and automobile industry.

The idea of connecting two or more various constituents into one substance grant almost infinite possibilities to make new engineering materials recognized by variety of different properties. Composite materials because of these diverse properties are successfully used in almost all areas of industry and science [24]. One advantage of nanoparticles, as polymer additives appear to have is that compared to traditional additives, loading necessities are quite low [25].

Microsize particles used as reinforcing agents scatter light, therefore reducing light transmittance and optical clarity. The efficient nanoparticle dispersion combined with good polymer–particle interfacial adhesion eliminates the scattering and allows the exciting possibility of developing strong yet transparent films, coatings and membranes [26]. The optical properties of polymers constitute important aspects in study of electronic transition and the possibility of their application as optical filters, a cover in solar collection, selection surfaces and green house. The information about the electronic structure of crystalline and amorphous semiconductors has been mostly accumulated from the studies of optical properties in wide frequency range [27]. The composites and nanocomposites have huge applications as humidity sensors [28–32], radiation shielding [33–38], antibacterial [39, 41] and thermal energy storage and release [42–46]. The adding of biomaterial, micro- or nanoparticles to the polymer or polymer blend aims to improve in optical properties [47–54], dielectric and electrical properties [55–62]. The aims of current paper, a study the impact of silver (Ag) nanoparticles on structural and optical of (PMMA–ZrO₂) nanocomposites.

2. MATERIALS AND METHODS

The nanocomposites of (PMMA–ZrO₂–Ag) are prepared by dissolving (0.98 gm) of PMMA with (0.02 gm) of ZrO₂, and the Ag nanoparticles

are added to (PMMA–ZrO₂) nanocomposites with different concentrations of 2, 4 and 6 wt.% dissolved in beaker 20 ml of chloroform using magnetic stirrer to mix the polymer and nanoparticles 30 min to achieve more homogeneous solution. The casting method is used to prepare the specimen of (PMMA–ZrO₂–Ag) nanocomposites placed in Petri dish 10 cm diameter. The optical properties of (PMMA–ZrO₂–Ag) nanocomposites were recorded for wavelength (220–820) nm using the spectrophotometer double beam (Shimadzu, UV-1800 A). Optical properties of materials are very important due to it can achieve information about the internal structure, the nature of the bonds and their employment by knowing the amount of absorbance, reflectance and transmittance of these materials [63].

By using Lambert's law, it can be calculated the absorption coefficient, which states that absorbance of a material sample is directly proportional to its thickness (path length) (t), and it can be written as follows:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha t}, \quad (1)$$

where (I/I_0)—the ratio of the transmittance intensity of the incident wave to the incident intensity of the same wave, which represents the transmittance of the electromagnetic wave (T) and because the absorbance (A) written as:

$$A = \log \frac{I}{I_0}. \quad (2)$$

The absorption coefficient α can be calculated from the absorption data as [64]

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t}, \quad (3)$$

where α is the absorption coefficient for higher photon energies. The simplified general equation is [65]

$$ah\nu = B(h\nu - E_g)^m, \quad (4)$$

where B is a constant; $h\nu$ is the photon energy; E_g is the energy band gap, and m is the parameter connected with distribution of the density of states. The index $m = 1/2$ for allow direct transition energy gap, and $m = 2$ for indirect transition one [66–69]. Thus, from the straight-line plots of $(ah\nu)^2$ versus $h\nu$ and $(ah\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$, the direct and indirect energy gaps of insulators and/or dielectrics can be determined. The Beer–Lambert law has implicit assumptions that must be met experimentally for it to apply; otherwise, there is a possibility of deviations

from the law to be observed [70].

The refractive index represents the ratio of the electromagnetic wave speed in vacuum to the electromagnetic wave speed inside the material. Equation (5) gives the law used to calculate the refractive index [71]:

$$n = \sqrt{\frac{4R - K^2}{(R - 1)^2}} - \frac{R + 1}{R - 1}, \quad (5)$$

where R is the reflectance, which can be calculated in terms of the absorption and the transmission from the energy conservation law [72]:

$$R = 1 - A - T. \quad (6)$$

Complex refractive index can be written as follows:

$$n^* = n - ik, \quad (7)$$

where n is the real part of refractive index; K is the extinction coefficient represents the imaginary part; n^* is a complex number represent the complex refractive index that depends on several characteristic factors such as crystal defect and crystal structure. The extinction coefficient represents the amount of attenuation of an electromagnetic wave that is traveling in a material, where it values depends on the density of free electrons in the material and on the structure nature, this coefficient can be calculated by using the following equation [73]:

$$k = \alpha\lambda/(4\pi), \quad (8)$$

where λ is the wavelength. The extinction coefficient (k) is directly proportional to the absorption coefficient as seen from Eq. (8).

The complex dielectric constant ($\varepsilon^* = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$) characterizes the optical properties of the solid material, where real part (ε_1) and imaginary part (ε_2) of the dielectric constant, and can be calculated by the following relations [74]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (9)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk. \quad (10)$$

The real (ε_1) and imaginary (ε_2) parts of the dielectric constant are related to (n) and (k) values as seen from Eq. (9) and Eq. (10). The calculation of these two parts supplies information about the loss factor.

The optical conductivity has been determined by [75]

$$\sigma = \alpha nc/(4\pi). \quad (11)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

The optical properties of (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites involve the absorbance, transmittance, the absorption coefficient, energy band

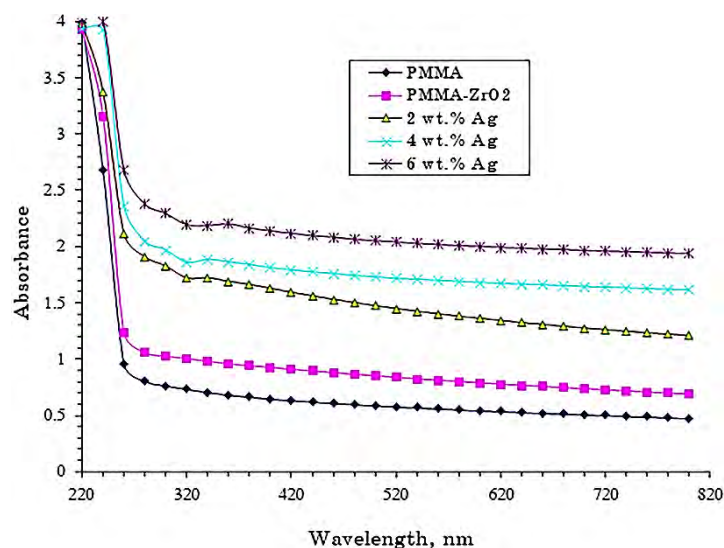


Fig. 1. Absorbance as a function of wavelength for (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites.

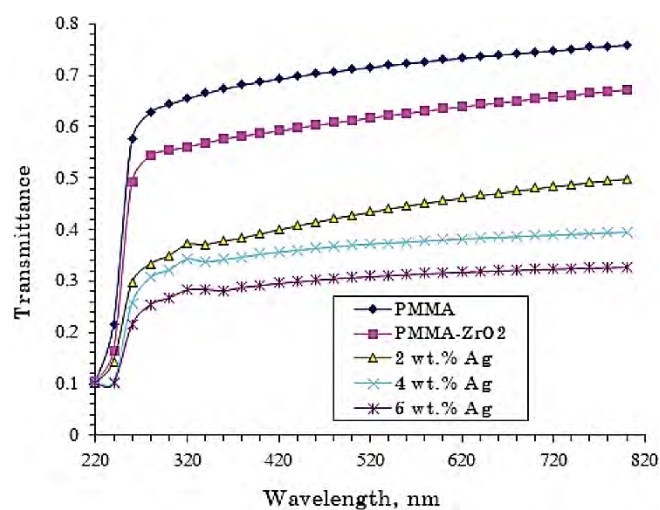


Fig. 2. Transmittance as a function of wavelength for (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites.

gap, extinction coefficient, reflection index, dielectric constants, and optical conductivity.

From equation (2), it can be measured the absorbance of (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites. Figure 1 shows the absorbance as function of the wavelength of the incident light for (PMMA-ZrO₂) with deferent concentration of Ag. It is observed from figure that the absorption for all specimens of nanocomposites was taken high value near the absorption edge 220 nm UV region with the increasing of the concentrations for Ag nanoparticles. This is because of the excitations of valance band to the conduction band at these energies. At UV region, the high absorbance of specimen for (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites assigned to the energy of photon enough to interact with atoms; the electron excites from a lower to higher energy level by absorbing a photon of known energy [76–80].

The absorbance of all specimens for (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites at visible and near-infrared regions has low values; this behaviour assigned to the energy of incident photons does not enough energy to interact with atoms. Therefore, the photons will transmit if the wavelength increases [81].

The optical transmittance is defined as the ratio of the intensity of the transmitted light to the intensity of the incident light. The transmittance spectrum depends on the chemical and crystal structure, thickness and the surface morphology of the films, and depends on the important parameter effect on films' transmittance. Figure 2 shows the optical transmittance spectra as a function of wavelength of incident light for (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites. It is noticed from figure, the transmittance decreased with the increasing of the concentration for Ag nanoparticles. This is because of the agglomeration of nanoparticles with increasing concentration and increase of the number of charge carriers [82–86].

The size and shape distributions of the (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites were analysed using a scanning electron microscope (SEM). Figure 3 shows that the distribution of Ag nanoparticles in (PMMA-ZrO₂) nanocomposites at magnification power ($\times 10$). The optical microscope images expose that Ag nanoparticles are aggregated as a bunch at low ratios as shown in this figure, while, at high ratios, the presence of nanoparticles, which are uniformly distributed inside the (PMMA-ZrO₂) nanocomposites where charge carriers are allowed to pass through the paths [87–90].

Figure 4 shows the SEM images (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites. Scanning electron microscopy has been used to study the compatibility between various components of the polymers, Ag nanoparticles.

The films exhibit uniform density of grain distribution at surface morphology and surfaces morphology of the (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites show many aggregates or chunks randomly distributed of

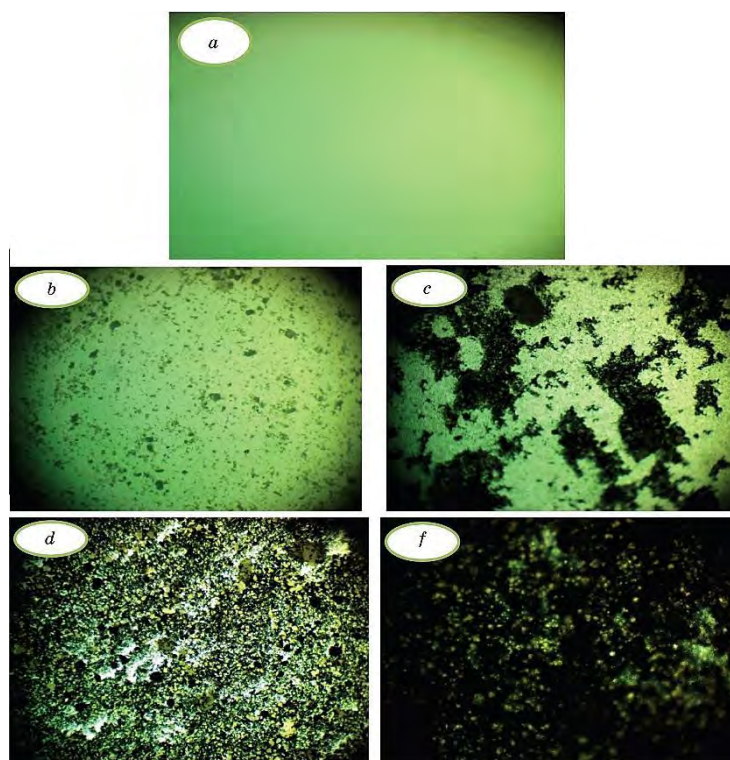


Fig. 3. Photo images ($\times 10$) for (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites: (a) for PMMA; (b) for (PMMA-ZrO₂); (c) for 2 wt.% Ag; (d) for 4 wt.% Ag; (e) for 6 wt.% Ag.

nanoparticles on the films' surface [91–94]. The results show an increase in the number of aggregations on the surface in accordance with increasing concentration of Ag nanoparticles [95].

From equation (3), it can be calculated the absorption coefficient α of nanocomposites. The variant of absorption coefficient for (PMMA-ZrO₂-Ag) as a function of photon energy of the incident light are presented in Fig. 5. It can be observe that absorption is comparatively small at low energy.

This means that the possibility of electron transition is low due to the energy of the incident photon not sufficient to move the electron from the valance band to the conduction band ($h\nu < E_g$) [96–100]. Absorption is high at high energies; this means that there is high possibility for electron transition, where the energy of incident photon is sufficient to transfer the electron from the valance band to the conduction band. This means that the energy of the incident photon is larger than the energy band gap. This shows that the absorption coefficient contribution is fig-

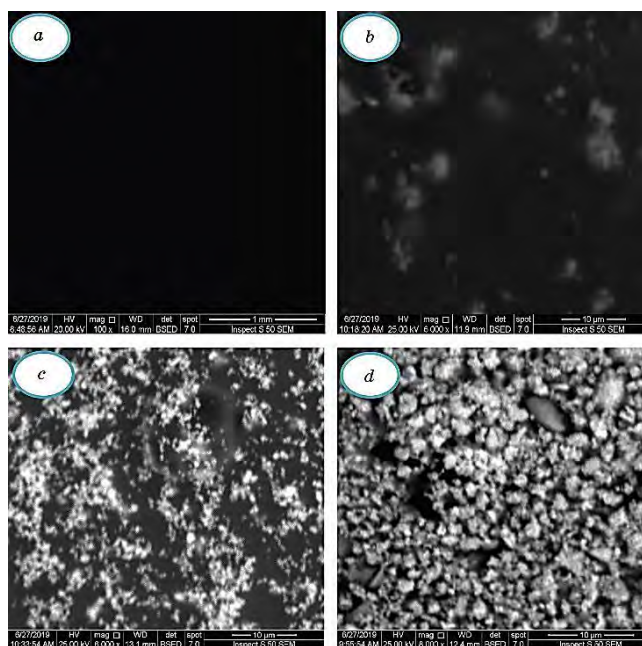


Fig. 4. SEM images ($\times 10\ \mu\text{m}$) of (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites: (a) for PMMA; (b) for (PMMA-ZrO₂); (c) for 2 wt.% Ag nanoparticles, and (d) for 6 wt.% Ag nanoparticles.

uring out the nature of electron transition.

When the values in the absorption coefficient of material are high ($\alpha > 10^4\ \text{cm}^{-1}$) at high energy, the electron transmission is possible to be direct transition of electron but the electron transmission will be possible to be indirect transition if the values of the absorption coefficient of material are typically low $\alpha < 10^4\ \text{cm}^{-1}$ at low energy.

The values of absorption coefficient of (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites are low $\alpha < 10^4\ \text{cm}^{-1}$; the transition of electron is indirect. The absorption coefficient of nanocomposites increases with increasing of silver nanoparticles concentrations; this is because the increasing of number of charge carriers as shown in Fig. 5.

The absorption coefficient of (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites is less than $10^4\ \text{cm}^{-1}$; this clarifies that the electron transition is indirect [101].

Figures 6, 7 show the energies' gaps for allowed and forbidden indirect transitions of (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites. From these figures, we can observe that the energies gaps for allowed and forbidden indirect transitions of nanocomposites are decreased with the increasing of the Ag nanoparticles concentrations.

This behaviour is because of the creation of levels in the energy gap;

the transition of electron in this case is conducted in two stages that include the transition from the valence band to the local levels in energy gap and to the conduction band as a result of increasing the Ag nanoparticles concentrations; the electronic conduction depends on nanoparticles concentrations [102–104].

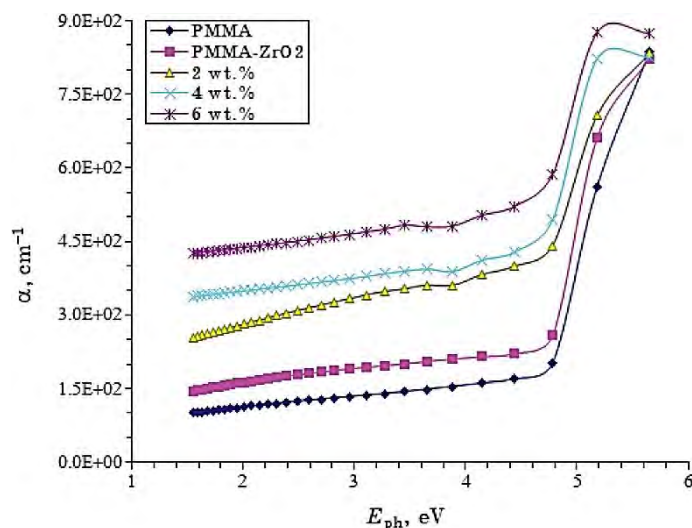


Fig. 5. Variation of absorption coefficient (α) for (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites with photon energy.

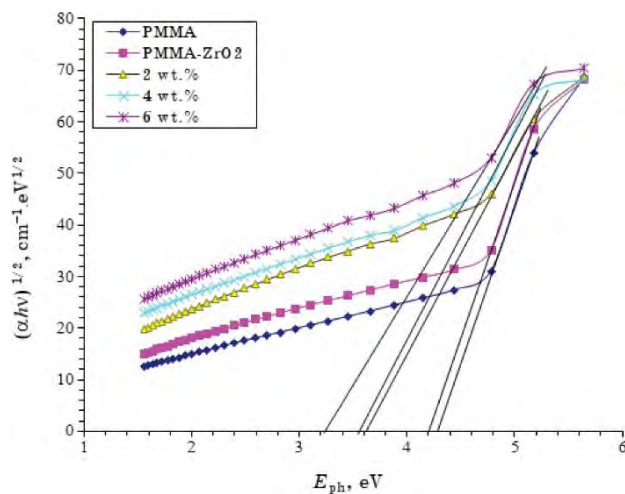


Fig. 6. Variation of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ for (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites with photon energy.

Figure 8 shows the extinction coefficient variant as a function of wavelength for the (PMMA–ZrO₂–Ag) nanocomposites. The figure shows that the extinction coefficient k of (PMMA–ZrO₂–Ag) nanocomposites increase with increasing of the silver nanoparticles concentration; this is due to the increasing in optical absorption and photons dispersion in the (PMMA–ZrO₂–Ag) nanocomposites. The extinction coefficient of nanocomposites has high values in UV region; this behaviour attributed to high absorbance of all samples of nanocomposite.

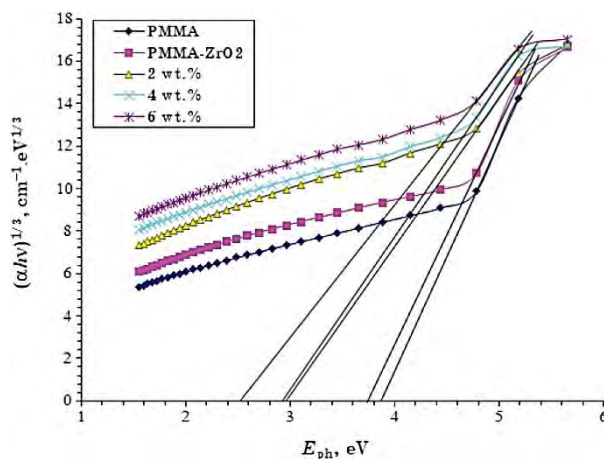


Fig. 7. Variation of $(\alpha h\nu)^{1/3}$ for (PMMA–ZrO₂–Ag) nanocomposites with photon energy.

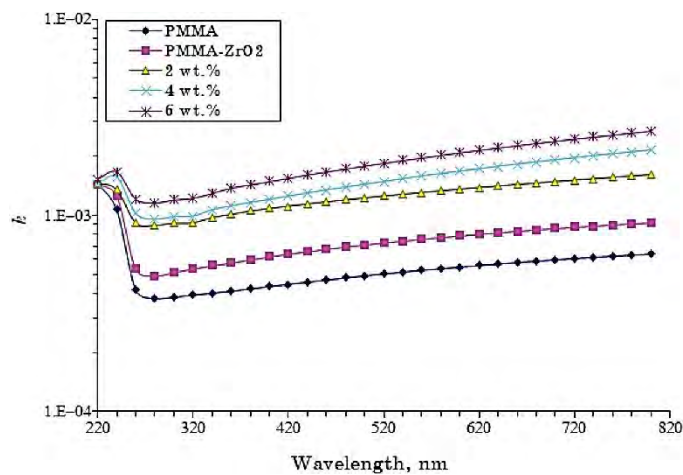


Fig. 8. Variation of extinction coefficient for (PMMA–ZrO₂–Ag) nanocomposites with wavelength.

In addition, extinction coefficient of nanocomposites increases with the increasing of the wavelength at visible and near infrared regions, which attributed to the absorption coefficient of (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites is approximately constant at visible and near-infrared regions; hence, the extinction coefficient increases with the increasing of the wavelength according to Eq. (8) [105].

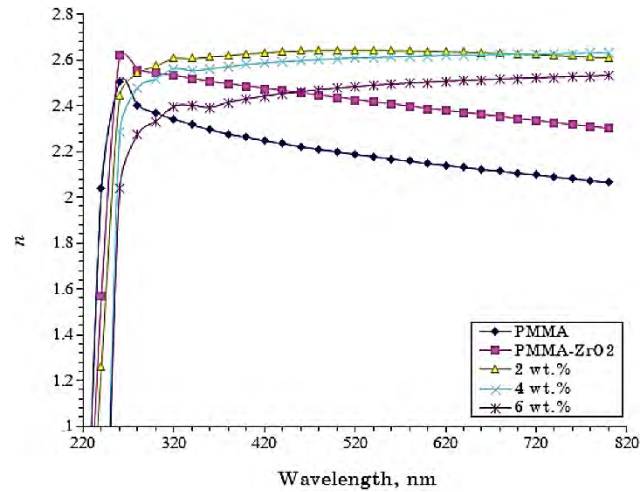


Fig. 9. Variation of refractive index for (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites with wavelength.

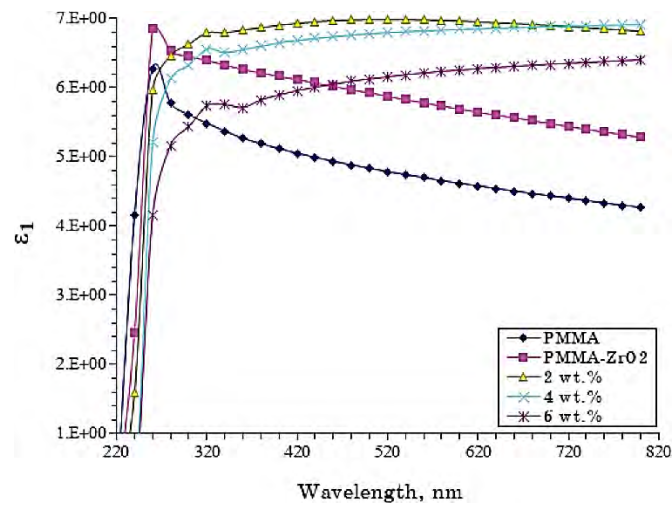


Fig. 10. Real dielectric constant as a function of wavelength for (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites.

The refractive index can be calculated by using Eq. (5). Figure 9 shows the refractive index n as a function of wavelength; it is clear from figure, the refractive index of nanocomposites increases with the increasing of the silver nanoparticles concentrations, such as refractive index is decreased with the increase of the wavelength. This recital attributed to the density of nanocomposites. When the incident light interacts with a sample, it has high refractivity at UV region; hence, the values of refractive index will be increased [106–108].

The real dielectric constant (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) dielectric constant connected to the refractive index (n) and extinction coefficient (k) values. From equations (9) and (10), it can be measured the values of ϵ_1 and ϵ_2 dielectric constant respectively. The real (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) parts of dielectric constant as functions of wavelength for (PMMA–ZrO₂–Ag) nanocomposites are shown in Figs. 10 and 11, correspondingly. The ϵ_1 dielectric constant depends on n^2 and k^2 , but ϵ_2 dielectric constant depends on n and k [109]. The figures show that the real and imaginary parts of dielectric constant are increased with the increase of Ag nanoparticles' concentration. The increase of real and imaginary parts of dielectric constant with Ag nanoparticles concentration is because of the increase of refractive index and extinction coefficient. As shown in these figures, the real and imaginary parts of dielectric constant of (PMMA–ZrO₂–Ag) nanocomposites are changed with the wavelength; this is due to the real part of dielectric constant depending on refractive index. Due to this fact, effect of extinction coefficient is very small, and the imaginary part of dielectric constant depends on extinction coefficient especially in the visible and near-infrared regions of wavelength where the refractive index is approximately constant while extinction coefficient increases with the increase of the wavelength [110].

Figure 12 shows the variation of optical conductivity with the wavelength of nanocomposites. The figure shows that the optical conductivity of all samples of nanocomposites are decreased with the increasing of the wavelength; this behaviour is attributed to the optical conductivity depends strongly on the wavelength of the radiation incident on the samples of (PMMA–ZrO₂–Ag) nanocomposites. The increasing of optical conductivity at low wavelength of photon is because of high absorbance of all samples of nanocomposites in that region and, therefore, increasing of the charge transfer excitations. The optical conductivity spectra indicated that the samples are transmittance within the visible and near infrared regions. Too, the optical conductivity of nanocomposites is increased with the increase of Ag nanoparticles' concentration; this behaviour is related to the creation of localized levels in the energy gap; the increase of Ag nanoparticles' concentration increases the density of localized stages in the band structure, hence, increase of the absorption coefficient consequently increasing the op-

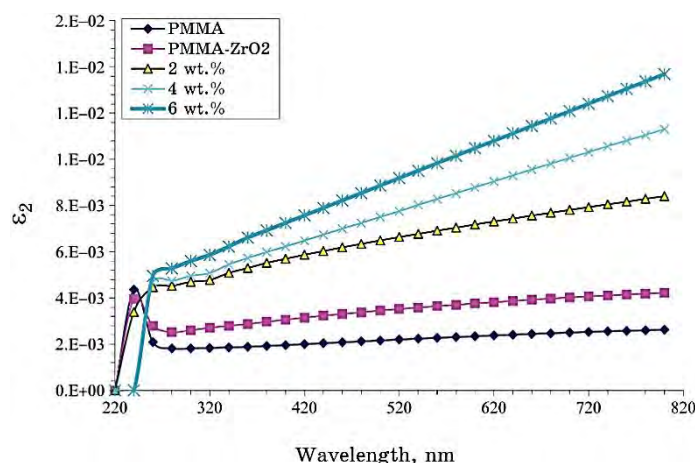


Fig. 11. Imaginary dielectric constant as a function of wavelength for (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites.

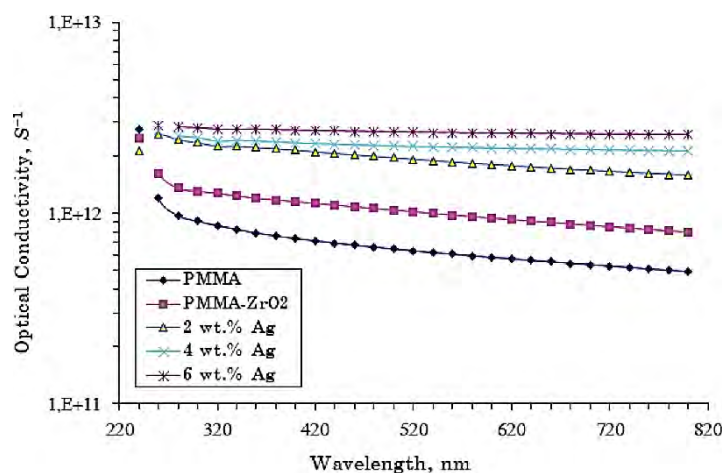


Fig. 12. Variation of optical conductivity for (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites with wavelength.

tical conductivity of (PMMA-ZrO₂-Ag) nanocomposites [111, 112].

4. CONCLUSION

The optical properties, which include absorbance, absorption coefficient, extinction coefficient, refraction index, optical conductivity, real and imaginary part of the (PMMA-ZrO₂) nanocomposites, are increased with increase in silver nanoparticles' concentration.

The optical transmittance and energy gap for indirect transition (allowed, forbidden) are decreased with increasing the concentration of the silver nanoparticles.

The obtained results show that the (PMMA/ZrO₂/Ag) nanocomposites may be used for different medical and industrial applications.

REFERENCES

1. N. L. Singh, A. Qureshi, F. Singh, and D. K. Avasthi, *Mater. Sci. Eng.*, **137**: 85 (2007).
2. R. K. Y. Fu, I. T. L. Cheung, Y. F. Mei, C. H. Shek, G. G. Siu, P. K. Chu, W. M. Yang, Y. X. Leng, Y. X. Huang, X. B. Tian, and S. Q. Yang, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **237**: 417 (2005).
3. H. Kaczmarek and H. Chaberska, *Appl. Surf. Sci.*, **252**: 8185 (2006).
4. F. Yakuphanoglu, G. Barim, and I. Erol, *Physica*, **391**: 136 (2007).
5. B. M. Novak, *Advanced Materials*, **5**, No. 6: 422 (1993).
6. U. Schubert, N. Husing, and A. Lorenz, *Chem. Mater.*, **7**: 1995 (2010).
7. J. Wen and G. L. Wilkes, *Chem. Mater.*, **8**: 1667 (1996).
8. Z. H. Huang and K. Y. Oiu, *Polym. Bull.*, **35**: 607 (1995).
9. H. T. Wang, P. Xu, W. Zhong, L. Shen, and Q. Du, *Polym. Degrad. Stabil.*, **87**: 319 (2005).
10. T. Otsuka and Y. Chujo, *Polym. Journal*, **42**: 58 (2010).
11. V. G. Konakove et al., *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **13**: 71 (2016).
12. R. C. Garvie, R. H. Hannink, and R. T. Pascoe, *Nature*, **258**: 703 (1975).
13. R. H. Hannink, P. M. Kelly, and B. C. Muddle, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**: 461 (2000).
14. S. Tekeli, M. Erdogan, and B. Aktas, *Ceram. Int.*, **30**: 2203 (2004).
15. D. Ai and S. Kang, *Ceram. Int.*, **30**: 619 (2004).
16. S. R. Choi and N. P. Bansal, *Ceram. Int.*, **31**: 39 (2005).
17. Y. Zhang, J. Chen, L. Hu, and W. Liu, *Mater. Lett.*, **60**: 2302 (2006).
18. B. Istrate, C. Munteanu, M. N. Matei, B. Oprisan, D. Chicet, and K. Earar, *International Conference on Innovative Research 2016—ICIR Euroinvent 2016. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* (IOP Publishing: 2016), p. 133.
19. M. T. Byrene, W. P. McNamee, and Y. K. Gun'ko, *Nanotechnology*, **19**: 415707 (2008).
20. D. R. Askeland and P. P. Fulay, *Essential of Materials Science and Engineering* (New York: 2010).
21. R. A. Pearson and A. F. Yee, *Polymer*, **34**: No. 17: 3858 (1993).
22. M. Nanda and D. K. Tripathy, *Express Polymer Letters*, **2**: 855 (2008).
23. A. B. Panda, A. Pathak, and P. Pramanik, *Material Letters*, **52**: 180 (2002).
24. Y. G. Suu, *Studies on Mechanical Properties of Poly (Methayl Methacrylate) — Modified Natural Rubber Blend (September, 2008)*.
25. R. A. Pearson and A. F. Yee, *Polymer*, **34**, No. 17: 3858 (1993).
26. N. Hameed, S. P. Thomas, R. Abraham, and S. Thomas, *Express Polymer Letters*, **1**: 345 (2007).
27. J. F. Rebek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry* (New York: John Wiley and Sons: 1980).

28. A. Hashim and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**: (2017); [doi:10.1166/sl.2017.3900](https://doi.org/10.1166/sl.2017.3900)
29. A. Hashim and Q. Hadi, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **28**, Iss. 4: 1394 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0837-4>
30. A. Hashim, Y. Al-Khafaji, and A. Hadi, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00145-3>
31. A. Hadi and A. Hashim, *Ukrainian Journal of Physics*, **62**, No. 12 (2017); [doi: 10.15407/ujpe62.12.1044](https://doi.org/10.15407/ujpe62.12.1044)
32. I. R. Agool, K. J. Kadhim, and A. Hashim, *International Journal of Plastics Technology*, **21**, Iss. 2 (2017); <https://doi.org/10.1007/s12588-017-9192-5>
33. A. Hashim and N. Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1591](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1591)
34. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1551](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1551)
35. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, Iss. 3 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1537](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1537)
36. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1561](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1561)
37. B. Abbas and A. Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/06782019>
38. K. H. H. Al-Attayah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *Journal of Bionanoscience*, **12** (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1526](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1526)
39. K. J. Kadhim, I. R. Agool, and A. Hashim, *Materials Focus*, **5**, No. 5 (2016); <https://doi.org/10.1166/mat.2016.1371>
40. K. J. Kadhim, I. R. Agool, and A. Hashim, *Journal of Advanced Physics*, **6**, No. 2 (2017); <https://doi.org/10.1166/jap.2017.1313>
41. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1580](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1580)
42. F. L. Rashid, S. M. Talib, A. Hadi, and A. Hashim, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **454**: 012113 (2018); [doi:10.1088/1757-899X/454/1/012113](https://doi.org/10.1088/1757-899X/454/1/012113)
43. A. Hadi, F. L. Rashid, H. Q. Hussein, and A. Hashim, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **518**, Iss. 3: 5 (2019); [doi:10.1088/1757-899X/518/3/032059](https://doi.org/10.1088/1757-899X/518/3/032059)
44. I. R. Agool, K. J. Kadhim, and A. Hashim, *International Journal of Plastics Technology*, **21**, Iss. 2 (2017); <https://doi.org/10.1007/s12588-017-9196-1>
45. A. Hadi, A. Hashim, and D. Hassan, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **9**, No. 1 (2020); [doi:10.11591/eei.v9i1.1323](https://doi.org/10.11591/eei.v9i1.1323)
46. A. S. Shareef, F. L. Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11 (2019).
47. F. Ali Jasim, A. Hashim, A. G. Hadi, F. Lafta, S. R. Salman, and H. Ahmed, *Research Journal of Applied Sciences*, **8**, Iss. 9: 439 (2013).
48. F. Ali Jasim, F. Lafta, A. Hashim, M. Ali, and A. G. Hadi, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **8**, No. 5: 140 (2013).
49. I. R. Agool, F. S. Mohammed, and A. Hashim, *Advances in Environmental Biology*, **9**, No. 11 (2015).
50. F. L. Rashid, A. Hashim, M. Ali Habeeb, S. R. Salman, and H. Ahmed,

- Journal of Engineering and Applied Sciences*, **8**, No. 5: 137 (2013).
51. A. Hashim, H. Abduljalil, and H. Ahmed, *Egypt. J. Chem.* (2019); doi:10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590
 52. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Khalaf, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**: 589 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3856
 53. S. Hadi, A. Hashim, and A. Jewad, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 9: 2192 (2011).
 54. Q. M. Jebur, A. Hashim, M. A. Habeeb, *Transactions on Electrical and Electronic Materials* (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00121-x>
 55. H. Abduljalil, A. Hashim, and A. Jewad, *Journal of Scientific Research*, **63**, No. 2: 231 (2011).
 56. A. Hashim and A. Hadi, *Ukrainian Journal of Physics*, **62**, No. 12 (2017); doi:10.15407/ujpe62.12.1050
 57. A. Hashim and A. Hadi, *Ukrainian Journal of Physics*, **63**, No. 8 (2018); <https://doi.org/10.15407/ujpe63.8.754>
 58. A. Hashim and Q. Hadi, *Sensor Letters*, **15**: (2017); doi:10.1166/sl.2017.3892
 59. A. Hashim, M. Ali Habeeb, A. Hadi, Q. M. Jebur, and W. Hadi, *Sensor Letters*, **15** (2017); doi:10.1166/sl.2018.3935
 60. A. Hashim and Z. S. Hamad, *J. Nanostruct.*, **9**, No. 2: 340 (2019); doi:10.22052/JNS.2019.02.016
 61. D. Hassan, A. H. Ah-Yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
 62. M. Ali Habbeeb, A. Hashim, and A.-R. K. AbidAli, *European Journal of Scientific Research*, **61**, No. 3: 367 (2011).
 63. D. Greenaway and G. Harbeke, *Optical Properties and Band Structure of Semiconductors* (New York: Pergamon Press: 1966).
 64. B. H. Rabee and A. Hashim, *European Journal of Scientific Research*, **60**: No. 2: 247 (2011).
 65. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/04782019>
 66. W. Klopffer, *Introduction to Polymer Spectroscopy* (Springer: 1984).
 67. H. A. Macleod, *Thin Film Optical Filter* (New York: McGraw Hill: 2001).
 68. A. Ahmed, A. Awatif, and A. Zeid, *J. Eng. and Technology*, **25**: No. 4: 137 (2007).
 69. A. J. Kareem, M. H. Aliand, and K. A. Ali, *RRPL*, **6**, No. 2: 071-082 (2015).
 70. P. Samarasekara and U. Wijesinghe, *GESJ: Phys.*, **2**: 14 (2015).
 71. J. H. Nahida and R. E. Marwa, *Eng. & Tech. J.*, **29**: 4 (2011).
 72. S. D. Hutagalwng and B. Y. Lee, *Proceeding of the 2nd International Conference 'Nano/Micro Engineered and Molecular Systems' (January, 2007)* (Bangkok, Thailand: 2007).
 73. E. Tang, G. Cheng, and X. Ma, *Powder Technology*, **161**: 209 (2006).
 74. S. Hussein, *Study the Optical and Mechanical Properties of (PMMA-TiO₂) Nanocomposite* (M.Sc. Thesis) (Babylon: Collage of Science, Babylon University: 2014).
 75. P. Phukan and D. Saikia, *Int. J. Photoenergy*, **2013**: 728280 (2013).
 76. A. Hashim and Q. Hadi, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*,

- 29: 11598 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9257-z>
77. A. H. O. Alkhayatt, A. H. Al-Azzawi, and Z. Alakayashi, *IOSR Journal of Applied Physics*, **8**, No. 1: 11 (2016).
78. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials* (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>
79. K. Al-Ammar, A. Hashim, and M. Husaien, *Chemical and Materials Engineering*, **1**, No. 3 (2013); [doi:10.13189/cme.2013.010304](https://doi.org/10.13189/cme.2013.010304)
80. A. H. Ahmad, A. M. Awatif, and N. Z. Abdul-Majied, *J. of Eng. & Technology*, **25**: No. 4: 558 (2007).
81. K. Rtintu, K. Saurav, K. Sulakshnab, and V. Nampoori, *J. Non-Oxide Glasses*, **2**, No. 4: 167 (2010).
82. A. Hazim, A. Hashim, H. M. Abduljalil, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/01782019>
83. J. Ramesh Babu and K. Vijaya Kumar, *International Journal of Chemistry Technology Research*, **7**, No. 1: 171 (2014).
84. Z. H. E. M. Ghanipour and D. Dorranean, *Journal of Theoretical Applied Physics*, **8**, No. 139: 117 (2014).
85. A. Hashim and A. Jassim, *Journal of Bionanoscience*, **12**: (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1518](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1518)
86. A. Hashim and A. Jassim, *Sensor Letters*, **15**, No. 12 (2017); [doi:10.1166/sl.2018.3915](https://doi.org/10.1166/sl.2018.3915)
87. H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials* (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00100-2>
88. E. Yousif, M. Abdallh, H. Hashim, N. Salih, J. Salimon, and B. M. Abdullah, *International Journal of Industrial Chemistry*, **4**, No. 4: 1 (2013).
89. A. Hashim and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**: (2017); [doi:10.1166/sl.2017.3910](https://doi.org/10.1166/sl.2017.3910)
90. Z. Al-Ramadhan, A. Hashim, and A. J. Kadham Algidsawi, *AIP Conference Proceedings*, **1400**, No. 1 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3663109>
91. A. Hashim, M. Ali Habeeb, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 9: 758 (2017); [doi:10.1166/sl.2017.3876](https://doi.org/10.1166/sl.2017.3876)
92. A. Hashim and M. Ali Habeeb, *Transactions on Electrical and Electronic Materials* (2019); [doi:10.1007/s42341-018-0081-1](https://doi.org/10.1007/s42341-018-0081-1)
93. A. Hashim and A. Hadi, *Ukrainian Journal of Physics*, **62**, No. 11 (2017); [doi:10.15407/ujpe62.11.0978](https://doi.org/10.15407/ujpe62.11.0978)
94. N. H. Al-Garah, F. L. Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12** (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1538](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1538)
95. W. A. Al-Dulaimi, *International Journal of Physics and Applications*, **8**, No. 1: 25 (2016).
96. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, Iss. 3 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1537](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1537)
97. O. G. Abdullah, *European Scientific Journal*, **10**, No. 33 (2014).
98. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, Iss. 3 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1533](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1533)
99. A. Hashim, K. H. H. Al-Attayah, and S. F. Obaid, *Ukrainian Journal of Physics*, **64**, No. 2 (2019); <https://doi.org/10.15407/ujpe64.2.157>
100. K. H. H. Al-Attayah, and A. Hashim, *International Journal of Plastics Technology*, **23**, No. 1 (2019); <https://doi.org/10.1007/s12588-019-09228-5>

101. T. Hamad, R. Yusop, W. Al-Taa'y, B. Abdullah, and E. Yousif, *International Journal of Polymer Science*, **8** (2014).
102. V. Sangawar and M. Golchha, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, **4**: 6 (2013).
103. O. Abdullah, D. A. Tahir, S. S. Ahmad, and H. T. Ahmad, *Journal of Applied Physics*, **4**: 52 (2013).
104. E. A. Davis and N. F. Mott, *Philos. Mag.*, **22**: 903 (1970).
105. J. Tauc, A. Menth, and D. Wood, *Phys. Rev. Lett.*, **25**: 749 (1970).
106. R. Tintu, K. Saurav, K. Sulakshn, V. Nampoori, Radhakrishnan, and S. Thomas, *Journal of Non-Oxide Glasses*, **2**, No. 4: 167 (2010).
107. O. Gh. Abdullah, B. K. Aziz, and D. M. Salh, *Indian Journal of Applied Research*, **3**, No. 11: 477 (2013).
108. M. Venkatarayappa, S. Kilarkaje, A. Prasad, and D. Hundekal, *Journal of Materials Science and Engineering*, **1**: 964 (2011).
109. H. Ahmed, A. Hashim and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **62**, No. 4: 1167 (2019); doi:10.21608/EJCHEM.2019.6241.1522
110. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, Iss. 12: 10369 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9095-z>
111. H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials* (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00111-z>
112. O. Abdullah, D. R. Saber, and L. O. Hamasalih, *Universal Journal of Materials Science*, **3**, No. 1: 1 (2015).

PACS numbers: 81.07.Pr, 84.60.Jt, 88.40.hj, 88.40.hm, 88.40.jn, 88.40.jp, 88.40.jr

Comparison between Organic and Perovskite Solar Cells: Concept, Materials and Recent Progress

Ourida Ourahmoun

*Electronic Department,
LATAGE Laboratory,
Faculty of Electrical Engineering and Computing,
University of Mouloud Mammeri of Tizi-Ouzou,
B.P. 17 RP,
15000 Tizi-Ouzou, Algeria*

This paper reports a comparison between the performances of photovoltaic cells based on perovskite materials and cells based on organic materials. Photovoltaic cells based on perovskite materials have better performance compared to cells based on organic materials. To study the influence of the donor–acceptor composition on the performance of the organic cells, three different active layers are used: P3HT:PCBM, P3HT:ICBA, PTB7:PC₇₀BM. The organic cells are produced and characterized in the glove box. Results show that cells with P3HT:ICBA give the best yield of 5.58%. Perovskite solar cells are produced under atmospheric conditions and using similar structure and devices for producing organic cells. The yield obtained from the perovskite cells is better than the organic cells: $\eta_{\text{perovskite}} = 8.81\%$. A discussion on the degradation and stability of organic and perovskite solar cells is presented.

В цій статті повідомляється про порівняння між експлуатаційними якостями фотоелектричних елементів на основі перовскітних матеріалів і елементів на основі органічних матеріалів. Фотоелектричні елементи на основі перовскітних матеріалів мають кращі показники в порівнянні з елементами на основі органічних матеріалів. Для вивчення впливу донорно-акцепторного складу на продуктивність органічних елементів використовуються три різних активних шари: P3HT:PCBM, P3HT:ICBA, PTB7:PC₇₀BM. Органічні елементи виробляються та характеризуються в рукавичній камері (для роботи зі шкідливими речовинами). Результати показують, що клітини з P3HT:ICBA дають кращий вихід 5,58%. Перовскітні сонячні елементи виробляються в атмосферних умовах і використовують аналогічну структуру та пристрої для виробництва органічних елементів. Вихід, одержаний з перовскітних елементів, ліпше, ніж з органічних елементів: $\eta_{\text{perovskite}} = 8,81\%$. Представлено обговорення щодо деградації та стабільності органічних і перовскітних сонячних елементів.

Key words: solar cells, perovskite, organic materials, structure, stability.

Ключові слова: сонячні елементи, перовскіт, органічні матеріали, структура, стабільність.

(Received 18 March, 2020; in revised version, 5 August, 2020)

1. INTRODUCTION

Organic and hybrid perovskite photovoltaic cells present the third generation of solar cells. Three types of cells can be distinguished in the third generation: polymer based solar cells; fullerene bulk heterojunction, small molecules based cells, and dye-sensitized hybrid cells (Grätzel cells). The production of organic solar cells can be done at low temperatures with a low manufacturing cost. In addition, the use of the mixtures in solution makes it possible to use active layers in the form of inks or paints, and consequently, these layers can cover large areas and be deposited on flexible substrates. Cells efficiency based on polymer blends: fullerene has increased steadily. The use of P3HT as donor and PCBM as acceptor polymers allowed a great advance in performances of P3HT:PCBM based cells; the efficiency exceeded 3%, then yields around 5% were shown in 2005 [1], to exceed finally 6% in 2007 [2]. Perovskite solar cells have attracted enormous interests in recent years with power conversion efficiencies (PCE) leaping from 3.8% in 2009 to the current word record of 22.1% [3]. Density functional theory (DFT) is used to investigate the structural, elastic, magnetic, and thermodynamic properties of the perovskite materials [4–8]. A conversion efficiency of 14.5% is achieved with cells based on perovskite materials in the structure FTO/Graphene/TiO₂/perovskite/spiro-OMeTAD/AU [9].

Although organic solar cells have advantages over silicon-based photovoltaic cells because of their low cost, unlimited materials, their flexibility and ease of implementation, their low-temperature technology and the possibility of producing them over large areas, however, they have disadvantages: the operating time of these components is short, because of the low stability of the organic materials against moisture and oxygen [10, 11]. Perovskite preparation *via* simple and inexpensive solution processes demonstrates the immense potential of this thin-film solar technology to become a low-cost alternative to the presently commercially available photovoltaic technologies [12]. The major importance in the organic cells concern the synthesis of new low-gap electron-donor materials, allowing widening the absorption spectrum, and whose energy levels are better adapted than those P3HT to form mixtures with PCBM that may have higher open circuit voltage [13]. Doping of interfacial layers improves the performance of organic photovoltaic cells by reducing series resistance and increasing open

circuit voltage [14]. P3HT is the most donor material used in organic solar cells and PCBM is the most used acceptor material. Other donors and acceptors are used such as PTB7 and ICBA, respectively. PTB7:ICBA active layer is used to have higher yields, $\eta = 7\%$ [15]. To improve cell stability, encapsulation systems can be used for the protection of cells against rapid ageing.

In this work, a state of the art of the recent results obtained on photovoltaic cells based on perovskite materials and on organic photovoltaic cells is presented. The results reported by literature show that the cells based on perovskite materials have better yields compared to the organic cells.

Three different active layers were made: P3HT:PCBM, P3HT:ICBA, and PTB7:PCBM. The results show that the efficiency of the organic cells depends on the type of materials used as active layer. The best yield is obtained in the case of the active layer P3HT:ICBA, $\eta_{\text{P3HT:ICBA}} = 5.85\%$. To compare the yields of the organic cells with those of the perovskite cells, a series of cells based on perovskite materials is realized. The structure of the cells realized is FTO/ TiO_2 /perovskite/spiro-OMeTAD/Au; PCE of 8.81% is obtained. These results show that the yield of the perovskite photovoltaic cells is better than the yield of organic cells.

This study searches the reason for the difference between the performances of the two categories of the photovoltaic cells, some of the high-efficient devices from organic and perovskite devices are selected and presented.

A discussion on the stability of perovskite and organic cells is presented and solutions to improve the efficiency and the stability of the third generation solar cells are proposed.

2. COMPARISON BETWEEN PERFORMANCE OF PEROVSKITE SOLAR CELLS AND ORGANIC SOLAR CELLS

The schematic structures of both OSCs and PVSCs are fabricated based on two configurations called as normal and inverted. The organic solar cell contains an active layer sandwiched between two electrodes. In polymer solar cells, the active layer consists of a blend of conjugated polymers as a donor and an organic or inorganic conjugated polymer as acceptor to form an interpenetrating network. When incident photons are absorbed in the active layer, excitons are generated in the conjugated polymers. In normal structure, excitons are dissociated into free hole and electrons at the donor-acceptor interface. Subsequently, holes are transferred throughout the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the polymer and collected at the anode, and electrons are transferred from the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the donor to the LUMO of the acceptor, and finally transported to

the cathode and collected. In contrast to the normal structure, after excitons dissociation, electrons and holes are transported to the transparent anode and metallic electrode, respectively. Both the hole transport layer and the electron transport layer are used to improve selectivity towards electrons or holes while blocking others.

The structure of the PVSCs can be divided into three categories: perovskite sensitized mesoporous or $n-i-p$ structure, planar heterojunction structure, and inverted $p-i-n$ structure. In all PVSCs configurations, after absorbing the incident photons by perovskite materials, excitons with a low binding energy are generated and dissociated into the free charge carriers without needing the acceptors. In mesoporous devices, halide perovskite is sandwiched between two contacts of anode and cathode, a thin film of compact TiO_2 layer was deposited under the mesoporous layer. Further, an appropriate HTL such as spiro-OMeTAD is deposited on the top of the perovskite layer to improve the performance of the device. The planar heterojunction structure is more similar to the OSC. In this architecture, a perovskite material is sandwiched between ETL and HTL with a mesoporous scaffold. Two heterojunction are provided which are the junction between the absorber and HTL, and the junction between the absorber and ETL. Different types of materials are used as HTL, and a compact layer such as TiO_2 layer is usually used as ETL. In the inverted devices, photogenerated electrons are collected in anode, P-dot:Pss and fullerene derivatives are commonly used as HTL and ETL, respectively. The advantages of this structure are as follow: TiO_2 compact layer is replaced by organic ETL, which avoids the high-temperature annealing process, and the device structure is simpler. The stability of devices can be improved by removing TiO_2 layer, which causes instability under UV light. The materials and process methods of this structure provide the fabrication of flexible PSCs, because flexible devices do not support high temperatures. The high-cost spiro-OMeTAD can be replaced by other organic materials. In both PVSCs and OSCs, ITO and FTO are widely used as anodes. Different metallic materials such as Al, Ag, Cu, and Au are used as cathodes in both PVSCs and OSCs.

The performance of perovskite solar cells or organic solar cells depends on several parameters such as the structure, the glass/FTO or glass/ITO substrates, the materials used for the active layer, the hole transport layer and the electron transport layer [16, 17], as shown in Table 1 and Table 2.

Comparison of the two categories reveals that their structures are almost similar. The main difference between them is related to the bulk heterojunction configuration of OSCs.

ETL and HTL in solar cells are commonly used for facilitating charge separation, charge transporting, and improving device stability. The materials are chosen according to their hole/electron

TABLE 1. Parameters of perovskite solar cells for different structures.

Cells	Structure of the perovskite cells	V_{oc} , V	J_{sc} , mA/cm ²	FF , %	PCE, %	Ref.
Cell 1	ITO/Pedot:Pss/MAPbI ₃ /PCBM/Ag	0.981	19.65	74	14.32	[18]
Cell 2	ITO/NiO _x /MAPbI ₃ /PCBM/Ag	1.101	21.28	71	16.74	[18]
Cell 3	ITO/NiO _x (undoped)/MAPbI ₃ / /bis-C ₆₀ /Ag	1.01	21.38	65	14.04	[19]
Cell 4	ITO/C-NiO _x /MAPbI ₃ /bis-C ₆₀ /Ag 0.5 mol. %	/	21.34	71	15.48	[19]
Cell 5	1.0 mol. %	1	21.47	74	16.20	[19]
Cell 6	2.5 mol. %	1.03	22.07	74	16.82	[19]
Cell 7	5 mol. %	1.04	22.46	75	17.52	[19]
Cell 8	ITO/Zn-NiO _x (5 mol. %)/MAPbI ₃ / /bis-C ₆₀ /Ag	1.04	19.83	59	12.23	[20]
Cell 9	FTO/SnO ₂ /perovskite/ <i>c</i> -Se/Au	0.86	19.89	48.3	8.3	[21]
Cell 10	FTO/SnO ₂ /perovskite/ /spiro-OMeTAD/Au	1.12	21.06	70.4	16.6	[21]
Cell 11	ITO/SnO ₂ /MAPbI ₃ / /spiro-OMeTAD/Ag	1.02	18.91	50	9.68	[24]
Cell 12	ITO/Sb:SnO ₂ /MAPbI ₃ /HTM/Au	1.06	22.5	67.8	16.2	[24]
Cell 13	FTO/Nb ₂ O ₅ /perovskite/ /spiro-OMeTAD/Au	1.04	21.12	67	14.78	[27]

transport properties, processing methods, and their energy levels. Their energy levels should be well matched with the energy levels of the active layer materials.

Pedot:Pss is a promising HTL for both organic and perovskite solar cells. Consequently, inorganic HTLs were attended as more stable and low cost materials to replace organic ones. Moreover, inorganic HTLs have higher mobilities than the organic ones.

All conjugated polymers employed as HTLs in PVSCs are the polymers utilized as donors or absorbers in OSCs. The inorganic HTLs in both categories are common.

The general aspects of the fabrication methods of these two types of solar cells are similar. The methods used are spin coating, printing, and roll-to-roll. For PVSCs, perovskite layer morphology and crystallization are more dependent on the process parameters such as temperature, composition, solvents, atmosphere conditions, and time of deposition than morphology of polymers. In the case of OSCs, achieving interpenetrating network morphology with a domain size between 10 and 20 nm has still remained as a challenge. The high toxicity of lead based perovskite materials as usual material in PVSCs is one of the most important challenges in this area.

TABLE 2. Parameters of some organic photovoltaic cells.

Cells	Structure of the organic cell	V_{OC} , V	J_{sc} , mA/cm ²	FF , %	PCE, %	Ref.
Cell 14	ITO/Pedot:PSS/MoO ₃ / /PDBTDPTz:PC ₇₁ BM/PFN-Br/Al	0.87	9.04	52.3	4.11	[28]
Cell 15	ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO ₃ /Ag	0.64	8.82	61	3.46	[29]
Cell 16	Insulated steel/Al/P3HT: :PCBM/MoO ₃ /Au	0.6	11.2	43	2.89	[30]
Cell 17	ITO/PETE/PC ₇₀ BM:PTB7/MoO _x /Al	0.758	14.2	69.9	7.52	[31]
Cell 18	ITO/Pedot:PSS/P3HT:ICBA/Ca/Al	0.81	6.51	61	3.19	[32]
Cell 19	ITO/ZnO/P3HT:ICBA/Pedot:Pss/Ag	0.81	8.9	48	3.5	[33]
Cell 20	ITO/Pedot:Pss/H ₃ BO ₃ /P3HT: :PCBM/Al	0.62	7.57	46.9	2.14	[34]

The photovoltaic performances of some perovskite solar cells are presented in Table 1. The doping of the hole transport layer improves the performances of perovskite solar cells. Nickel oxide is used as hole transport layer. High-quality solution processed NiO_x thin films were prepared by optimizing ethylenediamine (EDA) concentration from 0 to 10% in the NiO_x precursor solution [18]. With the proper EDA content 5%, the electrical resistivity could be decreased.

By applying this NiO_x as HTL for planar perovskite solar cells a PCE of 16.7% is obtained, cell 2. Whereas, device made with EDA free NiO_x showed 13.9%. For cells using Pedot:Pss as HTL, the PCE is about 14.3% (cell 1). In addition, the effect of cobalt doping NiO_x (Co-NiO_x) on the photovoltaic performance of planar heterojunction perovskite cells was reported in the inverted structure [19]. It is noted that better charge transport and low energy loss is expected with devices with Co-NiO_x because of the well-matched energy levels to CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃) than the pristine NiO_x.

The PCE of the devices were optimized by varying the cobalt doping concentration from 0.5 mol.% to 5 mol.% to show the parameters of perovskite solar cells using pristine NiO_x and Co-NiO_x as HTL. The device with undoped NiO_x (cell 3) delivers PCE of 14.04% with open circuit voltage of 1.01 V, a short current density of 21.38 mA/cm², and a fill factor of 65%. The device using Co-NiO_x as HTL exhibited an improved PCE of 15.48% (cell 4), 16.20% (cell 5) and 16.82% (cell 6) for a cobalt concentration 0.5, 1.0, and 2.5 mol.%, respectively. As cobalt concentration increased to 5 mol.%, the device (cell 7) showed 17.5% with a V_{OC} of 1.04 V, J_{sc} of 22.46 mA/cm² and FF of 75%. Co-NiO_x reduced internal resistance and charge leakage of PVSCs [19].

Pristine NiO_x possesses unsatisfactory electrical properties such as high surface trap density and low electrical conductivity, which could

deteriorate the device performance. Zn doped NiO_x is also employed as HTL in planar heterojunction, because Zn forms highly crystalline oxide materials. 5% Zn doped devices (cell 8) achieved PCE up to 12.23% with improvement of V_{OC} by 4%, J_{sc} by 16.7% and FF by 8.9% as compared to the undoped NiO_x . Zn-doped NiO_x as hole transport layers are promising material, with which to construct efficient and stable perovskite solar cells [20]. Crystalline selenium (*c*-Se) prepared by thermal evaporation by annealing at low temperature was used as inorganic HTL for the planar PVSCs (cell 9) in the device structure FTO/ SnO_2 /perovskite/*c*-Se/Au [21].

TiO_2 is demonstrated to be the best choice as an electron transport layer in PVSCs. Because of its inferior mobility and high crystallization temperatures (400–500°C), its applications are limited to glass substrates only. Tin oxide (SnO_2) has advantages over TiO_2 and ZnO through its superior inherent features such as wide gap about 3.6 eV, and low processing temperature (< 100°C). These characteristics make it a viable alternative ETL in PVSCs fabricated on flexible polymer based substrates. The PCE of up to 21% has been achieved for ETL based pure SnO_2 , its composite with ZnO or PCBM and doped forms synthesized at low temperature [22]. Sb-doping SnO_2 significantly enhanced the photovoltaic performance of PVSCs by increasing the FF and V_{OC} , and reducing photocurrent hysteresis [24]. The incorporation of Mo dopant within the pure SnO_2 enhances the conductivity and facilitates the photogenerated charge carriers. The PCE for pure SnO_2 and SnO_2 :Mo based PVSCs was about 8.74% and 10.52%, respectively [25]. Reduced cerium oxide CeO_x is used also as ETL in PVSCs [26]. Niobium oxide (Nb_2O_5) has been used as electron transport layer for PVSCs (cell 14) due to its excellent optical transmittance and similar Fermi level with TiO_2 [27].

Table 2 gives some results obtained recently on organic photovoltaic cells. Pedot:Pss is the most material used as HTL in OSCs. However, it suffers from acidity and hygroscopicity which results in degraded efficiency of the OSCs. Semiconducting metal oxides such as MoO_3 , $G\text{-MoO}_3$, V_2O_5 , WO_3 , NiO , RuO_2 are used as alternatives to Pedot:Pss due to their advantages of excellent optical and electrical properties, which can achieve high efficiency. Organic devices based on BDTPz:PC₇₁BM as active (cell 14) layer exhibits PCE of 4.11%, V_{OC} of 0.87 V, J_{sc} [mA/cm^2] of 9.04% and FF of 52.3% [28]. Buffer layers take an important parameter, which enhances performance of OSCs and PVSCs. Various materials have been used as ETL in OSCs such as zinc oxide (ZnO), aluminium-doped ZnO (AZO), zinc–tin oxide (ZTO), indium–zinc oxide (IZO), titanium oxide (TiO_2), Cs_2CO_3 , CsF_2 , PbO , and CdS [29]. The use of ICBA as an acceptor and PTB7 as a donor in OSCs improves performance [31–33]. Doping of Pedot:Pss by boric acid (H_3BO_3) improves the efficiency of the organic cells. The best yield is

obtained for a concentration of 1.25 mg/ml of boric acid in the Pedot:Pss (cell 20); the PCE achieved is about 2.14% [34]. Inorganic HTL are used because the hygroscopic nature of Pedot:Pss degrades the ITO electrode and decomposes the perovskite absorber layer. Other factors affect the parameters of PVSCs and OSCs, such as thermal annealing and additives incorporated into active layers. Both organic materials and perovskite materials are deposited in solution by the spin-coater device. This allows the realization of large area cells at low cost.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Production of Organic Solar Cells

The cells produced are composed of a transparent glass ITO cathode. The cathode is covered with an electron transport layer based on zinc nanoparticles (ZnO (NP)), then with the active layer consisting of a mixture of conjugated polymers. Three different active layers are used: P3HT:PCBM, P3HT:ICBA, and PTB7:PC₇₀BM. To improve the transport of holes a layer of PEDOT (F010) is deposited on the active layer and finally silver electrode is deposited as anode. In inverted photovoltaic cells, the electrons are collected by the transparent electrode, and the holes are collected by the upper metal electrode. The photoactive layers, the electron transport layers, and the hole transport layers are deposited using spin-coating device. The silver anode is evaporated under vacuum at 10^{-6} mbar using thermal evaporation device *r*. Finally, the structure of the realized cells is shown in Fig. 1.

3.2. Production of Perovskite Solar Cells

The cells produced are composed of a transparent glass FTO cathode. This cathode is covered with an electron transport layer based on TiO₂,

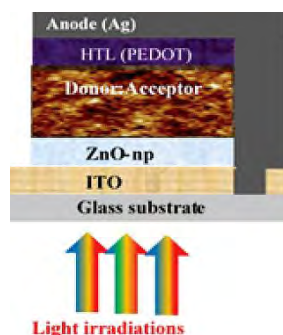


Fig. 1. Structure of the organic solar cells realized.

then with the photoactive layer consisting of a perovskite material. To improve the transport of holes, HTL is deposited on the active layer and finally, the gold is evaporated as anode. The final structure is FTO/TiO₂/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/spiro-OMeTAD/Au. The perovskite absorber layers, the electron transport layers, and the hole transport layers are deposited using spin-coating device. The gold anode is evaporated under vacuum at 10⁻⁶ mbar. The structure of the PVSCs realized is shown in Fig. 2.

4. RESULTS AND DISCUSSIONS

The structure of the organic cells realized is Glass/ITO/ZnO(NP)/donor:acceptor/PEDOT (F010)/Ag. The performance of the cells is given according to the type of the donor:acceptor mixture. The $J(V)$ characteristics are measured using solar simulator.

The results on the characteristics $J(V)$ presented in Fig. 3 are those

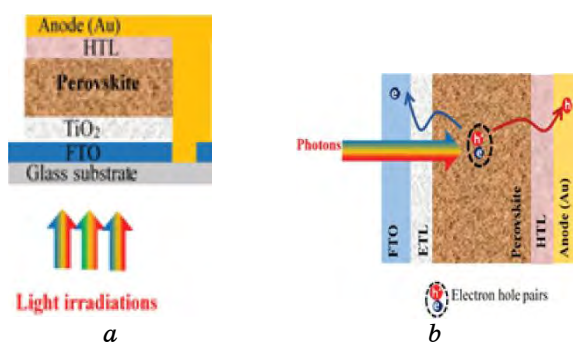


Fig. 2. (a) Structure of the perovskite solar cells realized; (b) photogenerated of charges in the PVSCs.

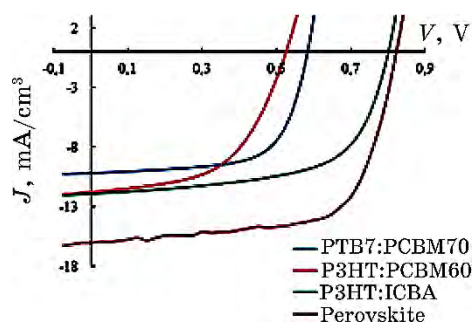


Fig. 3. Comparison between $J(V)$ characteristics of organic solar cells and perovskite solar cells.

TABLE 3. Comparison between performances of organic cells and perovskite cells realized in this work.

Cells	Photovoltaic cell	V_{OC} , V	J_{sc} , mA·cm ⁻²	FF , %	η , %
Cell A	ITO/ZnO/P3HT:PCBM ₆₀ /PEDOT(F010)/Ag	0.52	11.69	55	3.32
Cell B	ITO/ZnO/PTB7:PCBM ₇₀ /PEDOT(F010)/Ag	0.57	10.09	68	3.89
Cell C	ITO/ZnO/P3HT:ICBA/PEDOT(F010)/Ag	0.79	11.83	63	5.85
Cell D	FTO/TiO ₂ /perovskite/spiro-OMeTAD/Au	0.81	16	67	8.81

of the cells with the best efficiency for each of active layer. The electrical parameters of the cells for the different active layers are shown in Table 3. The results show that in the case of organic cells; cell with P3HT:ICBA gives the best yield compared to cell with P3HT:PCBM or cell with PTB7:PCBM; $\eta_{P3HT:PCBM} = 3.32\%$ (Cell A), $\eta_{PTB7:PCBM} = 3.89\%$ (Cell B) and $\eta_{P3HT:ICBA} = 5.85\%$ (Cell C). In the case of the perovskite solar cells (Cell D), the yield achieved $\eta_{perovskite} = 8.81\%$. Photovoltaic cells based on perovskites materials have the best efficiency this due to the improvement of the open circuit voltage V_{OC} and the increase of the short circuit current $J_{sc} = 16 \text{ mA/cm}^2$ as is mentioned in Table 3.

The photovoltaic performance of a solar cell depends on the optical and electrical properties, and the morphology of the absorber layers. The absorption coefficient of perovskite materials (around 10^5 cm^{-1}) is higher than the absorption coefficient of organic materials (10^4 cm^{-1}).

The excitons binding energy (E_b) plays an important role on the generation and recombination of charges. E_b of the conjugated polymers is between 0.5 to 1.2 eV, while in perovskite materials, E_b is between 2–100 meV. The diffusion length of excitons in organic materials is between 5 and 10 nm. In PVSCs, the diffusion length of charge carriers is about 10 μm . Perovskite have highly crystalline structure, the transport of charge is ambipolar (both electrons and hole participate on the conduction), and the mobility of the charge carriers of perovskite materials is higher than the mobility of charge carriers of organic materials, because organic materials have a semi-crystalline structure.

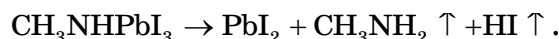
5. STABILITY OF PEROVSKITE AND ORGANIC SOLAR CELLS

Perovskite and organic materials are sensitive to atmospheric conditions and especially to humidity. To improve the performance of photovoltaic cells and protect cells from degradation, an encapsulation is required. The encapsulation is used to protect the cells against the penetration of O₂ and H₂O into the cells and to improve their efficiency and stability. Significant enhancement in the device lifetime is observed for devices stored under ambient humidity and temperature conditions

compared to non-encapsulated control device. Partially encapsulated devices retained more than 80% of their initial PCE over 400 h, with a rapid performance loss after 400h. The devices encapsulated, using complete encapsulation architecture, were stable over the duration of the storage time (500 h) [35].

The stability of the PVSCs was improved by employing Norland Optical Adhesive and Polyethylene Terephthalate (NOA/PET) encapsulation. Solar cells encapsulated with NOA/PET show stability under approximately 540 h exposure to moisture. However, the non-encapsulated solar cells are immediately deteriorated in PCE [36].

In addition, the typically used spiro-OMeTAD hole transport layer, and additives limit long-term stability. The morphology of spiro-OMeTAD can cause perovskite solar cells to degrade. The macro- and micropinholes in spiro-OMeTAD film form channels that facilitate the inward and outward diffusion of gas species. A pinhole free spiro-OMeTAD can enhance stability. The Au electrode can cause degradation when Au atoms diffuse into the spiro-OMeTAD and perovskite layers under high temperatures, which deteriorates performance. Low-cost Ag electrode reacts with perovskite degrading its performance even in an encapsulated device. Exposure to high temperatures also causes degradation of the perovskite layer. The decomposition of the perovskite under high temperature is given by the following equation:



To improve stability, it is good to use passivated structure by replacing Ag and gold with Al/MoO₃ electrodes in order to reduce trap density and enhance diffusion length.

To further develop advanced fabrication process, minimizing material costs and lessening environment impacts, the following actions may be considered: (i) avoid the use of ITO or FTO, which, from its high cost, has high environment impact (CO₂ emissions) and is the cause of lower efficiencies due to increased resistance, also indium is a rare material and is expensive; (ii) avoid the use of Au or Ag electrodes (carbon electrodes are promising alternatives); (iii) HTL free perovskite solar cells are desirable; (iv) development of recycling technology; (v) development of less-toxic solvent; encouraging of lead free perovskite; (vi) develop new alternative materials that will make this technology more attractive to industry.

Another solution to enhance the performance of the cells is to replace organic electron/hole transport layers with inorganic materials. And to use materials with complementary optical absorption spectra to build a tandem solar cell, since tandem solar cells can harvest more photons and improve the open circuit voltage of the devices thus improving the efficiency.

6. CONCLUSION

Two categories of third generation solar cells including OSCs and PVSCs were introduced comparatively. Photovoltaic cells based on perovskite materials have better performance compared to cells based on organic materials. Several parameters affect the performance of perovskite devices such as active layers, electron transport layers, hole transport layers, and electrodes. Inorganic oxide films used as HTL or ETL display better environmental stability than their organic counterparts. To improve the performance of the cells, the inorganic HTL layers were doped.

In the experimental part of this work, in the case of perovskite cells with structure FTO/TiO₂/perovskite/spiro-OMeTAD/Au, a better yield of 8.81% is obtained. The best yield obtained in the case of the realized organic solar cells is of 5.85% for the active layer P3HT:ICBA because of the low-band gap of the acceptor ICBA.

Photovoltaic cells are unstable in the presence of moisture and oxygen. The proposed solution to improve stability of these devices is encapsulation, and to improve environmental impact lead-free perovskite materials are required.

REFERENCES

1. W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Advanced Functional Materials*, **15**, No. 10: 1617 (2005).
2. K. Kim, J. Liu, M. A. Namboothiry, and D. L. Carroll, *Applied Physics Letters*, **90**, No. 16: 163511 (2007).
3. M. Saliba, T. Matsui, J. Y. Seo, K. Domanski, J. P. Correa-Baena, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Energy & Environmental Science*, **9**: 1989 (2016).
4. R. Arar, T. Ouahrani, D. Varshney, R. Khenata, G. Murtaza, D. Rached, and A. H. Reshak, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **33**: 127 (2015).
5. K. Bidai, M. Ameri, S. Amel, I. Ameri, Y. Al-Douri, D. Varshney, and C. H. Voon, *Chinese Journal of Physics*, **55**: 2144 (2017).
6. F. Litimein, R. Khenata, A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, and S. B. Omran, *Molecular Physics*, **110**: 121 (2012).
7. N. Moulay, M. Ameri, Y. Azaz, A. Zenati, Y. Al-Douri, and I. Ameri, *Materials Science-Poland*, **33**: 402 (2015).
8. A. H. Reshak, M. S. Abu-Jafar, and Y. Al-Douri, *Journal of Applied Physics*, **119**: 245303 (2016).
9. J. Bouclé and N. Herlin-Boime, *Synthetic Metals*, **222**: 3 (2016).
10. A. Rivaton, S. Chambon, M. Manceau, J. L. Gardette, N. Lemaotre, and S. Guillerez, *Polymer Degradation and Stability*, **95**, No. 3: 278 (2010).
11. M. Jørgensen, K. Norrman, and F. C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **92**, No. 7: 686 (2008).
12. A. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, *Chemical Reviews*, **119**: 3036 (2019).

13. N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, and M. Leclerc, *Journal of the American Chemical Society*, **130**: No. 2: 732 (2008).
14. A. Barbot, B. Lucas, and C. Di Bin, *Organic Electronics*, **15**, No. 4: 858 (2014).
15. M. Raïssi, S. Vedraïne, R. R. Garuz, T. Trigaud, and B. Ratier, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **160**: 494 (2017).
16. S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. Alcocer, T. Leijtens, and H. J. Snaith, *Science*, **342**: No. 6156: 341 (2013).
17. E. Edri, S. Kirmayer, S. Mukhopadhyay, K. Gartsman, G. Hodes, and D. Cahen, *Nature Communications*, **5**: 3461 (2014).
18. S. Yoon and D. W. Kang, *Ceramics International*, **44**, No. 8: 9347 (2018).
19. J. H. Lee, Y. W. Noh, I. S. Jin, S. H. Park, and J. W. Jung, *Journal of Power Sources*, **412**: 425 (2019).
20. J. H. Lee, Y. W. Noh, I. S. Jin, and J. W. Jung, *Electrochimica Acta*, **284**: 253 (2018).
21. Y. Di, Q. Zeng, C. Huang, D. Tang, K. Sun, C. Yan, and Y. Lai, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **185**: 130 (2018).
22. Q. Wali, Y. Iqbal, B. Pal, A. Lowe, and R. Jose, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **179**: 102 (2018).
23. X. Liu, K. W. Tsai, Z. Zhu, Y. Sun, C. C. Chueh, and A. K. Y. Jen, *Advanced Materials Interfaces*, **3**, No. 13: 1600122 (2016).
24. Y. Bai, Y. Fang, Y. Deng, Q. Wang, J. Zhao, and X. Zheng, and J. Huang, *ChemSus Chem.*, **9**, No. 18: 2686 (2016).
25. J. Bahadur, A. H. Ghahremani, B. Martin, T. Druffel, M. K. Sunkara, and K. Pal, *Organic Electronics*, **67**: 159 (2019).
26. R. Pandey, A. P. Saini, and R. Chaujar, *Vacuum*, **159**: 173 (2019).
27. Y. Guo, J. Tao, J. Jiang, J. Zhang, J. Yang, S. Chen, and J. Chu, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **188**: 66 (2018).
28. K. Wang, Z. Xu, Y. Geng, H. Li, C. Lin, L. Mi, and Y. Li, *Organic Electronics*, **64**: 54 (2019).
29. S. Banerjee, S. K. Gupta, A. Singh, and A. Garg, *Organic Electronics*, **37**: 228 (2016).
30. L. S. Pali, S. K. Gupta, and A. Garg, *Solar Energy*, **160**: 396 (2018).
31. R. Sharma, H. Lee, V. Gupta, H. Kim, M. Kumar, C. Sharma, and D. Gupta, *Organic Electronics*, **34**: 111 (2016).
32. A. Konkin, U. Ritter, P. Scharff, M. Schrödner, S. Sensfuss, A. Aganov, and G. Ecke, *Synthetic Metals*, **197**: 210 (2014).
33. T. Schneider, S. Gärtner, B. Ebendorfer, J. Behrends, and A. Colmann, *Synthetic Metals*, **221**: 201 (2016).
34. Ö. Yagci, S. S. Yesilkaya, S. A., Yüksel, F. Ongül, N. M. Varal, M. Kus, and O. Icelli, *Synthetic Metals*, **212**: 12 (2016).
35. H. C. Weerasinghe, Y. Dkhissi, A. D. Scully, R. A. Caruso, and Y. B. Cheng, *Nano Energy*, **18**: 118 (2015).
36. B. J. Kim, J. H. Jang, J. Kim, K. S. Oh, E. Y. Choi, and N. Park, *Materials Today Communications*, 100537 (2019).

PACS numbers: 36.20.-r, 61.41.+e, 62.23.Pq, 62.40.+i, 65.40.De, 81.05.Lg, 82.35.Np

Дослідження релаксаційних процесів у наповненому пентапласті термомеханічним методом

М. І. Шут¹, М. О. Рокицький¹, В. Л. Демченко², Г. В. Рокицька¹,
А. М. Шут³

¹Національний педагогічний університет імені М. П. Драгоманова,
вул. Пирогова, 9,
01030 Київ, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48,
02160 Київ, Україна

³Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
проспект Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна

У даній роботі представлено результати досліджень термомеханічних і релаксаційних властивостей полімерних композиційних матеріалів на основі високомолекулярного полієфіру пентапласту. Досліджено теплову деформацію композитів систем пентапласт–йодид срібла (AgI) і пентапласт–багатошарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ) в околі температур склування пентапласту ($253\text{ K} < T < 373\text{ K}$). Виявлено, що процес склування аморфної частини полімера розділюється на дві складові — низько- та високотемпературну. Проаналізовано особливості модифікувального впливу різних наповнювачів на параметри процесу склування полімерної складової у вільному стані та стані пристінного до частинок наповнювача шару із різним ступенем впорядкування структури. Показано, що до полімерних композиційних систем, до складу яких входять полімери, здатні до кристалізації, а саме, високомолекулярні полієфіри та дисперсні чи то нанонаповнювачі, може бути застосованою термомеханічна метода аналізу релаксаційних процесів. На прикладі систем пентапласт–AgI і пентапласт–ВНТ виконано аналізу мультиплетних залежностей $d\varepsilon/dT$ композитів у температурному інтервалі склування, форму яких спричинено впливом структурно-активних частинок йодиду срібла та вуглецевих нанотрубок. Одержано розрахункові співвідношення для визначення комплексу релаксаційних характеристик наповненого пентапласту. Визначено температурні інтервали релаксаційних переходів, послідовність перебігу їх при нагріванні, а також розраховано кінетичні параметри спо-

стережуваних релаксаційних переходів, а саме, передекспонентних мно-
жників у рівнянні Больцманна–Арреніюса й енергій активації відповід-
них релаксаційних процесів.

This paper presents the results of the thermomechanical and relaxation prop-
erties' studies of polymer composite materials based on high-molecular-
weight polyester penton. Samples for research are obtained by thermal press-
ing. The thermal deformation of composites of the penton–silver iodide (AgI)
and penton–multilayer carbon nanotubes (CNTs) systems in the vicinity of
the glass transition temperatures of the penton ($253\text{ K} < T < 373\text{ K}$) is stud-
ied. As revealed, the glass transition process of the amorphous part of the
polymer is divided into two components, low- and high-temperature ones,
associated with the existence of a more ordered phase located near the filler
particles and a less ordered phase, respectively. The last one is not affected by
the filler and, in fact, represents an unfilled polymer or a polymer in a vol-
ume that is not affected by the influence of filler particles. The features of
the modifying effect of various fillers on the parameters of the glass transi-
tion process of the polymer component with varying degrees of structure or-
dering are analysed. As shown, for polymer composite materials, which in-
clude polymers capable of crystallization, namely, dispersion-filled high-
molecular-weight polyesters, a thermomechanical method for analysing re-
laxation processes can be applied. Basing on the penton–AgI and penton–
CNT systems, the composite multiplet dependences of $d\varepsilon/dT$, the shape of
which is caused by the influence of structurally active particles of silver io-
dide and carbon nanotubes on the molecular mobility of various structural
units of the polymer component, are analysed in the glass-transition temper-
ature range. For determining the parameters of relaxation processes, the
graphical method of analysing the experimental results presented in the
 $\ln\tau = f(1/T)$ coordinates, where τ is the relaxation time, is used. The calcula-
tion relations for determining the complex of relaxation characteristics of a
filled penton are obtained. The temperature ranges of relaxation transitions,
the sequence of their occurrence upon heating, and the kinetic parameters of
the observed relaxation transitions are calculated; namely, the pre-exponent
in the Boltzmann–Arrhenius equation and the activation energies of the cor-
responding relaxation processes are determined. As revealed, unlike penton–
AgI composites, most penton–CNT composites are characterized by a de-
crease in the intensity of the relaxation α' -transition. This is additionally in-
dicates a strong structuring effect of carbon nanotubes on the penton and the
formation of a penton layer adjacent to the filler particles with a more or-
dered structure comparing to pure polymer structure.

Ключові слова: полімер, пентапласт, йодид срібла, вуглецеві нанотрубки,
термомеханічна метода, релаксація.

Key words: polymer, penton, silver iodide, carbon nanotubes, thermome-
chanical method, relaxation.

(Отримано 26 грудня 2019 р.; після доопрацювання — 9 грудня 2020 р.)

1. ВСТУП

Відомо, що релаксаційні переходи в полімерах пов'язані з молекулярною рухливістю різних структурних елементів, які входять до тих чи інших підсистем полімера. У цілому релаксаційні переходи та характерні часи релаксації структурних елементів визначаються дискретним спектром часів релаксації цих елементів. Модифікація полімерних матеріалів дисперсними наповнювачами приводить до зміни структури полімера як системи та приводить до виникнення нових релаксаційних процесів. В залежності від властивостей наповнювачів їхній модифікувальний вплив на релаксаційні властивості полімерних композиційних матеріалів є різним.

Метою даної роботи було з'ясування впливу наповнювачів різної природи на релаксаційні властивості високостабільного та хемічно стійкого високомолекулярного полієфіру — пентапласту [1].

Відомо [2], що введення наповнювачів до складу полімерних матеріалів змінює структуру полімера в результаті взаємодії сегментів макромолекул із поверхнею частинок наповнювача, що приводить до утворення фізичних зв'язків полімер–наповнювач. Наповнені полімери можна уявити як багатофазні системи, що складаються з більш впорядкованої фази, розміщеної біля частинок наповнювача, та менш впорядкованої фази, на яку не поширюється вплив наповнювача. Тобто полімерна система за межами дії частинок наповнювача по суті являє собою ненаповнений полімер або полімер, в об'ємі якого не відчувається вплив частинок наповнювача. Для таких наповнених полімерних систем характерними є дві або декілька температур склування, що відповідають склуванню менш впорядкованої (T_{α}) та більш впорядкованої фази ($T_{\alpha'}$). Як правило, $T_{\alpha'} > T_{\alpha}$, оскільки у більш впорядкованій фазі істотно понижена сегментальна рухливість макромолекул. Як показують результати наших досліджень, такий характер впливу наповнювачів є характерним і для композитів систем пентапласт–AgI і пентапласт–ВНТ.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В якості наповнювачів були використані суперйонний матеріал, — йодид срібла (AgI) [3] з розмірами частинок у 1–6 мкм та формою, подібною до прямокутного паралелепіпеда із співвідношенням сторін 1:1:3 і 1:1:2, — і кислотно очищені від мінеральних домішок багатошарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ) із зовнішнім діаметром у 10–40 нм, питомою поверхнею у 200–400 м²/г і питомим електричним опором у 0,05–0,1 Ом·см.

Зразки систем пентапласт–AgI і пентапласт–ВНТ готували в наступному T – p – t -режимі: нагрівання зі швидкістю у 0,058 К/с, витримка при 483 К протягом 15 хв. під тиском у 20 МПа, охолоджен-

ня із розтопу зі швидкістю у 0,008 К/с, що відповідає оптимальним технологічним умовам переробки композита з урахуванням властивостей як наповнювача, так і полімерної матриці.

Особливості термомеханічної поведінки композитів систем пентапласт–AgI і пентапласт–ВНТ досліджували методом пенетрації в режимі одновісного постійного навантаження ($\sigma = 0,5$ МПа) на установці УИП-70М. Лінійний нагрів зразків здійснювали зі швидкістю у 0,042 К/с. Дослідження проводили в температурному інтервалі 173–453 К.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати досліджень теплової деформації композитів систем пентапласт–AgI і пентапласт–ВНТ в області склування полімерної матриці одержували у вигляді графіків залежності $\varepsilon = f(T)$ (рис. 1, 2), де ε — відносне видовження зразків за одночасної дії на полімер силового та температурного полів.

Аналіза результатів на рис. 1 і рис. 2 показує, що у температурному інтервалі $273\text{ К} < T < 353\text{ К}$ на температурних залежностях відносної деформації композитів систем пентапласт–AgI і пентапласт–ВНТ спостерігається релаксаційний процес склування пентапласту, що розділяється на дві складові — низько- (T_{α}) та високотемпературну ($T_{\alpha'}$). Низькотемпературний α -релаксаційний перехід у системі пентапласт–ВНТ спостерігається на 4–5 К нижче, ніж у системі пентапласт–AgI, а концентраційні залежності T_{α} $f(\varphi)$ для обох систем є достатньо схожими. Так, у концентраційній області $0 < \varphi < 0,5$ об. % температури α -релаксації систем пентапласт–AgI і пентапласт–ВНТ набувають мінімальних значень у 287 К і 282 К відповідно, а при збільшенні концентрації до 2 об. % — зростають на величину близько 6 К.

Отже, за характером зміни концентраційної залежності температури релаксаційного α -переходу можна уявно поділити на дві ділянки — $0 < \varphi \leq 0,5\%$ і $\varphi > 0,5\%$. На першій ділянці з концентраціями наповнювача від 0 до 0,5% зі збільшенням вмісту AgI і ВНТ спостерігається деяке пониження температури початку процесу склування, що найбільш ймовірно викликано структурною активністю наповнювача. Як показали рентгеноструктурні дослідження [4], при невеликих концентраціях наповнювача спостерігається пониження загального ступеня кристалічності пентапласту. Це спричинює підвищення рухливості кінетичних одиниць полімерних ланцюгів і сприяє більш інтенсивному їхньому молекулярному руху. На другій ділянці при збільшенні концентрації наповнювача від 0,5 до 2% частинки AgI і ВНТ виступають у ролі зародків структуроутворення і таким чином обмежують рухливість окремих ланок макромолекул поблизу своєї поверхні, а в результаті темпера-

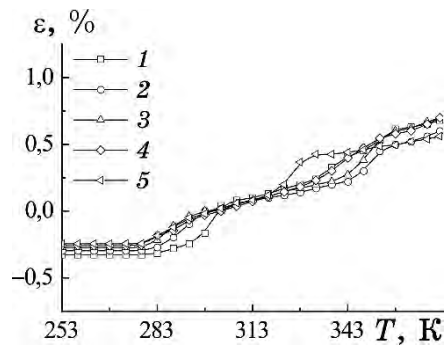


Рис. 1. Температурні залежності відносної деформації композитів системи пентапласт–AgI з об'ємними концентраціями 0% (1), 0,19% (2), 0,37% (3), 0,75% (4) та 2% (5).¹

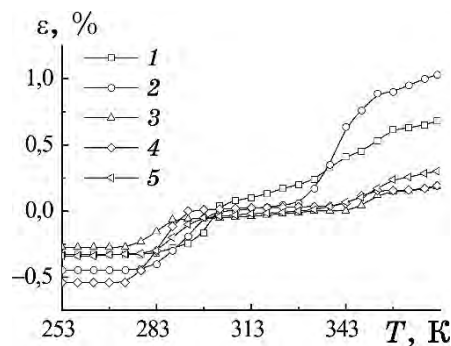


Рис. 2. Температурні залежності відносної деформації композитів системи пентапласт–BHT з об'ємними концентраціями 0% (1), 0,19% (2), 0,37% (3), 0,75% (4) та 2% (5).²

тура початку процесу склування підвищується.

Високотемпературна складова процесу склування для композитів обох систем характеризується оберненим до низькотемпературної складової характером залежності $T_{\alpha'} = f(\varphi)$. При цьому відбувається деяке зміщення в бік менших концентрацій, яке також може бути розділене на дві ділянки — $0 < \varphi \leq 0,37\%$ і $\varphi > 0,37\%$.

Для дослідження релаксаційних властивостей полімерних матеріалів, окрім методи релаксаційної спектроскопії, може бути використаною також термомеханічна метода. Цю методу можна використати для визначення температури релаксаційного переходу за змінами кута нахилу температурної залежності теплової деформації полімерних зразків або по стрибкоподібних змінах температурного коефіцієнта лінійного розширення полімера при нагріванні [5].

Відомо, що за відсутності фазових і релаксаційних переходів збі-

льшення лінійних розмірів полімерного зразка при нагріванні описується рівнянням $l = l_0(1 + \alpha T)$, де l_0 і l — лінійні розміри зразка при початковій температурі та температурі T відповідно; α — температурний коефіцієнт лінійного розширення. Цю залежність можна представити також у вигляді $\varepsilon = \alpha T$. Після диференціювання останнього рівняння по часу із врахуванням, що в умовах нагрівання з постійною швидкістю $T = T_0 + \nu t$, де T_0 — початкова температура, від якої здійснюється нагрівання, ν — швидкість нагрівання, t — час нагрівання, одержимо $d\varepsilon/dt = \alpha \nu$. Отже, за відсутності температурних переходів у полімері при нагріванні величина $d\varepsilon/dt$, яка являє собою швидкість теплової деформації, є сталою. Її зміни свідчать про перебіг у полімері при нагріванні релаксаційних процесів.

За результатами, представленими на рис. 1 і рис. 2, було проведено розрахунки температурних залежностей величини $d\varepsilon/dt$ для компо-

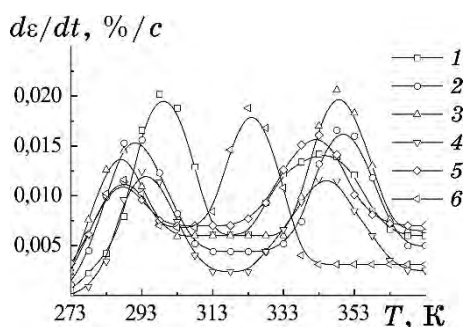


Рис. 3. Температурні залежності величини $d\varepsilon/dt$ для деяких композитів системи пентапласт–AgI з об'ємними концентраціями 0% (1), 0.19% (2), 0.37% (3), 0.5% (4), 0.75% (5) та 2% (6).³

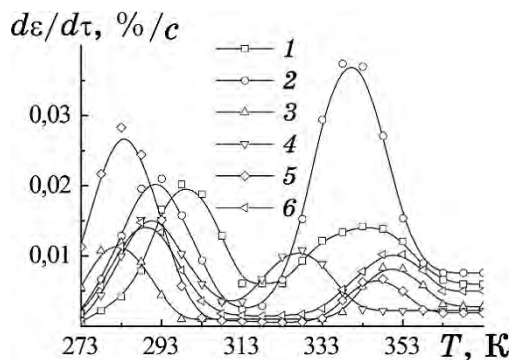


Рис. 4. Температурні залежності величини $d\varepsilon/dt$ для деяких композитів системи пентапласт–ВНТ з об'ємними концентраціями 0% (1), 0.19% (2), 0.37% (3), 0.5% (4), 0.75% (5) та 2% (6).⁴

зитів систем пентапласт–AgI (рис. 3) та пентапласт–ВНТ (рис. 4).

Аналіза рис. 3 та рис. 4 показує, що температурні залежності $d\varepsilon/dt$ для композитів на основі пентапласту характеризуються мультіплетністю і для детальної аналізи параметрів потребують використання запропонованої нами методики розділення максимумів [6]. Максимуми на кривих залежності $d\varepsilon/dt = f(T)$ відповідають релаксаційним переходам, що відбуваються в полімерах.

Схематично загальний вигляд температурних залежностей $d\varepsilon/dt$ для композитів систем пентапласт–AgI і пентапласт–ВНТ в околі низькотемпературної та високотемпературної складових релаксаційного процесу склування в полімерних системах схематично може бути представлений, як на рис. 5.

На ділянках cd та fg залежностей $d\varepsilon/dt = f(T)$ відношення $d\varepsilon/dt = \alpha v = \text{const}$ ($v \approx 0,042$ К/с з умов проведення експерименту); тому стає можливим визначення коефіцієнтів лінійного розширення для композитів систем пентапласт–AgI і пентапласт–ВНТ. Із результатів проведених досліджень коефіцієнт лінійного розширення дорівнює $8 \cdot 10^{-5}$ К $^{-1}$ та збігається із результатами досліджень теплового розширення наповненого пентапласту, проведених нами у роботі [7] методом лінійної дилатометрії.

В областях температур 278–308 К і 328–358 К для композитів обох систем величина $d\varepsilon/dt$ набуває максимальних значень, що свідчить про перебіг у полімерній складовій композита релаксаційних переходів.

Відомо, що величина $d\varepsilon/dt$ лінійно пов'язана з коефіцієнтом α , а величина α , в свою чергу, прямо пропорційна теплоємності у відповідності із Грюнайзеновим співвідношенням

$$\alpha K_T = \gamma C_V V^{-1}, \quad (1)$$

де K_T — модуль об'ємного стиснення, γ — Грюнайзенів параметер, C_V — теплоємність при сталому об'ємі, V — об'єм тіла.

Таким чином, можна припустити, що результати досліджень те-

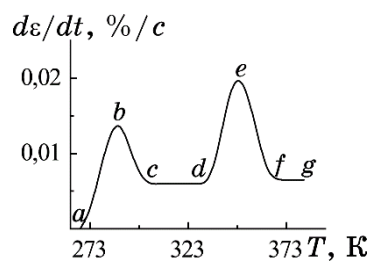


Рис. 5. Схематичне зображення температурної залежності $d\varepsilon/dt$ для деяких композитів систем пентапласт–AgI і пентапласт–ВНТ.⁵

плового розширення та теплоємності добре корелюють, що із незначним відхиленням в область вищих температур підтверджується результатами наших досліджень релаксаційних властивостей розглядуваних систем, виконаних калориметричною метою.

Для релаксаційного процесу справедливий вираз [8–11]

$$\Delta x = \Delta x_0 \exp(-t/\tau_i), \quad (2)$$

де Δx_0 і Δx — відхилення вимірюваної величини від рівноважного значення для початкового та даного моменту часу t , τ_i — час релаксації. У даному випадку міряною величиною є деформація ε ; тому вираз (2) можна записати у наступному вигляді:

$$\varepsilon_\infty - \varepsilon = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0) \exp(-t/\tau_i), \quad (3)$$

де ε_∞ , ε_0 і ε — рівноважне, початкове та поточне значення величини теплової деформації відповідно.

Продиференціюємо вираз (3) по часу із врахуванням того факту, що значення ε_∞ і ε_0 для цього релаксаційного переходу є сталими:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0) \frac{\exp(-t/\tau_i)}{\tau_i}.$$

Одержаний вираз можна записати в такій формі:

$$\tau_i = \frac{(\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)}{d\varepsilon/dt} \exp(-t/\tau_i).$$

Із врахуванням виразу (3) одержуємо:

$$\tau_i = \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon}{d\varepsilon/dt}. \quad (4)$$

В свою чергу, залежність часу релаксації τ_i від температури описується відомою формулою Больцманна–Арреніюса [12, 13]:

$$\tau_i = \tau_{0i} \exp(U_i/(RT_i)). \quad (5)$$

Передекспоненційний множник τ_{0i} у формулі Больцманна–Арреніюса (5) — це коефіцієнт, значення якого залежить від розмірів i -ї кінетичної одиниці, що бере участь у даному релаксаційному процесі, та особливостей її внутрішньої структури. Кожна група релаксаційних переходів характеризується своїм значенням τ_{0i} . Наприклад, для групи сегментальних α -процесів релаксації (склування) маємо значення $\tau_{0i} \cong 5 \cdot 10^{-12}$ с ($\pm 20\%$) (що і підтверджується даними, яких наведено нижче у табл. 1 і 2; крім того, такі значення

підтверджуються даними, одержаними методом диференційної сканівної калориметрії). Для простих кінетичних одиниць фізичний зміст передекспоненти може бути інтерпретований як час однієї спроби кінетичної одиниці перейти через енергетичний бар'єр завдяки активації тепловими коливаннями, причому час однієї спроби дорівнює періоду коливань i -ї кінетичної одиниці. Також у (5) U_i — енергія активації i -го релаксаційного переходу, а R — універсальна газова стала.

Підставимо вираз (4) у вираз (5):

$$\frac{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon}{d\varepsilon/dt} = \tau_{0i} \exp\left(\frac{U_i}{RT_i}\right). \quad (6)$$

Прологаритмувавши рівняння (6), остаточно маємо:

$$\lg \frac{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon}{d\varepsilon/dt} = \lg \tau_{0i} + \frac{U_i}{2,3RT_i}. \quad (7)$$

Якщо і оскільки τ_{0i} та U_i не залежать від часу, то в координатах $\lg \tau_i - 1/T$ одержується пряма для i -го релаксаційного процесу, тобто з рівняння (7) видно, що вираз, що стоїть у лівій частині та дорівнює $\lg \tau_i$, лінійно залежить від оберненої температури. При визначенні параметрів релаксаційного процесу використовуємо графічну методу [8] аналізу експериментальних результатів, що подаються залежністю $\lg \tau = f(T^{-1})$: енергію активації знаходимо з нахилу прямої, оскільки $d(\lg \tau_i)/d(1/T) = U_i/(2,3R)$, а передекспоненту τ_{0i} визначаємо з відрізка, що відтинається на осі ординат.

На рисунках 6 і 7 наведено залежності логаритмів часів релаксації від оберненої температури для релаксаційних переходів, пов'язаних з низькотемпературною та високотемпературною складовими процесу склування у композитах систем пентапласт–AgI і пентапласт–ВНТ відповідно.

Таким чином, на основі аналізу параметрів низькотемпературної α - та високотемпературної α' -релаксації пентапласту у складі систем пентапласт–AgI і пентапласт–ВНТ було проведено розрахунок комплексу релаксаційних характеристик композитів, результати якого наведено у табл. 1 і 2.

4. ВИСНОВКИ

Аналіз одержаних результатів (табл. 1 і 2) свідчить про те, що процеси α' -релаксації у системі пентапласт–AgI проявляються інтенсивніше, ніж у системі пентапласт–ВНТ. На це вказують температури початку та кінця релаксаційного α' -переходу (рис. 1 і 2), а також величина зміни відносної деформації ($\Delta\varepsilon$) в межах переходу.

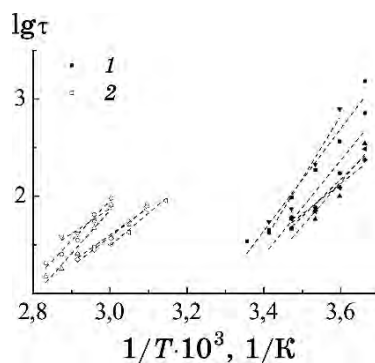


Рис. 6. Залежності $\lg\tau$ від оберненої температури для деяких композитів системи пентапласт–AgI в околі α - (1) та α' -релаксації (2).⁶

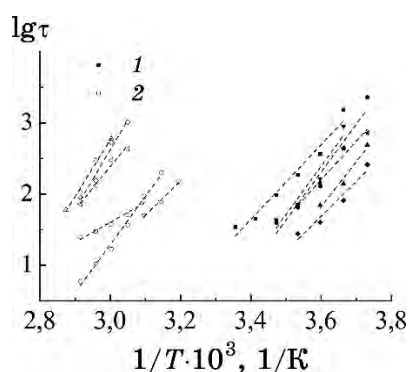


Рис. 7. Залежності $\lg\tau$ від оберненої температури для деяких композитів системи пентапласт–ВНТ в околі α - (1) та α' -релаксації (2).⁷

Виключення становить лише композит із вмістом $\varphi = 0,19\%$ ВНТ.

Для всіх інших досліджених композитів системи пентапласт–ВНТ спостерігається зменшення інтенсивності α' -переходу, що беззаперечно свідчить про інтенсивний структурувальний вплив вуглецевих нанотрубок на пентапласт та утворення пристінного до частинок наповнювача шару пентапласту з більш впорядкованою по відношенню до полімера в об'ємі структурою. Очевидно, що у більш впорядкованій фазі пристінного шару сегментальна рухливість макромолекул полімера знижується, що і підтверджується вищими температурами та значеннями енергії активації α' -переходу, характерними для композитів системи пентапласт–ВНТ.

Окрім того, як видно із порівняння результатів, одержаних при дослідженні механічної та структурної релаксації [14], і значення енергії активації для обох переходів практично збігаються. Таким чином, термомеханічна метода дослідження уможливорює визнача-

ТАБЛИЦЯ 1. Комплекс релаксаційних характеристик низькотемпературної (α) та високотемпературної (α') складових процесу склування деяких композитів системи пентапласт–AgI.⁸

φ , %	T_{α} , К	$T_{\alpha'}$, К	$\tau_{0\alpha} \cdot 10^{-12}$, с	$\tau_{0\alpha'} \cdot 10^{-12}$, с	U_{α} , кДж/моль	$U_{\alpha'}$, кДж/моль
0	299	345	4,7	5,3	77,7	88,6
0,19	290	350	4,5	5,4	75,3	90,0
0,37	287	248	4,5	5,4	74,5	90,0
0,5	288	246	4,5	5,3	74,6	88,6
0,75	288	342	4,5	5,3	74,8	87,3
2	292	332	4,6	5,1	75,9	84,7

ТАБЛИЦЯ 2. Комплекс релаксаційних характеристик низькотемпературної (α) та високотемпературної (α') складових процесу склування деяких композитів системи пентапласт–ВНТ.⁹

φ , %	T_{α} , К	$T_{\alpha'}$, К	$\tau_{0\alpha} \cdot 10^{-12}$, с	$\tau_{0\alpha'} \cdot 10^{-12}$, с	U_{α} , кДж/моль	$U_{\alpha'}$, кДж/моль
0	299	345	4,7	5,3	77,7	88,6
0,19	292	351	4,6	5,2	76,0	87,3
0,37	282	353	4,4	5,5	73,2	91,3
0,5	283	350	4,4	5,5	73,3	90,8
0,75	283	346	4,4	5,4	73,5	90,0
2	289	338	4,5	5,3	75,0	89,6

ти температурні інтервали релаксаційних переходів у наповнених полімерах, послідовність перебігу їх при нагріванні, а також розраховувати кінетичні параметри релаксаційних переходів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ю. А. Мулин, И. К. Ярцев, *Пентапласт* (Ленинград: Химия: 1975).
2. Ю. С. Липатов, *Межфазные явления в полимерах* (Киев: Наукова думка: 1980).
3. Ю. Я. Гуревич, *Твердые электролиты* (Москва: Наука: 1986).
4. М. І. Шут, Г. В. Рокицька, М. О. Рокицький, В. В. Левандовський, О. І. Оранська, *Науковий часопис НПУ імені М. П. Драгоманова. Серія 1. Фізико-математичні науки*, **12**: 6 (2011).
5. Н. Б. Валиотти, Г. Е. Заиков, *Пластические массы*, **10**: 90 (1989).
6. Г. В. Рокицкая, Н. И. Шут, М. А. Рокицкий, *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*, **2**: 95 (2017).
7. M. I. Shut, M. A. Rokitskiy, G. V. Rokitskaya, A. M. Shut, and T. G. Sichkar, *Abstracts of 3rd CEEP Workshop on Polymer Science* (23–26

- September, 2015*) (Lasi: 2015), p. 195.
8. Г. М. Бартенева, А. Г. Бартенева, *Релаксационные свойства полимеров* (Москва: Химия: 1992).
 9. Г. М. Бартенева, Н. И. Шут, С. В. Баглюк, В. Г. Рупышев, *Высокомолек. соед. А*, **30**, № 11: 2294 (1988).
 10. Г. М. Бартенева, Н. И. Шут, А. В. Касперский, *Высокомолек. соед. А*, **30**, № 5: 328 (1988).
 11. N. I. Shut, G. M. Bartenev, and A. V. Kaspersky, *Acta Polym.*, **40**, No. 8: 529 (1989).
 12. N. I. Shut, G. M. Bartenev, M. V. Lasorenko, and T. G. Sichkar, *Acta Polym.*, **42**, No. 6: 384 (1991).
 13. M. I. Shut, M. A. Rokitskiy, A. M. Shut, and G. V. Rokitskaya, *Functional Materials*, **20**, No. 2: 221 (2013).
 14. М. І. Шут, М. О. Рокицький, Г. В. Рокицька, А. М. Шут, І. М. Стасюк, *Фізика аеродисперсних систем*, **55**: 8 (2018).

REFERENCES

1. Yu. A. Mulin and I. K. Yartsev, *Pentaplast* [Penton] (Leningrad: Khimiya: 1975) (in Russian).
2. Yu. S. Lipatov, *Mezhfaznyye Yavleniya v Polimerakh* [Interfacial Phenomena in Polymers] (Kiev: Naukova Dumka: 1980) (in Russian).
3. Yu. Ya. Gurevich, *Tverdye Ehlektrolity* [Solid Electrolytes] (Moscow: Nauka: 1986) (in Russian).
4. M. I. Shut, H. V. Rokytska, M. O. Rokytskyi, V. V. Levandovskyi, and O. I. Oranska, *Naukovyi Chasopys NPU imeni M. P. Drahomanova. Seriya 1. Fizyko-Matematychni Nauky*, **12**: 6 (2011) (in Ukrainian).
5. N. B. Valiotti and G. E. Zaikov, *Plasticheskie Massy*, **10**: 90 (1989) (in Russian).
6. H. V. Rokytska, M. I. Shut, and M. A. Rokytskyi, *Zhurnal Belorusskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Fizika*, **2**: 95 (2017) (in Russian).
7. M. I. Shut, M. A. Rokitskiy, G. V. Rokitskaya, A. M. Shut, and T. G. Sichkar, *Abstracts of 3rd CEEP Workshop on Polymer Science (23–26 September, 2015)* (Lasi: 2015), p. 195.
8. G. M. Bartenev and A. G. Barteneva, *Relaksatsionnye svoystva polimerov* [Relaxation properties of polymers] (Moskva: Khimiya: 1992) (in Russian).
9. G. M. Bartenev, M. I. Shut, S. V. Baglyuk, and V. G. Rupyshev, *Vysokomolek. Soed. A*, **30**, No. 11: 2294 (1988) (in Russian).
10. G. M. Bartenev, M. I. Shut, and A. V. Kasperskiy, *Vysokomolek. Soed. A*, **30**, No. 5: 328 (1988) (in Russian).
11. N. I. Shut, G. M. Bartenev, and A. V. Kaspersky, *Acta Polym.*, **40**, No. 8: 529 (1989).
12. N. I. Shut, G. M. Bartenev, M. V. Lasorenko, and T. G. Sichkar, *Acta Polym.*, **42**, No. 6: 384 (1991).
13. M. I. Shut, M. A. Rokitskiy, A. M. Shut, and G. V. Rokitskaya, *Functional Materials*, **20**, No. 2: 221 (2013).
14. М. І. Шут, М. О. Рокитський, Н. В. Рокитська, А. М. Шут, І. М. Стасіук, *Фізика Аеродисперсних Систем*, **55**: 8 (2018) (in Ukrainian).

¹*M. P. Drahomanov National Pedagogical University,
9, Pirogov Str.,
UA-01030 Kyiv, Ukraine*

²*Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
48, Kharkiv Highway,
UA-02160 Kyiv, Ukraine*

³*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Prosp. Peremohy,
UA-03056 Kyiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Temperature dependences of the relative deformation of penton–AgI system composites with volume concentrations: 0% (1), 0.19% (2), 0.37% (3), 0.75% (4) and 2% (5).

² **Fig. 2.** Temperature dependences of the relative deformation of penton–CNT system composites with volume concentrations: 0% (1), 0.19% (2), 0.37% (3), 0.75% (4) and 2% (5).

³ **Fig. 3.** Temperature dependences of the $d\varepsilon/dt$ values of some penton–AgI system composites with volume concentrations: 0% (1), 0.19% (2), 0.37% (3), 0.75% (4) and 2% (5).

⁴ **Fig. 4.** Temperature dependences of the $d\varepsilon/dt$ values of some penton–CNT system composites with volume concentrations: 0% (1), 0.19% (2), 0.37% (3), 0.75% (4) and 2% (5).

⁵ **Fig. 5.** Schematic representation of $d\varepsilon/dt$ –temperature dependence of some penton–AgI and penton–CNT systems' composites.

⁶ **Fig. 6.** Dependences of $\lg \tau$ on inverted temperature of some penton–AgI system composites in the α - (1) and α' -relaxation (2) vicinity.

⁷ **Fig. 7.** Dependences of $\lg \tau$ on inverted temperature of some penton–CNT system composites in the α - (1) and α' -relaxation (2) vicinity.

⁸ **TABLE 1.** The complex of relaxation characteristics of the low-temperature (α) and high-temperature (α') components of the glass-transition process of some penton–AgI system composites.

⁹ **TABLE 2.** The complex of relaxation characteristics of the low-temperature (α) and high-temperature (α') components of the glass-transition process of some penton–CNT system composites.

PACS numbers: 68.43.Mn, 81.05.Rm, 82.45.Fk, 82.45.Gj, 82.45.Yz, 82.47.Uv, 82.47.Wx

Energy Characteristics of Hybrid Electrochemical Systems of the C/Li₂SO₄/Li_{1.2}Mn_{1.8}O₄ Type

B. K. Ostafiychuk¹, N. Ya. Ivanichok¹, B. I. Rachiy¹, M. I. Kolkovskiy¹,
R. P. Lisovskiy², and R. V. Ilnitsky¹

¹*SHEE ‘Vasyl Stefanyk Precarpathian National University’,
57, Shevchenko Str.,
UA-76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*
²*Ivano-Frankivsk National Medical University,
2, Halytska Str.,
UA-76000 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

Potentiodynamic and galvanostatic investigations of hybrid electrochemical capacitor (HEC) models formed on the base of nanoporous carbon material (NCM) are performed. NCM is obtained from raw materials of plant origin (hemp fire) and modified lithium–manganese spinel Li_{1.2}Mn_{1.8}O₄. The influence of the surface morphology of carbon material on the electric capacity of the HEC is revealed. The total electric capacitance of the HEC models is determined, and its distribution is carried out on the capacitance, which is ensured by the formation of a double electric layer (DEL), and the redox capacitance due to the passage of Faraday reverse reactions.

Проведено потенціодинамічні та гальваностатичні дослідження макетів гібридних електрохімічних конденсаторів (ГЕК), сформованих на основі нанопористого вуглецевого матеріялу (НВМ), одержаного із сировини рослинного походження (костри коноплі), та модифікованої літій-манганової шпінелі Li_{1.2}Mn_{1.8}O₄. Встановлено вплив морфології поверхні НВМ на величину електроємності ГЕК. Визначено загальну електричну місткість макетів ГЕК і проведено розподіл її на місткість, яка забезпечується формуванням подвійного електричного шару, і окиснювально-відновну місткість за рахунок проходження Фарадейових зворотніх реакцій.

Key words: nanoporous carbon, hybrid electrochemical capacitor, aqueous electrolyte, capacity, electrochemical properties.

Ключові слова: нанопористий вуглець, гібридний електрохімічний конденсатор, водний електроліт, місткість, електрохімічні властивості.

(Received 5 March, 2020)

1. INTRODUCTION

Modern batteries provide high specific energy, which makes them ideally suited for wide practical application, but their low specific power is their disadvantage. Nevertheless, electrochemical capacitors (supercapacitors) have significantly higher values of specific power, which is several times higher than the specific power of batteries, but do not have sufficient specific energy. The specific capacity of such devices is mainly determined by the electrolytically accessible surface area of the electrode material. Supercapacitors content is based on high-porosity materials such as nanoporous carbon, carbon nanotubes or graphene. Moreover, the HECs concept is aimed at filling the energy range formed between batteries and electrochemical capacitors. Thus, in HEC research, the design of a single cell is asymmetric, in which both the capacitance of the DEL in the carbon electrode and the pseudocapacitance of the electrode material of the supercapacitors and battery respectively are used [1]. HEC have a higher specific energy compare to symmetric capacitors, due to the higher operating voltage of the cell. The operating voltage of such capacitors is in the range of 1.8–2 V of aqueous electrolytes, which can significantly increase their specific energy [2]. In this work, we conducted a research of the relationship between the energy parameters of hybrid electrochemical systems in a 1 M aqueous solution of Li_2SO_4 salt and the parameters of the porous structure of carbon materials.

2. OBJECTS AND METHODS

NCM was obtained by the method of thermochemical activation of plant biomass with orthophosphoric acid hemp fires in an argon atmosphere at a temperature of 550°C. The ratio between the amount of acid and the precursor was 0.25:1–2.00:1 in increments of 0.25 [3]. The obtained activated carbon was used as the cathode material for the HECs. The synthesis of modified lithium–manganese spinel with the composition $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ was carried out using ceramic technology, which was tested and research. A heterogeneous single-phase system was obtained in the process of solid-phase sintering with a predictable composition, morphology, and structure for use in HEC as anode material [4]. The specific energy characteristics of the $\text{NCM}/\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ hybrid electrochemical capacitor were carrying out by the potentiodynamic and galvanostatic methods using a two-electrode cell. The preparations of electrodes were based on a mixture of the active material, the conductive additive SUP T-50 (China) and the polyvinylidene fluoride material (F-42L) at a ratio of 75:20:5, respectively. $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ and NCM were used as positive and negative electrodes, respectively, and 10 mg of

each were pressed into a 5 mm×5 mm nickel wire mesh and placed in an electrochemical cell. The unipolar aqueous solution of lithium sulphate was used as an electrolyte. Electrochemical research were performed an Autolab PGSTAT/FRA-2 spectrometer in galvanostatic and potentiodynamic modes. The charge–discharge measurements were done at current value at 1 mA. Cyclic voltammetry measurements were performed at scan rates from 1 to 16 mV/s.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The energy characteristics of electrochemical systems largely depend on the characteristics of the polarized electrode. Theoretically, high values of material capacitance are provided by a large surface area of NCM. However, the practical situation is more complicated, and usually, the measured capacitance does not have a linear relationship with the specific surface area of the electrode material. The main reason for this is that nanopores with a small diameter are inaccessible to the electrolyte solution due to the fact that the ions, together with their solvations, are shells too large to enter the nanopores. Therefore, the surface area of these inaccessible nanopores will not contribute to the total capacity of the DEL of the electrode material. In order to improve the specific energy characteristics of the HEC, it is necessary to research the relationship between the structural characteristics (specific surface area, pore size distribution and pore volume) of the carbon material and redox reactions on the Faraday electrode. Thus, potentiodynamic investigations with a scan rate from 1 to 16 mV/s within the operating potentials of 0–1 V (Fig. 1) were performed in order to obtain information on the boundaries potentials, turnover reactions, kinetics and the capacity of the electrochemical cell.

The shape of voltammograms (Fig. 1) is typical and almost the same for all systems. It is characteristic of electrochemical systems, with polarized and non-polarized Faraday electrodes, on which redox reactions occur (the process of intercalation–deintercalation of lithium ions into a spinel structure). The specific capacity of the HEC based on carbon material was determined (Fig. 2) due to obtained potentiodynamic curves (Fig. 1).

The determination of the maximum working voltage of the research electrochemical system was carried out by voltammetry. The cycling procedure of sample was carried out by increasing the maximum working potential from 1 V to 1.8 V with 0.2 V steps. The CVA voltamperograms for HEC based on cathode of C075 is shown in Fig 3. More than 50 charge–discharge cycles were conducted for each potential window to detect gas evolution and degradation of the electrodes. In the entire potential window, the electrochemical behaviour of the HEC is stable.

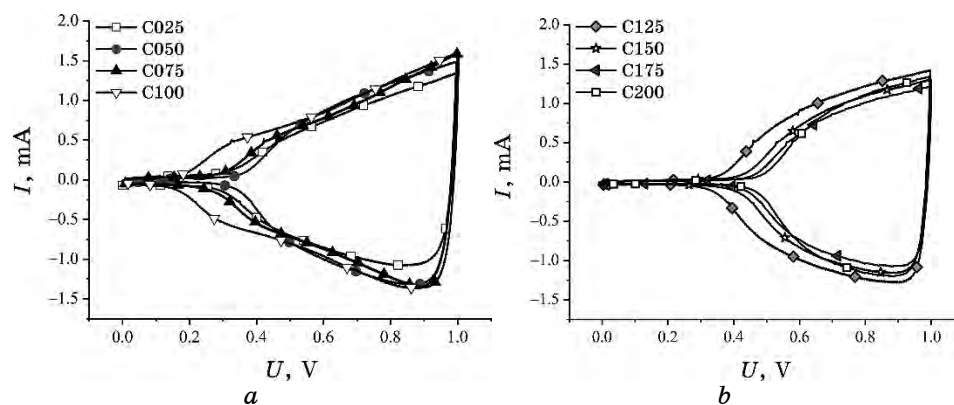


Fig. 1. Cyclic voltammograms of HEC based on materials: a) C025-C100; b) C125-C200.

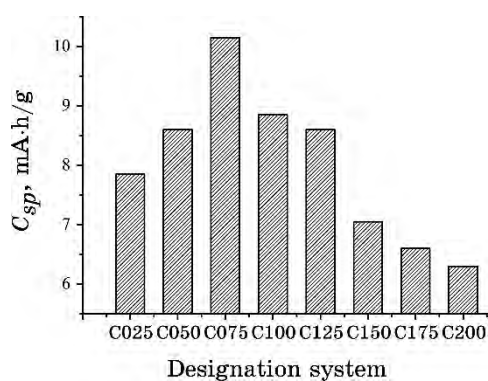


Fig. 2. The specific capacity of HEC based on the obtained NCM.

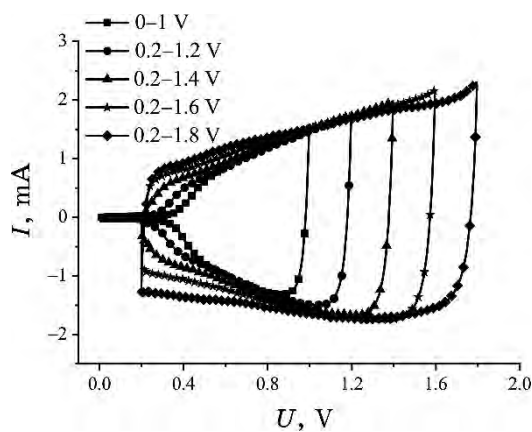


Fig. 3. Cyclic voltammograms of HEC based on material C075.

However, with a potential increase of more than 1.8 V, gas evolution processes occur, which lead to the destruction of the electrochemical system. At potentials of 0–0.2 V, the capacity of the electrochemical system is provided solely by the capacity of the polarized electron based on the NCM (Fig. 3). At potentials of 0–0.2 V, the capacity of the electrochemical system is provided by the capacity of the polarized electrode based on the NCM (Fig. 3). The voltammograms for other systems are almost identical in shape, but the values of charge–discharge are current differ.

The dependence of the specific capacity of the HEC on the used carbon material and the working voltage window was determined based on the voltammograms data (Fig. 4). Moreover, it was determined that the HEC based on the cathode material of carbon C075, has a maximum specific capacity of 35 mA·h/g with a maximum cell voltage of 1.8 V. Thus, the obtained result is explained by the properties of NCM material (C075) has the highest specific surface area ($S_{\text{BET}} = 1990 \text{ m}^2/\text{g}$) and the optimal pore distribution for access of the electrolyte solution into the volume of material, which has one of the highest surface areas among the obtained (investigated) samples [3].

The kinetics of charge accumulation in the HEC was research with increasing scan rate from 1 to 16 mV/s in a potential window of 0.2–1.8 V. The dependence of the specific capacitance on the scan rate for HEC is presented in Fig. 5.

The dependence of the specific capacitance on the scan rate for HEC is presented in Fig. 5. There is a monotonous decrease in the specific capacitance with increasing of scan rates for all electrochemical systems. Thus, at relatively high scan rate, the intercalation–deintercalation process of Li^+ ions into the spinel structure on a non-polarized electrode does not have time to fully occur, as well as insufficient mobility of electrolyte ions within the certain pores on the carbon electrode (especially, submicropores whose surface only partially available for electrolyte).

The total capacity of the HEC can be divided into the capacity, of a double electric layer (C_{DEL}) on the polarized electrode and diffusion-controlled redox capacity due to the Faraday reverse redox reactions (C_F) of the non-polarized electrode [5], which can be calculated based on obtained curves Fig. 5. In the kinetic model [5], it is assumed that the scan rate affects the total specific capacity of the electrochemical system, since the diffuse component of the capacitance (C_F) is a function of the reaction time. Therefore, the scan rate can be considered inverse to the time of diffusion $C = C_{s=\infty} + as^{-1/2}$ where a is a constant, $C_{sp} = C_{s=\infty}$. The specific capacity of electrochemical systems linearly depends on $s^{-1/2}$, as follows from Fig. 6.

The decrease of the scan rate leads to an increase in the specific capacity of the electrochemical system.

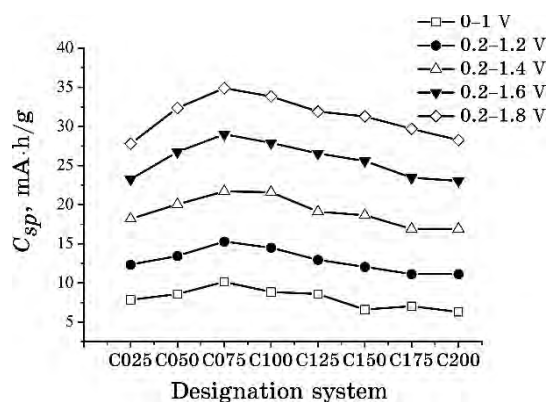


Fig. 4. Specific capacity of HEC based on materials of C025–C200.

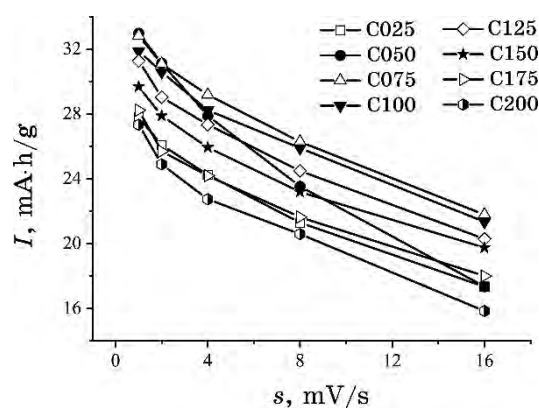


Fig. 5. The dependence of the specific capacitance on the scan rate for HEC.

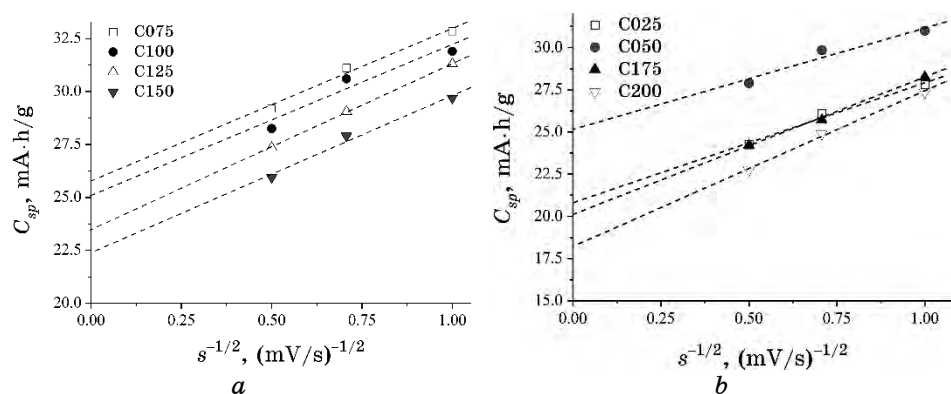


Fig. 6. The dependence of the specific capacitance on $s^{-1/2}$: a) C075, C100, C125, C150; b) C025, C050, C175, C200.

Thus, the dependence of the specific capacity on the scan rate can be extrapolated to the other side to $s = 0$ using the functional dependence on s [5]. Since the C increases linearly with $s^{-1/2}$, then, $1/C$ should decrease linearly with $s^{1/2}$. Then, $1/C = 1/C_{s=0} + bs^{1/2}$ where $C_{s=0}$ is the maximum specific capacity available, b is a constant value (Fig. 7).

The determination of the capacitance, which is ensured by the formation of DEL (C_{DEL}) and the maximum specific capacity (C_{max}) of the studied electrochemical systems (Table), is possible based on of extrapolation of the dependences of C on $s^{1/2}$ and C^{-1} on $s^{1/2}$ of the Y-axis (Fig. 7). It can be concluded that the specific capacity provided by the formation of DEL is within 60–70% of the total specific capacity for all hybrid electrochemical systems under research, and the maximum capacity that can be provided by HEC formed on the base of the obtained materials is $\cong 39 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, when analysing the data in the Table.

A chronopotentiometric research method was used to evaluate the electrode stability and to determine the specific capacitance and energy and the internal resistance of the HEC. Typical charge–discharge curve for HEC based on NCM/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$, which were obtained at 1 mA charge–discharge process (Fig. 8).

The electrochemical cell shows an oblique voltage profile that is characteristic of the capacitive behaviour of supercapacitors formed based on of carbon materials.

Considering the aqueous electrolyte solution, oxygen is simultaneously released on the positive electrode when lithium ions deintercalation from the $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ spinel (charging process) and hydrogen is released on the carbon negative electrode during the adsorption of lithium ions (charging process). However, the voltage of the galvanostatic charge–discharge process of the electrochemical system was controlled in the range from 0.2 to 1.8 V (safe voltage window without O_2 and H_2 emission).

The specific energy characteristics of the HEC were calculated based on the obtained discharge curves (Fig. 8). The highest specific capacity is demonstrated by the C075/ $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ electrochemical cell, about $38.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ at a charge–discharge current of 1 mA, which is correlated with the corresponding values obtained using the potentiodynamic method.

4. CONCLUSIONS

Hybrid electrochemical cells were formed based on of synthesized electrode materials, namely NCM. Thus, NCM was obtained by thermochemical activation of hemp fire with orthophosphoric acid and lithium–manganese spinel of the composition $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$, synthesized according to ceramic technology. The maximum specific capacitance of the HEC was calculated from the data of potentiodynamic and gal-

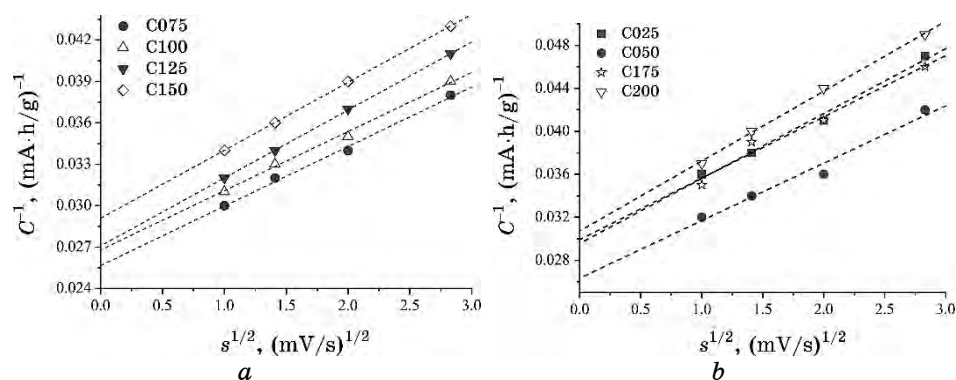


Fig. 7. The dependence of C^{-1} on $s^{1/2}$: a) C075, C100, C125, C150; b) C025, C050, C175, C200.

TABLE. The capacity of the DEL and the maximum specific capacity of the HEC.

HEC	C025	C050	C075	C100	C125	C150	C175	C200
C_{DEL} , mA·h/g	20.89	25.13	26.05	25.02	23.43	22.40	20.06	18.27
C_{max} , mA·h/g	34.28	37.74	39.06	37.45	37.04	34.48	33.33	32.26
$C_{\text{DEL}}/C_{\text{max}}$	0.61	0.67	0.67	0.67	0.63	0.65	0.60	0.57

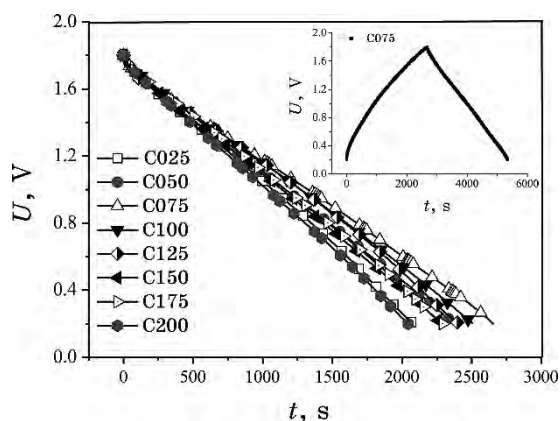


Fig. 8. Charge–discharge curves of HEC.

vanostatic investigation. It was determined that the highest value of specific capacity is about 35 mA·h/g at a cell voltage of 1.8 V and is possessed by an electrochemical system, for which the cathode was made of carbon material C075.

Thus, the specific capacity of the investigated HEC is dependent on the electrochemically accessible surface area of the carbon electrode that is involved in the formation of the DEL. The separation of the total specific capacity of the HEC by the capacity, which is ensured by the formation of a DEL and diffusion-controlled redox capacity due to faraday reverse redox reactions on polarized and non-polarized electrodes, respectively. It was determined that the specific capacity provided by the formation of DEL is in the range of 60–70% of the total specific capacity for all the research hybrid electrochemical systems, and the maximum capacity of the HEC based on of the obtained materials is $\cong 39 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the National Research Foundation of Ukraine (project 2020.02/0043).

REFERENCES

1. A. J. Stevenson, D. G. Gromadskyi, D. Hu, J. H. Chae, L. Guan, L. P. Yu, and G. Z. Chen, *Nanocarbons for Advanced Energy Storage* (Ed. X. L. Feng), (Weinheim: Wiley-VCH: 2015), vol. 1.
2. T. Y. Boychuk, I. M. Budzulyak, N. Y. Ivanichok, R. P. Lisovskiy, and B. I. Rachiy, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **7**, No. 1: 01019 (2015).
3. B. K. Ostafiychuk, R. P. Lisovskiy, A.-S. A. H. Zamil, B. I. Rachiy, V. O. Kotsyubynsky, P. I. Kolkovsky, R. I. Merena, and A. B. Hrubciak, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **11**, No. 3: 03036 (2019).
4. B. K. Ostafiychuk, I. M. Budzulyak, N. Y. Ivanichok, I. M. Gasyuk, R. P. Lisovskiy, B. I. Rachiy, and I. P. Yaremiy, *Physical Surface Engineering*, **10**: 1 (2012).
5. S. Ardizzzone, G. Fregonara, and S. Trasatti, *Electrochimica Acta*, **35**: 1 (1990).

PACS numbers: 61.41.+e, 81.07.Wx, 82.30.Fi, 82.45.Fk, 82.45.Gj, 82.45.Yz, 82.47.-a

Сучасні напрями розвитку технології літій-йонних акумуляторів

Д. О. Третяков

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
вул. Генерала Наумова, 13,
03164 Київ, Україна*

Представлено основні напрями розвитку літій-йонних перезарядних систем накопичення енергії. Показано спроби вдосконалення катодних та анодних матеріалів. Зазначено переваги та недоліки наноструктурованих активних матеріалів і спроби використання покриттів різних типів. Розглянуто напрями вдосконалення рідких, полімерних і твердих електролітів. Описано найпоширеніші технології переробки літій-йонних акумуляторів.

The main directions of development of the lithium-ion rechargeable energy storage systems are presented. Attempts to improve the cathode and anode materials are shown. Advantages and disadvantages of nanostructured active materials and attempts to use coatings of various types are indicated. The directions of improvement of liquid, polymer, and solid electrolytes are considered. The most common technologies for processing the lithium-ion batteries are described.

Ключові слова: літій-йонний акумулятор, анодний матеріал, катодний матеріал, нанотехнології, наноструктурований матеріал, полімерний електроліт, твердий електроліт.

Key words: lithium-ion battery, anode material, cathode material, nanotechnologies, nanostructured material, polymer electrolyte, solid electrolyte.

(Отримано 18 жовтня 2019 р.)

1. ВСТУП

Літій-йонні акумулятори (ЛІА) широко застосовуються в електромобілях, стаціонарних системах зберігання енергії та інших електронних пристроях. Сучасними напрямками вдосконалення, окрім підвищення питомої енергії, є також поліпшення безпеки, збіль-

шення потужности та ресурсу циклування наявних типів ЛІА з метою відповідности сучасним вимогам. Останні дослідження [1–10] показують, що поліпшення властивостей ЛІА тісно пов'язане з використанням нанотехнологій в області катодних та анодних матеріалів.

2. КАТОДНІ МАТЕРІАЛИ

Питома ємність основних типів катодних матеріалів ЛІА за деяким виключенням не перевищує 200 мА·год/г. Теоретична ємність типового матеріалу аноди, — графіту, — складає 372 мА·год/г. Поряд з цим, є обмеження, пов'язані з ресурсом циклування та питомою потужністю. На сьогоднішній час запропоновано декілька типів катодних матеріалів ЛІА, але прогрес в їх комерціалізації достатньо повільний. Найбільш широко вживані катодні матеріали ЛІА мають шарувату структуру, структуру шпінелі й олівіну. Наприклад, до шаруватої структури належать такі матеріали як кобальтит літію LiCoO_2 (LCO) — катодний матеріал, на основі якого компанія Sony випустила в 1991 р. перший комерційний ЛІА, літію–ніклю–кобальту–мангану оксид ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ — NCM), літію–ніклю–кобальту–алюмінію оксид ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ — NCA); до структури шпінелі — літію–мангану оксид (LiMn_2O_4 — LMO), літію–мангану–ніклю оксид ($\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ — LMNO); до структури олівіну — літію–феруму фосфат (LiFePO_4 — LFP). Стосовно катода, спроби збільшення питомої енергії ЛІА можна поділити на два напрями: зміщення області робочих потенціалів у більш позитивний бік і збільшення питомої ємности катодного матеріалу. Катодні матеріали з високим робочим потенціалом (4,5–5,0 В відносно Li/Li^+) розглядають в якості потенційних кандидатів для підвищення енергії ЛІА.

Сполуки $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ зі структурою шпінелі, LiCoPO_4 та LiNiPO_4 зі структурою олівіну та LiNiVO_4 зі структурою зворотної шпінелі є типовими представниками «високовольтних» катодних матеріалів. Їх розроблено з метою досягнення більш високого потенціалу заряду завдяки більш глибокому рівню деінтеркаляції йонів Літію. Серед них слід відмітити катодний матеріал $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, який має значний ресурс циклування у діапазоні 4,7–4,8 В. Також цей матеріал є термічно стабільним до температури у 250°C, що позитивним чином впливає на безпеку системи. Однак однією з головних проблем використання катодних матеріалів з високим потенціалом заряду є електрохімічний розклад електроліту, оскільки широкоживані електроліти з використанням органічних карбонатів є нестабільними при потенціалах вище $\cong 4,4$ В [11–13].

У напрямі збільшення питомої ємности особлива увага приділяється шаруватим оксидним катодним матеріалам з надлишковим

вмістом Li, які часто представляють у вигляді $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiTO}_2$ (T — Mn, Ni, Co). Такі матеріали являють собою інтегровану структуру двох чітко виражених кристалографічних фаз Li_2MnO_3 (моноклінна, $C2/m$) і LiTO_2 (тригональна, $R3m$), де T — $3d$ -перехідні метали [14–16]. Основними перевагами багатошарових оксидних матеріалів перехідних металів, збагачених Li, є теоретична ємність (> 250 мА·год/г) при високому хемічному потенціалі ($> 4,6$ В відносно Li/Li^+), підвищена термостабільність і нижча вартість у порівнянні з традиційними катодними матеріалами (наприклад, LCO, NMC, NCA). Однак для вказаних матеріалів характерна значна необоротна втрата ємності на першому циклі (40–100 мА·год/г) [17–19]. Пониження потенціалу заряду–розряду при подальшому циклуванні — ще один головний недолік таких матеріалів [20–21].

Електрохімічна поведінка збагачених Li матеріалів може характеризуватися двостадійною реакцією, що проявляється на гальваностатичній кривій першого циклу. Плато при $\approx 4,5$ В відносно Li/Li^+ відповідає окиснювально-відновній реакції $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ і $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. При більш високих потенціалах на першому циклі плато виникає в діапазоні 4,5–4,8 В, де відбувається деінтеркаляція Літію з фази Li_2MnO_3 . Необоротну втрату ємності на першому циклі відносять до виділення оксиду літію (Li_2O) зі структури Li_2MnO_3 , що, в свою чергу, приводить до утворення шаруватого MnO_2 . Аналогічно матеріалу NMC, для збагаченого Li катодного матеріалу при заряді відбувається фазовий перехід від шаруваті структури до структури шпінелі, пов'язаний з виділенням Li_2O , що, в свою чергу, викликає деформацію ґратниці [18, 19, 22, 23]. Окиснювально-відновні пари перехідних металів є найважливішим чинником досягнення високої ємності катодного матеріалу ЛІА. Недавні дослідження збагаченого Li матеріалу з переходом $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ із введенням катіону з високою валентністю (Nb^{5+} , Ti^{4+}) з частковою заміною O^{2-} на F^- довели, що такий підхід уможливорює підвищити ємність (> 300 мА·год/г) і питому енергію (~ 1000 Вт·год/кг) [24].

Ще одним класом катодних матеріалів ЛІА високої ємності є шаруваті оксидні матеріали, збагачені Ni. Швидкий розвиток технологій електромобілів привів до відновлення інтересу до катодних матеріалів типу NMC з більш високою концентрацією Ni, таких як $\text{Li}[\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}]\text{O}_2$ (NMC532), $\text{Li}[\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}]\text{O}_2$ (NMC433), $\text{Li}[\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}]\text{O}_2$ (NMC622), $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA) та $\text{Li}[\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}]\text{O}_2$ (NMC811), завдяки більшій питомій ємності (215–220 мА·год/г) і меншій вартості порівняно з LCO та мангановими шпінелями. Збільшення концентрації Ni в електроодному матеріалі істотно сприяє зростанню ємності завдяки двоетапній зміні ступеня окиснення $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ і $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$. Однак робота в діапазоні високих потенціалів ($\approx 4,5$ – $4,8$ В відносно Li/Li^+) приводить до деградації, пов'язаної зі структурними переходами. Одним з підходів

для зменшення такої деградації є синтез наноструктурованих високоенергетичних катодних матеріалів з градієнтом концентрації Ni, Mn та Co між шарами [25] (рис. 1).

Основні тенденції досліджень наноструктурованих матеріалів спрямовано на підвищення ефективності ЛІА наступного покоління. У нанорозмірних частинок максимальне відношення поверхні до об'єму. Це означає збільшення площі взаємодії між електролітом і частинками електродного матеріалу, що приводить до зменшення поляризації, скорочення довжини дифузії та збільшення ступеня використання електродного матеріалу. Однак збільшення площі поверхні взаємодії може спричинити проблеми з наноструктурованими електродними матеріалами при контакті з електролітом, що призводить до збільшення деградації поверхні електроди. У цьому випадку використання покриттів уможливорює зменшити взаємодію між активним матеріалом і електролітом. Наприклад, вуглецеве покриття достатньо ефективно стабілізує поверхню активного матеріалу. Покриття наночастинок катодного матеріалу з низькою електронною провідністю шаром вуглецю підвищує електронну провідність електроди. Вуглецеве покриття виступає в ролі розподіленого колектору струму та забезпечує безперервний шлях для швидкого переміщення електронів у структурі електроди. Таким чином, контактний опір між сусідніми частинками істотно знижується [10]. Тонкі вуглецеві покриття, як правило, є проникними для йонів Літію і не знижують швидкість їхньої дифузії в активний матеріал. Пониження внутрішнього опору композитної катоди приводить до зменшення поляризації при високій густині струму і, отже, підвищення потужності. Надлишок вуглецю в ком-

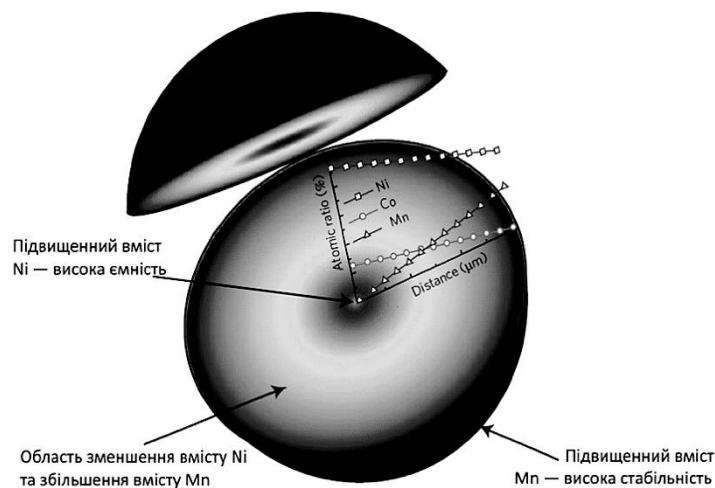


Рис. 1. Градієнтний катодний матеріал.¹

позитних електродах зменшує сумарну енергію електроди. Таким чином, кількість вуглецю має бути оптимальною.

На сьогодні багато оксидів металів (таких як TiO_2 , ZrO_2 й Al_2O_3 та ін.) успішно використовують в якості поверхневих покриттів активних матеріалів [26–32]. Їхня функціональна роль полягає у запобіганні прямому контакту катодних матеріалів з електролітом із збереженням рівня йонної провідності, пригніченні виділення кисню та реалізації фазового переходу із зменшенням кількості вивільнених катіонів у кристалічних ділянках [33, 34]. Наприклад, покриття TiO_2 на LCO механічною метою уможливорює одержати більш високі показники циклування [35]. Для LCO з покриттям ZrO_2 одержано ліпші показники роботи акумулятора в порівнянні з вихідним матеріалом за кімнатної температури та при підвищеній температурі до 55°C [28]. Показано, що тонке покриття Al_2O_3 на LiCO приводить до істотного підвищення оберненої ємності порівняно з поверхнею без покриття [30]. З трьох різних конфігурацій покриття поверхні, а саме, товстого покриття, покриття структури оболонки (shell structure coating) і покриття ультратонкою плівкою [32], перша не може повністю покрити катодний матеріал, незайнята область залишає катоду вразливою до побічних реакцій з електролітом. Для порівняння, другий вибір є успішним у повному покритті катодного матеріалу. На жаль, одержані покриття часто дуже товсті та тим самим перешкоджають транспорту йонів Літію й електронів. Тому ультратонке плівкове покриття зазвичай вважають найперспективнішим підходом завдяки одержанню суцільних плівок з повним захистом від електроліту [32]. Для виконання такого процесу приділяють все більше уваги методі осадження атомарних шарів (ALD), що пов'язано з її унікальними можливостями у нанесенні керованих тонких плівок високої якості на атомарному рівні. Широко описано осадження оксидів металів методом ALD на різних субстратах. Багато зусиль було зосереджено на покриттях методом ALD на катодних матеріалах [36–41], анодних матеріалах [42–44] і сепараторах [45] для підвищення електрохімічних показників ЛІА.

3. АНОДНІ МАТЕРІЯЛИ

Вуглецеві анодні матеріали (в першу чергу, графіт) є найбільш відомими та комерціалізованими анодними матеріалами, в яких реалізується механізм реакції інтеркаляції–деінтеркаляції. Інші найбільш визнані типи анодних матеріалів, які працюють за тим же механізмом, представляють собою титанат літію ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) та діоксид титану (TiO_2). Багато зусиль зосереджено на дослідженні вуглецевих наноматеріалів у різних морфологіях, таких як вуглецеві нанотрубки, вуглецеві нановолокна, ксерогель вуглецю, вуг-

лецеві нанопружини, вуглецеві нанострижні, стосовно можливості використання їх в якості анодних матеріалів. Найбільш дослідженим типом нанорозмірних вуглецевих матеріалів є вуглецеві нанотрубки, для яких встановлено, що ефективність інтеркаляції–деінтеркаляції Літію визначається морфологією та структурою нанотрубок [46–60]. Для вуглецевих нанотрубок одержано підвищені, в порівнянні з графітом, значення ємності на першому циклі близько 1000 мА·год/г для багатостінних нанотрубок і близько 500 мА·год/г для одностінних нанотрубок. Але інтеркаляція Літію приводить до змін структури, а в результаті — до значної втрати ємності (до 80%) для перших 10 циклів. Допування, наприклад, Бором уможлиблює підвищити обернену ємність [61]. Вуглецеві нановолокна привертають увагу завдяки можливості одержання значного ступеня графітизації за низьких температур, що має великі переваги для можливості використання в якості анодного матеріалу ЛІА. Графітизовані вуглецеві нановолокна (CNF), одержані методом хемічного осадження з газової фази при температурі у 550–700°C, демонструють ємність на першому циклі в діапазоні 297–431 мА·год/г, значна частина якої припадає на область потенціалів, близьких до металічного літію, з кулонівською ефективністю на першому циклі близько 60% [62].

Одним з підходів підвищення електрохімічних властивостей таких матеріалів є допування Нітрогеном або ж Оксигеном. CNF з Нітрогеновим або Оксигеновим допантами мають деформації у графітовій структурі та можуть демонструвати початкові ємності у 2000 та 755 мА·год/г при струмах у 5 та 10 А/г відповідно. Навіть після 500 циклів допований матеріал зберігає ємність приблизно у 1250 і 305 мА·год/г при 0,5 і 10 А/г відповідно [63]. Одним з досліджуваних типів нанорозмірних вуглецевих матеріалів є нанопружини, що представляють собою спіральну нанотрубку з радіусом вуглецевого кільця приблизно у 50 нм. [64]. Морфологія пружини з розміром близько 150 нм представляє собою структуру з високою еластичністю, яка може ефективно компенсувати зміни об'єму в результаті інтеркаляції Літію, що підвищує ресурс циклування. Для анодного матеріалу з вуглецевих нанопружин одержано обернену ємність у 160 мА·год/г при струмі 3 А/г. Після декількох циклів не спостерігали істотних втрат ємності для аноди як при низькій, так і при високій густині струму.

Графен є дуже популярним матеріалом з винятковими властивостями та потенційним застосуванням у широкому спектрі технологій. Стосовно використання графенових шарів в якості анодного матеріалу ЛІА, показано, що їх недоцільно використовувати в якості основного активного матеріалу через велику необернену ємність і низьку кулонівську ефективність. Допування в деякій мірі поліпшує фізичні й електрохімічні властивості графенових шарів,

але більш перспективним є використання їх у складі композитів з іншими активними матеріалами, такими як оксиди перехідних металів, силіцій і цина. В останні роки досліджують можливість використання графенових шарів в якості капсулювального компонента для вказаних матеріалів. Графен як допоміжний матеріал активних наноструктурованих металів або оксидів металів, розподілених на його поверхні або між графеновими шарами, є дуже перспективним, враховуючи великі питому площу графенової поверхні ($2630 \text{ м}^2/\text{г}$), механічні властивості й електричну провідність [65–70].

Одним із найбільш багатообіцяючих матеріалів аноди ЛІА є силіцій з високою теоретичною ємністю у $4200 \text{ мА} \cdot \text{год}/\text{г}$, що приблизно в десять разів перевищує теоретичну ємність графіту ($372 \text{ мА} \cdot \text{год}/\text{г}$). Крім того, силіцій при літіюванні має плато в діапазоні $0,2\text{--}0,3 \text{ В}$ відносно Li/Li^+ ($< 0,1 \text{ В}$ відносно Li/Li^+ для графіту), що потенційно уможлиблює уникнути небажаного осадження металічного літію та можливого утворення дендритів [71–83]. Промислове використання силіцію в якості аноди потребує вирішення цілої низки питань. Найбільшою проблемою є дуже велике збільшення об'єму в результаті літіювання силіцію (280%) [84–100]. Така велика зміна об'єму призводить до негативних наслідків, як правило, включаючи розтріскування та розрив силіційової аноди, руйнування та постійне оновлення шару твердого електроліту (SEI) на поверхнях розломів і пониження електронної провідності. Ці чинники та їхні наслідки загалом називають хеміко-механічним ефектом, що безпосередньо сприяє швидкому падінню ємності акумуляторної системи. Для вирішення цих проблем протягом останніх кількох років з'явилися інноваційні концепції використання наноструктур, таких як нанотрубки Si, нановолокна Si, композит Si–вуглець і пористі структури Si. Подібні підходи створюють основу для використання оптимізованого матеріалу на основі Si в якості аноди ЛІА з підвищеними характеристиками. З метою стабілізації наночастинок Si в процесі літіювання робляться спроби використання металічних покриттів [88] або покриттів з електропровідних полімерів [75].

Одним з підходів одержання аноди з наночастинок Si є використання композиту на основі силіцію та вуглецю для підвищення електропровідності та зменшення впливу розширення об'єму. Розроблено композити Si–C з наночастинками Si, що включені у матрицю з вуглецевого волокна [72]. Однак встановлено, що вуглецева матриця не здатна компенсувати напруги, що створюються при об'ємному розширенні частинок Si при літіюванні. Літіювання частинок Si всередині вуглецевого волокна викликає розтріскування вуглецевих волокон. Розрив вуглецевого волокна незмінно призводить до появи нових поверхонь, на які витрачається електроліт для

утворення SEI на цій поверхні. Крім того, утворення тріщин і руйнування вуглецевої матриці призводять до втрати електричного контакту усередині аноди. Цей механізм підкреслює необхідність вільного простору в матеріалі для компенсації зміни об'єму, щоб наночастинки Si могли вільно розширюватися в ході літіювання. Також для вдосконалення подібних матеріалів доцільне використання покриттів з метою додаткової стабілізації SEI, але шар має бути дуже тонким, щоб не уповільнювати процес інтеркаляції Літію. Однією зі спроб контролювати SEI на поверхні нанотрубок Si є використання нанотрубок з подвійними стінками. Передбачається, що проникний для йонів Літію шар оксиду силіцію на зовнішній оболонці трубки виступає в ролі матриці, яка може ефективно запобігти розширенню зовнішньої трубки Si; натомість інтеркаляція приводить до внутрішнього розширення трубки. Через те, що внутрішня стінка нанотрубки Si не піддається впливу рідкого електроліту, на зовнішній стороні трубки утворюється стійкий міжфазний шар твердого електроліту. Продемонстровано, що макети ЛІА з подібним матеріалом мають ємність приблизно у вісім разів більше у порівнянні зі звичайною графітовою анодою, і падіння ємності досягає 85% після більш ніж 6000 циклів [100]. Крім того, завдяки високій площі поверхні нанотрубок Si істотно підвищується швидкість заряду. Така концепція демонструє зменшення впливу хіміко-механічного ефекту.

Оригінальним підходом до вирішення проблеми об'ємного розширення Si при літіюванні з контролем SEI є композит Si-C з умовною назвою «жовток-оболонка» ('yolk-shell'; рис. 2) [96, 97, 101]. В

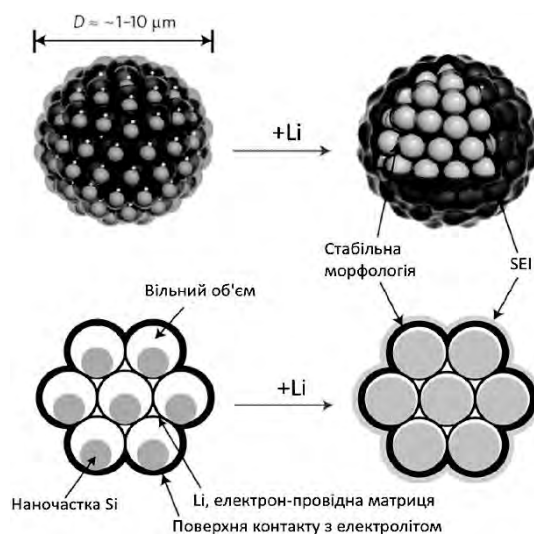


Рис. 2. Композит Si-C «жовток-оболонка».²

якості «жовтка» виступає наночастинка силіцію, тоді як «шкарлупа» — це оболонка, що складається з тонкого шару вуглецю. Найголовніше, що між «жовтком» Si і вуглецевою оболонкою є достатньо вільного простору, що уможливорює «жовтку» Si розширюватися без руйнування чи то подрібнення. Порожнина між «жовтком» Si та оболонкою C заповнюється під час літіювання Si. Вуглецева оболонка підтримує структурну стійкість і цілісність з мінімальною зміною об'єму в ході літіювання. Таким чином підтримується електричний контакт «жовтка» з вуглецевою оболонкою. Через те, що вуглецева оболонка знаходиться в контакті з рідким електролітом, шар SEI, що утворюється на вуглецевій оболонці, майже не руйнується при циклуванні. Така концепція матеріалу аноди уможливорює циклувати матеріал без помітного зменшення потужності, при якому композитна структура аноди зберігає 100% ємності протягом перших 300 циклів. Після 1000 циклів значення ємності становить 74% [97].

У напрямі поєднання вуглецевих матеріалів з силіцієм також досліджують композитні матеріали ксерогелю вуглецю (CX) з оксидом силіцію (SiO), що представляє собою матеріал на основі вуглецю з суцільною нанопористою структурою з низькою густиною. Такі композитні матеріали представляють собою поєднання активованого вуглецю, графіту, SiO та дисперсного Si [102]. В літературі наведено результати електрохімічних досліджень композиту CX–SiO, в яких ємність CX–SiO у порівнянні з вуглецевими матеріалами збільшується, головним чином, в результаті інтеркаляції Li в структуру Si–SiO. Результати досліджень підтверджують, що композити CX–SiO є перспективними анодними матеріалами ЛІА високої ємності.

Аналогічно силіцію, цина вступає в обернену реакцію з літієм з утворенням стопу з вмістом Літію до 4,4 на один атом Стануму з теоретичною ємністю у 993 мА·год/г. Однак, як і у випадку силіцію, при цьому відбувається істотне збільшення об'єму до 260%. З метою нівелювання змін об'єму робляться спроби використання оксиду стануму, що приводить до утворення цупкої сітки з оксиду літію, яка має стабілізувальний вплив. Проведено численні дослідження композитів графен–SnO₂ [103–110]. На цей час є вдалі спроби одержати обернену ємність близько 500 мА·год/г для понад 100 циклів. Але використання оксиду стануму призводить до значної втрати ємності на першому циклі, яка сягає практично половини теоретичної ємності, за рахунок утворення оксиду літію. Тому більш перспективним виглядає використання композиту графен–Sn. Наприклад, для композиту графен (10–20 шарів)–покрите вуглецем наночастинки Sn–Sb (50–150 нм) одержано достатньо високу обернену ємність близько 700 мА·год/г при густині струму у 1,6 А/г [111], що істотно перевищує результати, одержані для індивідуальних гра-

фенових шарів і цини.

4. ЕЛЕКТРОЛІТИ

Електроліт є одним з найважливіших компонентів ЛІА. Основною функцією електроліту є забезпечення йонної провідності між анодою та катодою, одночасно ізолюючи електронну провідність. Присутність електроди з високим відновним потенціалом (негативна електрода) та з високим окиснювальним потенціалом (позитивна електрода), що є невід'ємною частиною всіх високоенергетичних хемічних джерел струму, накладає суворі вимоги до складу електролітів, стабільна робота яких можлива лише за рахунок пасивації поверхні електрод шляхом розкладання певних компонентів електроліту. Утворення SEI на межі електрода–електроліт у ЛІА є найбільш помітним прикладом такої пасивації. Подібна міжфазна стабілізація разом з іншими властивостями, включаючи високу йонну провідність, низьку вартість, стабільність у робочому діапазоні напруги та безпеку, є необхідними параметрами електроліту для практичного використання. Останні дослідження нових електролітів зосереджено на досягненні найліпшого поєднання цих ключових властивостей, що в кінцевому підсумку уможливить розробити вдосконалені акумулятори зі збільшеним ресурсом, енергією та потужністю. Крім того, розробки нових електродних матеріалів з метою розширення робочих меж акумуляторів вимагають одночасної розробки електролітів, адаптованих до вимог, необхідних для забезпечення ефективності роботи цих систем зберігання енергії. На даний момент у розвитку електролітів ЛІА можна виділити три основні напрями: вдосконалення складу рідких електролітів, розробки полімерних електролітів, розробки твердих керамічних електролітів.

Вдосконалення складу рідких електролітів можливе за рахунок різних поєднань органічних розчинників та електропровідних компонентів, а також за рахунок функціональних домішок, необхідних для утворення плівок на поверхні електрод. Взаємозв'язок між утворенням стабільного SEI та ресурсом і безпекою ЛІА підтверджується численними публікаціями. Необхідність використання функціональних добавок, у першу чергу, актуальна для ЛІА з анодою на основі графіту, що на даний час домінують за використанням серед інших типів ЛІА.

В області розробок утворення стабільного SEI на поверхні графіту можна виділити використання сполук, що мають у складі ненасичений зв'язок Карбон–Карбон. Найбільш популярною з подібних сполук є вініленкарбонат (VC). Використання VC у складі електроліту в концентрації 2% у деяких випадках уможливлює збільшити ресурс ЛІА з 300 циклів до 2000–3000 циклів за температури у

40°C до падіння ємності на 20%. Доведено ефективність використання сумішей добавок, таких як 2% VC + 1% етиленсульфату або 2% фторетиленкарбонату + 1% LiPO_2F_2 для систем графіт–NCM532. Але необхідно відмітити, що склад добавок, який ефективно працює з одним поєднанням матеріалів позитивної–негативної електрод, не обов'язково буде ефективним з іншим хемічним складом електрод, навіть у випадку невеликої відмінності між типами електрод. З метою підвищення безпеки ЛІА проводяться дослідження анізольних сполук, біфенільних сполук, галогенобензольних сполук та алкілбензольних сполук в якості добавок для запобігання перезаряду, а також фосфатних сполук і фосфазенових сполук в якості добавок для пониження легкозаймистості.

Для анод з металічного літію тверді електроліти вважають потенційними заміниками органічних рідких електролітів. Вони забезпечують чудові механічні властивості, завдяки яким може бути пригнічене явище осадження дисперсного металічного літію [112, 113]. Їх можна поділити на три основні категорії: неорганічний твердий електроліт, твердий полімерний електроліт і тонкоплівковий твердотільний електроліт [114]. В даний час в якості заміників рідких органічних електролітів робляться численні спроби використання полімерних електролітів, а також твердих літійових електролітів, що містять неорганічні керамічні або склоподібні матеріали [113, 115]. Тверді полімерні електроліти складаються з полімерної матриці, в якій розчинено літійову сіль. Переважно використовують полімерні матриці з відповідними донорними атомами (O, N), які координують катіони для формування комплексів полімер–сіль [116].

На даний час в якості матриці полімерних електролітів досліджено велику різноманітність структур полімерів, включаючи гомополімери (лінійний ланцюг) і сополімери (лінійні, з розвиненою структурою та зшиті) [117–125], наприклад, поліетиленоксид (PEO), поліметилметакрилат (PMMA), поліакрилонітрил (PAN), полівініліденфторид (PVDF) або сополімери, такі як PVDF–HFP, PEO–PMMA, PEO–PS. PEO в комбінації з солями літію, привертають значну увагу завдяки тому, що є нетоксичними, мають низьку вартість і достатньо високу хемічну стійкість [126, 127]. Однак провідність йонів Літію ($\sim 10^{-7}$ См·см⁻¹) за кімнатної температури істотно нижча, ніж для рідких електролітів на основі органічних карбонатів [128]. Підвищення провідності твердих електролітів є ключовою проблемою протягом тривалого часу, і досі залишається незрозумілим, чи можуть кристалічні або аморфні структури мати достатньо високу провідність йонів. Використання полімерів в якості твердих електролітів має загальні переваги у вигляді еластичності та високої хемічної стійкості до металічного Li, але для них характерна низька термічна стабільність, низька йонна провідність і

достатньо низький хемічний потенціал окиснення. Ці питання потребують істотного дослідження для практичного використання твердих полімерних електролітів. Полімерні електроліти на основі РЕО мають недостатню йонну провідність через більшу частку контактних йонних пар, йонних агрегатів [129, 130] або велику кількість кристалічних домен. Тим не менш, для таких електролітів одержані значення йонної провідності $> 0,1 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ за температури у 70°C . В якості йоногенного компонента у різних полімерних матрицях широко застосовують $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI), оскільки аніон TFSI^- є молекулою з високою делокалізацією заряду та низькою енергією ґратниці, що запобігає кристалізації полімерного ланцюга [131]. На відміну від рідких електролітів, тверді електроліти можуть одночасно виступати в якості сепаратора та провідника йонів Літію, для чого електроліту необхідна достатня механічна стійкість [132]. Полімерні електроліти часто класифікують по типах: сухі полімерні електроліти та гелеві електроліти [133, 134] в залежності від наявності або відсутності рідкої фази. Сухі полімерні електроліти є твердими за своєю природою і не містять пластифікаторів або рідких складових, тоді як гелеві полімерні електроліти складаються з багатьох компонентів, включаючи рідкі. Значну кількість наукових досліджень зосереджено на зменшенні ступеня кристалічності полімера за рахунок додавання наповнювача або зшивання з метою підвищення переносу йонів або за рахунок посилення руху сегментів полімерних ланцюгів, або ускладнення реорганізації полімерних ланцюгів.

З метою підвищення йонної провідності полімерних електролітів широко використовують нанорозмірні оксидні наповнювачі. Інертні наповнювачі, такі як $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-LiAlO}_2$ та цеоліт, розглядають в якості «нерозчинної фази» для посилення механічної цілісності, міжфазної адгезії, електрохімічної стійкості та транспортних властивостей за рахунок збільшення частки аморфної фази [135, 136]. Полімерні композитні електроліти можуть бути змішані з іншими неорганічними керамічними частинками, що мають йонну провідність (наприклад, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$). Однак підвищений опір на межі зерен і неоднорідний розподіл частинок за розміром залишаються основними проблемами.

Твердий електроліт є ключовим компонентом, який уможливорює розвивати напрям твердотільних акумуляторних систем (solid-state battery). Незважаючи на переваги неорганічних керамічних–склоподібних твердих електролітів у порівнянні з рідкими електролітами, використання їх ставить перед собою істотні проблеми. До них належать: технологічність, порівняно висока вартість, опір на межі зерен, низька йонна провідність і побічні реакції з металічним літієм аноди [113, 137]. Для деяких твердих керамічних електролітів концентрація йонів Літію може бути надзвичайно високою,

що збільшує необхідність використання надлишку Li, а також передбачає високу вартість цих матеріалів. Серед найбільш популярних досліджуваних неорганічних твердих електролітів можна виділити сполуки з гранатоподібною структурою (наприклад, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) [138], типу NASICON (наприклад, $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ та $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$) [139, 140], сульфідного типу (на основі $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ або $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$) [131, 132] та зі структурою перовськіту ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$) [143, 144]. Серед них найбільший інтерес викликають оксидні матеріали (гранати, NASICON і перовськіти), оскільки вони мають певні переваги для твердотільних акумуляторних систем, а саме, високу хемічну стійкість, гарні механічні властивості та високу безпеку при відносно достатньому рівні електропровідності (10^{-4} – 10^{-3} $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$) [114]. Незважаючи на переваги, їхні нееластичність і висока вартість при великомасштабному виробництві перешкоджають успішній комерціалізації.

З іншого боку, електроліти сульфідного типу мають високу електропровідність (10^{-2} $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$), гарні механічні властивості та гнучкість, низький опір на межі зерен [114, 145]. Однак недоліками таких матеріалів є низька стійкість при потенціалах окиснення, стабільність і недостатня сумісність з електродами матеріалами. Крім того, водна гідроліза з виділенням газу H_2S також обмежує можливості експлуатації такої системи [145]. Тонкошарові тверді електроліти також привертають увагу у напрямі розвитку тонкоплівкових акумуляторів, які мають більшу густину енергії, потенційно більш безпечні та більш компактні порівняно зі звичайними типами ЛІА. Для осадження тонких плівок електролітів використовують методи височастотного напорошення (RFS) [146], імпульсно-лазерного осадження (PLD) [137], хемічного осадження з газової фази (CVD) [148] та осадження атомарних шарів (ALD) [149, 150]. Одним із широко досліджених тонкошарових електролітів для перезарядних систем є літій-фосфорнітроксид (LiPON) [141]. LiPON може бути виготовлений методом магнетронного напорошення, використовуючи Li_3PO_4 в якості мішені в атмосфері азоту. Основна перевага використання LiPON — висока стійкість з металічним літієм і деякими катодними матеріалами. Область електрохімічної стабільності LiPON становить від 0–5,5 В відносно Li/Li^+ [152]. LiPON також є досить твердим і має достатню термічну стабільність [153]. Акумуляторна система на основі LiPON $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{LiPON}/\text{Li}$ може забезпечити ресурс у 10000 циклів із збереженням ємності до 90% при напрузі до 5 В [154]. LiPON останнім часом став загальноновживаним твердотільним електролітом для твердотільних тонкоплівкових акумуляторів. Для подальшого вдосконалення тонкоплівкових акумуляторів високої ємності необхідно подолати відносно низьку йонну провідність у порівнянні з оксидними матеріалами.

5. ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОВКИ ЛІА

Зростаючі об'єми використання літій-йонних акумуляторів вимагають збільшення потужності їхнього виробництва та мінімізації їхнього екологічного впливу. Крім того, на темпи розширення виробництва негативно впливає зростання цін на сировину. Зменшення матеріальних витрат можливе, в тому числі за рахунок переробки відпрацьованих літій-йонних акумуляторних батарей, особливо з електромобілів, і повернення сировини у цикл виробництва матеріалів.

На сьогодні розроблено ряд технологій переробки ЛІА. Найпоширенішими технологіями переробки ЛІА є так звані пірометалургійний процес (компанія Umicore), механічно-гідрометалургійний (компанія Тохсо) та вдосконалений механічно-гідрометалургійний (компанія Dusenfeld) [155]. Пірометалургійний процес переробки представляє собою пірометалургійне очищення Ni та Co [156] у топильній печі. Цей процес уможливорює виділити компоненти з найбільшою вартістю, такі як кобальт, нікель і мідь, що дає змогу синтезувати нові електродні матеріали. Однак інші матеріали, включаючи літій, попадають у шлак і тому втрачаються для подальшого використання в процесі виробництва акумулятора. Компанією Тохсо розроблено механічно-гідрометалургійний процес переробки ЛІА. ЛІА охолоджують рідким азотом до температури приблизно у -160°C , що робить безпечним наступний процес подрібнення. ЛІА подрібнюють на невеликі шматочки, механічним способом відділяють залишки металічних колекторів струму та відправляють на оброблення технологічним розчином з високим рН. В результаті оброблення Літій осаджують у вигляді Li_2CO_3 . З нерозчиненого продукту можна виділити Ni і Co при використанні процесу компанії Umicore [157]. Процес компанії Dusenfeld на сьогоднішній час є найбільш вдосконалим і поєднує електричне, механічне, м'яке термічне та гідрометалургійне оброблення з метою виділення майже всіх цінних матеріалів ЛІА різних типів [158, 159]. В цьому процесі метали нікель, кобальт або манган осаджують з розчину за допомогою зміни рН. Літій також виділяють за допомогою кристалізації з розчину у вигляді карбонату та гідроксиду. Органічні розчинники виділяють при пониженому тиску в ході подрібнення. Якість одержаних в цьому процесі матеріалів уможливорює подальше використання для виготовлення ЛІА.

6. ВИСНОВКИ

Вдосконалення ЛІА у напрямі збільшення питомої енергії, окрім розробок нових типів катодних та анодних матеріалів, часто пов'язане з переходом до нанорозмірних структур. В більшості ви-

падків це уможливорює підвищити стабільність електрохімічної системи за рахунок компенсації змін об'єму внаслідок інтеркаляції–деінтеркаляції, але вимагає контролю побічних реакцій взаємодії активного матеріалу з електролітом внаслідок збільшення площі поверхні. Пониження такої взаємодії можливе за рахунок використання покриттів активних матеріалів і вдосконалення електроліту, у тому числі з використанням полімерних і твердих електролітів. Дуже актуальним аспектом розвитку технологій ЛІА є процес їхньої подальшої переробки з можливістю повернення сировини у цикл виробництва.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. P. Alaboina, M. Uddina, and S. Cho, *Nanoscale*, **9**: 15736 (2017); <https://doi.org/10.1039/C7NR02600E>
2. H. Liu, G. Wang, Z. Guo, J. Wang, and K. Konstantinov, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, No. 1: 1 (2006); <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.103>
3. Y. Abu-Lebdeh and I. Davidson, *Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries* (Springer: 2013); <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4605-7>
4. A. Eftekhari, *Nanostructured Materials in Electrochemistry* (Wiley-VCH: 2008).
5. C. Jiang, E. Hosono, and H. Zhou, *Nanotoday*, **1**, No. 4: 28 (2006); [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(06\)70114-1](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(06)70114-1)
6. I. Stenina and A. Yaroslavl'tsev, *Pure and Applied Chemistry*, **89** (2017). <https://doi.org/10.1515/pac-2016-1204>
7. Y. Sun, N. Liu, and Y. Cui, *Nature Energy*, **1**: 16071 (2016); <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.71>
8. Q. Cui, Y. Zhong, L. Pan, and H. Zhang, *Adv. Sci.*, **5**: 1700902 (2018); <https://doi.org/10.1002/advs.201700902>
9. D. Zhao, Y. Wang, and Y. Zhang, *Nano-Micro Letters*, **3**, No. 1: 62 (2011); <https://doi.org/10.3786/nml.v3i1.p62-71>
10. D. Ku, J. Lee, S. Lee, M. Koo, and B. Lee, *Surface and Coatings Technology*, **376**: 25 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.082>
11. T. Kim, W. Song, D. Y. Son, L. K. Ono, and Yabing Qi, *J. Mater. Chem. A*, **6**: 14449 (2018); <https://doi.org/10.1039/C8TA02622J>
12. M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, **104**: 4271 (2004); <https://doi.org/10.1021/cr020731c>
13. S. W. Oh, S. H. Park, J. H. Kim, Y. C. Bae, and Y. K. Sun, *J. Power Sources*, **157**: 464 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.056>
14. M. Rossouw and M. Thackeray, *Mater. Res. Bull.*, **26**: 463 (1991); [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(91\)90186-P](https://doi.org/10.1016/0025-5408(91)90186-P)
15. M. M. Thackeray, S. H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, and S. A. Hackney, *Electrochem. Commun.*, **8**: 1531 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.06.030>
16. M. M. Thackeray, S. H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, R. Benedek, and S. A. Hackney, *J. Mater. Chem.*, **17**: 3112 (2007); <https://doi.org/10.1039/B702425H>
17. R. Armstrong, M. Holzapfel, P. Novak, C. S. Johnson, S. H. Kang,

- M. M. Thackeray, and P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**: 8694 (2006); <https://doi.org/10.1021/ja062027>
18. D. Mohanty, S. Kalnaus, R. a. Meisner, K. J. Rhodes, J. Li, E. A. Payzant, D. L. Wood, and C. Daniel, *J. Power Sources*, **229**: 239 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.144>
 19. P. K. Nayak, J. Grinblat, M. Levi, B. Markovsky, and D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, **161**: A1534 (2014); <https://doi.org/10.1149/2.0101410jes>
 20. M. Sathiya, A. M. Abakumov, D. Foix, G. Rousse, K. Ramesha, M. Saubanere, M. L. Doublet, H. Vezin, C. P. Laisa, A. S. Prakash, D. Gonbeau, G. VanTendeloo, and J. M. Tarascon, *Nat. Mater.*, **14**: 230 (2015); <https://doi.org/10.1038/nmat4137>
 21. J. R. Croy, D. Kim, M. Balasubramanian, K. Gallagher, S. H. Kang, and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, **159**: A781 (2012); <https://doi.org/10.1149/2.080206jes>
 22. M. Gu, I. Belharouak, J. Zheng, H. Wu, J. Xiao, A. Genc, K. Amine, S. Thevuthasan, D. R. Baer, J. G. Zhang, N. D. Browning, J. Liu, and C. Wang, *ACS Nano*, **7**: 760 (2013); <https://doi.org/10.1021/nn305065u>
 23. D. Mohanty, A. S. Sefat, S. Kalnaus, J. Li, R. a. Meisner, E. A. Payzant, D. P. Abraham, D. L. Wood, and C. Daniel, *J. Mater. Chem. A*, **1**: 6249 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3TA10304H>
 24. J. Lee, D. A. Kitchaev, D.-K. Kwon, C.-W. Lee, J. K. Papp, Yi-Sheng Liu, Z. Lun, R. J. Clement, T. Shi, J. McCloskey, M. Guo, M. Balasubramanian, and G. Ceder, *Nature*, **556**: 185 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0015-4>
 25. Y. K. Sun, Z. Chen, H. J. Noh, D. J. Lee, H. G. Jung, Y. Ren, S. Wang, C. S. Yoon, S. T. Myung, and K. Amine, *Nat. Mater.*, **11**: 942 (2012); <https://doi.org/10.1038/nmat3435>
 26. W. Hong and C. Ming-Cai, *Electrochem. Solid State Lett.*, **9**: A82 (2006); <https://doi.org/10.1149/1.2151167>
 27. X. Li, J. Liu, X. Meng, Y. Tang, M. N. Banis, J. Yang, Y. Hua, R. Li, M. Cai, and X. Sun, *J. Power Sources*, **247**: 57 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.042>
 28. B. J. Hwang, C. Y. Chen, M. Y. Cheng, R. Santhanam, and K. Ragavendran, *J. Power Sources*, **195**: 4255 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.040>
 29. Z. Zhang, Z. Gong, and Y. Yang, *J. Phys. Chem. B*, **108**, No. 45: 17546 (2004); <https://doi.org/10.1021/jp046980h>
 30. Y. Bai, Y. Yin, N. Liu, B. Guo, H. Shi, J. Liu, Z. Wang, and L. Chen, *J. Power Sources*, **174**: 328 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.023>
 31. I. D. Scott, Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, Y. F. An, A. C. Dillon, S. M. George, and S. H. Lee, *Nano Lett.*, **11**: 414 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl1030198>
 32. Z. H. Chen, Y. Qin, K. Amine, and Y. K. Sun, *J. Mater. Chem.*, **20**: 7606 (2010); <https://doi.org/10.1039/C0JM00154F>
 33. C. Li, H. P. Zhang, L. J. Fu, H. Liu, Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze, and H. Q. Wu, *Electrochim. Acta*, **51**: 3872 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.015>
 34. H. Li, Z. Wang, L. Chen, and X. Huang, *Adv. Mater.*, **21**: 4593(2009); <https://doi.org/10.1002/adma.200901710>
 35. W. Hong and C. Ming-Cai, *Electrochem. Solid State Lett.*, **9**: A82 (2006); <https://doi.org/10.1149/1.2151167>
 36. H. M. Cheng, F. M. Wang, J. P. Chu, R. Santhanam, J. Rick, and S. C. Lo,

37. *J. Phys. Chem. C*, **116**: 7629 (2012); <https://doi.org/10.1021/jp210551r>
X. N. Luan, D. S. Guan, and Y. Wang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**: 7113 (2012); <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6577>
38. J. T. Lee, F. M. Wang, C. S. Cheng, C. C. Li, and C. H. Lin, *Electrochim. Acta*, **55**: 4002 (2010); <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6577>
39. Y. S. Jung, P. Lu, A. S. Cavanagh, C. Ban, G. H. Kim, S. H. Lee, S. M. George, S. J. Harris, and A. C. Dillon, *Adv. Energy Mater.*, **3**: 213 (2013); <https://doi.org/10.1002/aenm.201200370>
40. M. Bettge, Y. Li, B. Sankaran, N. D. Rago, T. Spila, R. T. Haasch, I. Petrov, and D. P. Abraham, *J. Power Sources*, **233**: 346 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.082>
41. X. Meng, X. Q. Yang, and X. Sun, *Adv. Mater.*, **24**: 3589 (2012); <https://doi.org/10.1002/adma.201200397>
42. L. A. Riley, A. S. Cavanagh, S. M. George, Y. S. Jung, Y. Yan, S. H. Lee, and A. C. Dillon, *Chem. Phys. Chem.*, **11**: 2124 (2010); <https://doi.org/10.1002/cphc.201000158>
43. X. C. Xiao, P. Lu, and D. Ahn, *Adv. Mater.*, **23**: 3911 (2011); <https://doi.org/10.1002/adma.201101915>
44. Y. He, X. Q. Yu, Y. H. Wang, H. Li, and X. J. Huang, *Adv. Mater.*, **23**: 4938 (2011); <https://doi.org/10.1002/adma.201102568>
45. Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, and L. Gedvilas, *Adv. Energy Mater.*, **2**: 1022 (2012); <https://doi.org/10.1002/aenm.201100750>
46. Y. Wang, H. Li, P. He, E. Hosono, and H. Zhou, *Nanoscale*, **8**: 1294 (2010); <https://doi.org/10.1039/C0NR00068J>
47. X. Wang, D. Liu, Q. Weng, J. Liu, Q. Liang, C. Zhang, *NPG Asia Mater.*, **7**: 1 (2015); <https://doi.org/10.1038/am.2015.23>
48. F. M. Courtel, H. Duncan, Y. Abu-Lebdeh, and I. J. Davidson, *J. Mater. Chem.*, **21**: 10206 (2011); <https://doi.org/10.1039/C0JM04465B>
49. A. Khalajhedayati, Z. Pan, and T. Rupert, *J. Nat. Commun.*, **7**: 1 (2016); <https://doi.org/10.1038/ncomms10802>
50. H. Zhang, C. Mao, J. Li, and R. Chen, *RSC Adv.*, **7**: 33789 (2017); <https://doi.org/10.1039/C7RA04370H>
51. Z. Yu, L. Tetard, L. Zhai, and J. Thomas, *Energy Environ. Sci.*, **8**: 702 (2015); <https://doi.org/10.1039/C4EE03229B>
52. M. Okubo, E. Hosono, J. Kim, M. Enomoto, N. Kojima, T. Kudo, H. Zhou, and I. Honma, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**: 7444 (2007); <https://doi.org/10.1021/ja0681927>
53. H. Uchlyama, E. Hosono, I. Honma, H. Zhou, and H. Imai, *Electrochem. Commun.*, **10**: 52 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.10.018>
54. A. D. Robertson, A. R. Armstrong, and P. G. Bruce, *Chem Mater.*, **13**: 2380 (2001); <https://doi.org/10.1021/cm000965h>
55. Y. Fan, Q. Zhang, Q. Xiao, X. Wang, and K. Huang, *Carbon*, **59**: 264 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.017>
56. L. Cheng, H. J. Liu, J. J. Zhang, H. M. Xiong, and Y. Y. Xia, *J. Electrochem. Soc.*, **153**: A1472 (2006); <https://doi.org/10.1149/1.2204872>
57. M. Zukalova, J. Prochazka, A. Zukal, J. H. Yum, L. Kavan, and M. Graetzel, *J. Electrochem. Soc.*, **157**: H99 (2010); <https://doi.org/10.1149/1.3250958>
58. Y. G. Guo, J. S. Hu, and L. J. Wan, *Adv. Mater.*, **20**: 2878 (2008); <https://doi.org/10.1002/adma.200800627>
59. N. Liu, Z. Lu, J. Zhao, M. T. McDowell, H. W. Lee, W. Zhao, and Y. Cui, *Nat.*

- Nanotech.*, **9**: 187 (2014); <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.6>
60. L. S. Roselin, R. S. Juang, C. Hsieh, S. Sagadevan, A. Umar, R. Selvin, and H. H. Hegazy, *Materials*, **12**, No. 8: 1229 (2019); <https://doi.org/10.3390/ma12081229>
61. I. Mukhopadhyay, N. Hoshino, S. Kawasaki, F. Okino, W. K. Hsu, and H. Touhara, *J. Electrochem. Soc.*, **149**: A39 (2002); <https://doi.org/10.1149/1.1426397>
62. S. H. Yoon, C. W. Park, H. Yang, Y. Korai, I. Mochida, R. T. K. Baker, and N. M. Rodriguez, *Carbon*, **42**: 21 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.021>
63. T. Wang, S. Shi, Y. Li, Zhao, X. Chang, D. Wu, H. Wang, L. Peng, P. Wang, and G. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**: 33091 (2016); <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11996>
64. X. L. Wu, Q. Liu, Y. G. Guo, and W. G. Song, *Electrochem. Commun.*, **11**: 1468 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.05.033>
65. Z. Yang, J. Ren, Z. Zhang, X. Chen, G. Guan, L. Quiu, Y. Zhang, and H. Peng, *Chem. Rev.*, **115**: 5159 (2015); <https://doi.org/10.1021/cr5006217>
66. R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, and B. Scrosati, *Nat. Mater.*, **14**: 271 (2015); <https://doi.org/10.1038/nmat4170>
67. K. Chen, S. Song, F. Liu, and D. Xue, *Chem. Soc. Rev.*, **44**: 6230 (2015); <https://doi.org/10.1039/c5cs00147a>
68. C. Casas and W. Z. Li, *J. Power Sources*, **208**: 74 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.013>
69. G. Wang, X. Leng, S. Han, Y. Shao, S. Wei, S. Liu, J. Lian, and Q. Jiang, *J. Mater. Res.*, **32**: 16 (2017); <https://doi.org/10.1557/jmr.2016.330>
70. X. Li and L. Zhi, *Chem. Soc. Rev.*, **47**: 3189 (2018); <https://doi.org/10.1039/c7cs00871f>
71. M. Ge, J. Rong, X. Fang, and C. Zhou, *Nano Lett.*, **12**: 2318 (2012); <https://doi.org/10.1021/nl300206e>
72. M. Gu, Y. Li, X. Li, S. Hu, X. Zhang, W. Xu, S. Thevuthasan, D. R. Baer, J. G. Zhang, J. Liu, and C. Wang, *ACS Nano*, **6**: 8439 (2012); <https://doi.org/10.1021/nn303312m>
73. M. Gu, L. R. Parent, B. L. Mehdi, R. R. Unocic, M. T. McDowell, R. L. Sacci, W. Xu, J. G. Connell, P. Xu, P. Abellan, X. Chen, Y. Zhang, D. E. Perea, J. E. Evans, L. J. Lauhon, J. G. Zhang, J. Liu, N. D. Browning, Y. Cui, I. Arslan, and C. M. Wang, *Nano Lett.*, **13**: 6106 (2013); <https://doi.org/10.1021/nl403402q>
74. M. Gu, Z. Wang, J. G. Connell, D. E. Perea, L. J. Lauhon, F. Gao, and C. Wang, *ACS Nano*, **7**: 6303 (2013); <https://doi.org/10.1021/nn402349j>
75. M. Gu, X. C. Xiao, G. Liu, S. Thevuthasan, D. R. Baer, J. G. Zhang, J. Liu, N. D. Browning, and C. M. Wang, *Sci. Rep.*, **4**: 3684 (2014); <https://doi.org/10.1038/srep03684>
76. M. Gu, H. Yang, D. E. Perea, J. G. Zhang, S. Zhang, and C. M. Wang, *Nano Lett.*, **14**: 4622 (2014); <https://doi.org/10.1021/nl501680w>
77. Y. He, D. M. Piper, M. Gu, J. J. Travis, S. M. George, S. H. Lee, A. Genc, L. Pullan, J. Liu, S. X. Mao, J. G. Zhang, C. Ban, and C. Wang, *ACS Nano*, **8**: 11816 (2014); <https://doi.org/10.1021/nn505523c>
78. L. Hu, H. Wu, Y. Gao, A. Cao, H. Li, J. McDough, X. Xie, M. Zhou, and Y. Cui, *Adv. Energy Mater.*, **1**: 523 (2011); <https://doi.org/10.1002/aenm.201100056>
79. J. Y. Huang, L. Zhong, C. M. Wang, J. P. Sullivan, W. Xu, L. Q. Zhang,

- S. X. Mao, N. S. Hudak, X. H. Liu, A. Subramanian, H. Fan, L. Qi, A. Kushima, and J. Li, *Science*, **330**: 1515 (2010); <https://doi.org/10.1126/science.1195628>
80. D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edstrom, J. C. Jumas, and J. M. Tarascon, *J. Mater. Chem.*, **17**: 3759 (2007); <https://doi.org/10.1039/B705421C>
81. S. W. Lee, M. T. McDowell, L. A. Berla, W. D. Nix, and Y. Cui, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **109**: 4080 (2012); <https://doi.org/10.1073/pnas.1201088109>
82. S. W. Lee, M. T. McDowell, J. W. Choi, and Y. Cui, *Nano Lett.*, **11**: 3034 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl201787r>
83. X. Li, M. Gu, S. Hu, R. Kennard, P. Yan, X. Chen, C. Wang, M. J. Sailor, J. G. Zhang, and J. Liu, *Nat. Commun.*, **5**: 4105 (2014); <https://doi.org/10.1038/ncomms5105>
84. M. T. McDowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B. A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix, and Y. Cui, *Nano Lett.*, **13**: 758 (2013); <https://doi.org/10.1021/nl3044508>
85. M. T. McDowell, S. W. Lee, W. D. Nix, and Y. Cui, *Adv. Mater.*, **25**: 4966 (2013); <https://doi.org/10.1002/adma.201301795>
86. M. T. McDowell, S. W. Lee, I. Ryu, H. Wu, W. D. Nix, J. W. Choi, and Y. Cui, *Nano Lett.*, **11**: 4018 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl202630n>
87. M. T. McDowell, I. Ryu, S. W. Lee, C. Wang, W. D. Nix, and Y. Cui, *Adv. Mater.*, **24**: 6034 (2012); <https://doi.org/10.1002/adma.201202744>
88. M. T. McDowell, S. W. Lee, C. Wang, and Y. Cui, *Nano Energy*, **1**: 401 (2012); <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.03.004>
89. M. H. Park, M. G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, and J. Cho, *Nano Lett.*, **9**: 3844 (2009); <https://doi.org/10.1021/nl902058c>
90. M. Gu, Y. He, J. Zheng, and C. Wang, *Nano Energy*, **17**: 366 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.08.025>
91. C. Wang, H. Wu, Z. Chen, M. T. McDowell, Y. Cui, and Z. Bao, *Nat. Chem.*, **5**: 1042 (2013); <https://doi.org/10.1038/nchem.1802>
92. J. W. Wang, Y. He, F. Fan, X. H. Liu, S. Xia, Y. Liu, C. T. Harris, H. Li, J. Y. Huang, S. X. Mao, and T. Zhu, *Nano Lett.*, **13**: 709 (2013); <https://doi.org/10.1021/nl304379k>
93. Z. Wang, M. Gu, Y. Zhou, X. Zu, J. G. Connell, J. Xiao, D. Perea, L. J. Lauhon, J. Bang, S. Zhang, C. Wang, and F. Gao, *Nano Lett.*, **13**: 4511 (2013); <https://doi.org/10.1021/nl402429a>
94. H. Wu, G. Chan, J. W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M. T. McDowell, S. W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, and Y. Cui, *Nat. Nano*, **7**: 310 (2012); <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.35>
95. M. Wu, X. Xiao, N. Vukmirovic, S. Xun, P. K. Das, X. Song, P. Olalde-Velasco, D. Wang, A. Z. Weber, L. W. Wang, V. S. Battaglia, W. Yang, and G. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**: 12048 (2013); <https://doi.org/10.1021/ja4054465>
96. X. Xiao, W. Zhou, Y. Kim, I. Ryu, M. Gu, C. Wang, G. Liu, Z. Liu, and H. Gao, *Adv. Funct. Mater.*, **25**: 1426 (2015); <https://doi.org/10.1002/adfm.201403629>
97. H. Yang, S. Huang, X. Huang, F. Fan, W. Liang, X. H. Liu, L. Q. Chen, J. Y. Huang, J. Li, T. Zhu, and S. Zhang, *Nano Lett.*, **12**: 1953 (2012); <https://doi.org/10.1021/nl204437t>
98. Y. Yao, N. Liu, M. T. McDowell, M. Pasta, and Y. Cui, *Energy Environ. Sci.*, **5**: 7927 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2EE21437G>
99. Y. Yao, M. T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W. D. Nix, and Y. Cui, *Nano Lett.*, **11**: 2949 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl201470j>

100. M. Zeilinger, I. M. Kurylyshyn, U. Häussermann, and T. F. Fässler, *Chem. Mater.*, **25**: 4623 (2013); <https://doi.org/10.1021/cm4029885>
101. G. Liu, S. Xun, N. Vukmirovic, X. Song, P. Olalde-Velasco, H. Zheng, V. S. Battaglia, L. Wang, and W. Yang, *Adv. Mater.*, **23**: 4679 (2011); <https://doi.org/10.1002/adma.201102421>
102. X. Yuan, Y. J. Chao, Z. F. Ma, and X. Deng, *Electrochem. Commun.*, **9**: 2591 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.08.004>
103. Z. Du, X. Yin, M. Zhang, and T. Wang, *Mat. Lett.*, **64**, No. 19: 2076 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.06.039>
104. J. Yao, X. Shen, B. Wang, H. Liu, and G. Wang, *Electrochem. Commun.*, **11**: 1849 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.035>
105. N. Li, Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, Z. Gu, and S. Xu, *Carbon*, **48**: 255 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.09.013>
106. X. Wang, X. Zhou, K. Yao, J. Zhang, and Z. Liu, *Carbon*, **49**: 133 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.052>
107. S. Liang, X. Zhu, P. Lian, W. Yang, and H. Wang, *J. Solid State Chem.*, **184**: 1400 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.03.052>
108. B. Zhao, G. Zhang, J. Song, Y. Jiang, H. Zhuang, P. Liu, and T. Fang, *Electrochim. Acta*, **56**: 7340 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.037>
109. X. Zhu, Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, and R. S. Ruoff, *J. Power Sources*, **196**: 6473 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.015>
110. K. Chang, Z. Wang, G. Huang, H. Li, W. Chen, and J. Y. Lee, *J. Power Sources*, **201**: 259 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.132>
111. S. Chen, P. Chen, M. Wu, D. Pan, and Y. Wang, *Electrochem. Commun.*, **12**: 1302 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.07.005>
112. R. van Eldik and W. Macyk, *Materials for Sustainable Energy* (San Diego: Elsevier Science & Technology: 2018).
113. J. W. Fergus, *J. Power Sources*, **195**, No. 15: 4554 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.076>
114. R. Chen, W. Qu, X. Guo, L. Li, and F. Wu, *Mater. Horizons*, **3**: 487 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6MH00218H>
115. T. Kim, W. Song, D. Son, L. K. Ono, and Y. Qi, *J. Mater. Chem. A*, **7**: 2942 (2019); <https://doi.org/10.1039/C8TA10513H>
116. F. M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications* (New York: Wiley-VCH: 1991).
117. J. Huang and S. R. Turner, *Polymer*, **116**: 572 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.01.020>
118. D. Devaux, D. Glé, T. N. T. Phan, D. Gigmes, E. Giroud, M. Deschamps, R. Denoyel, and R. Bouchet, *Chem. Mater.*, **27**, No. 13: 4682 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01273>
119. A. Pelz, T. S. Dörr, P. Zhang, P. W. de Oliveira, M. Winter, H.-D. Wiemhöfer, and T. Kraus, *Chem. Mater.*, **31**, No. 1: 277 (2019); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04686>
120. T. He, Z. Zhou, W. Xu, F. Ren, H. Ma, and J. Wang, *Polymer*, **50**, No. 13: 3031 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.04.015>
121. F. M. Gray, J. R. MacCallum, and C. A. Vincent, *Solid State Ionics*, **18–19**: 282 (1986); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90127-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90127-X)
122. G. S. MacGlashan, Y. G. Andreev, and P. G. Bruce, *Nature*, **398**: 792 (1999); <https://doi.org/10.1038/19730>
123. K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **137**: 1657 (1990);

- <https://doi.org/10.1149/1.2086749>
124. H. S. Choe, J. Giaccai, M. Alamgir, K. M. Abraham, *Electrochim. Acta*, **40**: 2289 (1995); [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00180-M](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00180-M)
 125. G. B. Appetecchi, F. Croce, and B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **40**: 991 (1995); [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)00345-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)00345-2)
 126. G. Mao, M. L. Saboungi, D. L. Price, M. B. Armand, and W. S. Howells, *Phys. Rev. Lett.*, **84**: 5536 (2000); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5536>
 127. O. Borodin and G. D. Smith, *Macromolecules*, **39**: 1620 (2006); <https://doi.org/10.1021/ma052277v>
 128. E. Quartarone and P. Mustarelli, *Chem. Soc. Rev.*, **40**: 2525 (2011); <https://doi.org/10.1039/C0CS00081G>
 129. M. Smith, *Solid State Ionics*, **140**, Nos. 3–4: 345 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00815-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00815-3)
 130. L. Yue, J. Ma, J. Zhang, J. Zhao, S. Dong, Z. Liu, G. Cui, and L. Chen, *Energy Storage Mater.*, **5**: 139 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.07.003>
 131. J. Mindemark, M. J. Lacey, T. Bowden, and D. Brandell, *Prog. Polym. Sci.*, **81**: 114 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.12.004>
 132. S. S. Zhang, *J. Power Sources*, **164**, No. 1: 351 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.065>
 133. A. M. Stephan, *Eur. Polym. J.*, **42**, No. 1: 21 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017>
 134. L. Long, S. Wang, M. Xiao, and Y. Meng, *J. Mater. Chem. A*, **4**, No. 26: 10038 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6TA02621D>
 135. A. Manuel Stephan and K. S. Nahm, *Polymer*, **47**, No. 16: 5952 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.069>
 136. E. Quartarone, *Solid State Ionics*, **110**, Nos. 1–2: 1 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00114-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00114-3)
 137. A. Manthiram, X. Yu, and S. Wang, *Nat. Rev. Mat.*, **2**, No. 4: 16103 (2017); <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103>
 138. V. Thangadurai, H. Kaack, and W. J. F. Weppner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**: 437 (2003); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03318.x>
 139. M. Zhang, K. Takahashi, N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, B. Chi, J. Pu, and J. Li, *J. Electrochem. Soc.*, **159**: A1114 (2012); <http://dx.doi.org/10.1149/2.080207jes>
 140. J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong, and J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.*, **11**: 203 (1976); [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90077-5)
 141. J. H. Kennedy, S. Sahami, S. W. Shea, and Z. Zhang, *Solid State Ionics*, **18–19**: 368 (1986); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90142-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90142-6)
 142. B. Tae Ahn and R. A. Huggins, *Solid State Ionics*, **46**: 237 (1991); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90221-V](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90221-V)
 143. Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, and M. Wakihara, *Solid State Commun.*, **86**: 689 (1993); [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90841-A](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A)
 144. Y. J. Shan, Y. Inaguma, and M. Itoh, *Solid State Ionics*, **79**: 245 (1995); [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00069-I](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00069-I)
 145. C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D. P. Wilkinson, and J. Zhang, *Nano Energy*, **33**: 363 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.028>
 146. J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson, *J. Power Sources*, **43**: 103 (1993); [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80106-Y](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80106-Y)

147. H. Tabata, H. Tanaka, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, **65**: 1970 (1994); <https://doi.org/10.1063/1.112837>
148. M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, and W. I. Milne, *J. Appl. Phys.*, **90**: 5308 (2001); <https://doi.org/10.1063/1.1410322>
149. T. Aaltonen, M. Alnes, O. Nilsen, L. Costelle, and H. Fjellveg, *J. Mater. Chem.*, **20**: 2877 (2010); <https://doi.org/10.1039/B923490J>
150. X. Han, Y. Gong, K. Fu, X. He, G. T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E. D. Wachsman, and L. Hu, *Nat. Mater.*, **16**: 572 (2017); <https://doi.org/10.1038/nmat4821>
151. J. Bates, N. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. Evans, *Solid State Ionics*, **135**: 33 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00327-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00327-1)
152. X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, and F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, **144**: 524 (1997); <https://doi.org/10.1149/1.1837443>
153. R. W. Larson and D. E. Day, *J. Non. Cryst. Solids*, **88**: 97 (1986); [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(86\)80091-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(86)80091-6)
154. J. Li, C. Ma, M. Chi, C. Liang, and N. J. Dudney, *Adv. Energy Mater.*, **5**: 1401 (2015); <https://doi.org/10.1002/aenm.201401408>
155. *Recycling of Lithium-Ion Batteries* (Eds. A. Kwade and J. Diekmann) (Cham: Springer: 2018); <https://doi.org/10.1007/978-3-319-70572-9>.
156. D. Cheret and S. Santen, *United States Patent*, **7**, No. 169: 206 (2005).
157. J. Tytgat, *Recycling of Li-Ion and NiMH Batteries from Electric Vehicles: Technology and Impact on Life Cycle* (Belgian Platform EV: 2013).
158. J. Diekmann, C. Hanisch, L. Froböse, G. Schällicke, T. Loellhoeffel, A. S. Fölster, and A. Kwad, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, No. 1: A6184 (2017); <https://doi.org/10.1149/2.0271701jes>
159. C. Hanisch, C. J. Diekmann, A. Stieger, W. Haselrieder, and A. Kwade, *Handbook of Clean Energy Systems* (Ed. J. Yan) (UK: Wiley: 2015), vol. 5, pt. 5, p. 2865; <https://doi.org/10.1002/9781118991978.hces221>

*Institute of Sorption and Endoecology Problems, N.A.S. of Ukraine,
13, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. Gradient cathode material.

² Fig. 2. Composite Si-C ‘yolk-shell’.

PACS numbers: 68.37.Hk, 78.20.Ci, 78.40.-q, 78.66.Vs, 78.67.-n, 81.20.Fw, 81.40.Tv

Utilizing of ($n\text{TiO}_2$) Nanoparticles in Thin Films Based on Polystyrene Blending with (DCM) Laser Dye

Ahmed Namah Mohamed, M. F. Jaddoa, and Akeel Shaker Tuhaiwer

*Department of Physics,
College of Science,
University of Al-Muthanna,
Samawa, Iraq*

Titanium nanoparticles ($n\text{TiO}_2$) are synthesized by sol-gel technique. Characterization of $n\text{TiO}_2$ is accomplished with XRD instrument. SEM is used to analyse the structure of $n\text{TiO}_2$ samples and to determine nanoparticle sizes. Various concentrations of $n\text{TiO}_2$ (0.5, 1, 1.5, 2 and 2.5 ml) blended with DCM laser dye blended with polymer (polystyrene) are synthesized *via* casting technique. Investigations of the effect of these additions on both optical properties and electronic-transition energy gaps in cases of Tauc's model and derivative absorption spectra are carried out. The results of the allowed direct electronic transition energy gap indicate decreasing from 2.3 to 2.23 eV as $n\text{TiO}_2$ concentration increase, whereas the energy gap magnitudes found from the first absorbance derivative decrease from 2.348 to 2.313 eV as $n\text{TiO}_2$ concentration increase.

Наночастинки діоксиду титану ($n\text{TiO}_2$) синтезовано за допомогою золь-гель-методики. Характеризацію $n\text{TiO}_2$ виконано за допомогою рентгенівського дифракційного інструментарію. Сканувальну електронну мікроскопію використано для аналізу структури зразків $n\text{TiO}_2$ та визначення розмірів наночастинок. Різні концентрації $n\text{TiO}_2$ (0,5, 1, 1,5, 2 і 2,5 мл) у суміші з лазерним барвником 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran, змішаним з полімером (полістиролом), синтезовано за допомогою методи лиття. Проведено дослідження впливу цих присадок як на оптичні властивості, так і на електронні перехідні енергетичні щілини у випадках моделю Таука та похідних спектрів поглинання. Результати дозволеної прямої електронної перехідної енергетичної щілини свідчать про пониження з 2,3 до 2,23 еВ у міру збільшення концентрації $n\text{TiO}_2$, тоді як величини енергетичної щілини, виявлені за першою похідною абсорбції, зменшуються з 2,348 до 2,313 еВ у міру збільшення концентрації $n\text{TiO}_2$.

Key words: optical absorption, titania nanoparticles ($n\text{TiO}_2$), first absorbance

derivative, energy gap, Urbach's energy.

Ключові слова: оптичне поглинання, наночастинки діоксиду титану ($n\text{TiO}_2$), перша похідна поглинання, енергетична щільність, енергія Урбаха.

(Received 25 April, 2020; in final version, 28 May, 2020)

1. INTRODUCTION

Extensive research contributions have been done to improve amorphous polymeric materials with a high ionic conductivity at room temperature besides good mechanical, optical, and thermal characteristics [1]. Doping of polymers had attracted more interest by scientists and technicians because of their wide applications. The blend in polymer can change the polymer structure and hence the microstructural characteristics of the polymer [2]. One of the techniques that are used to obtain amorphous kind of electrolyte is based on dissolving the salt in the immobilized polymer matrix. Moreover, this polymer is considered as an excellent host matter for various composites. Different research groups are examining the obvious trace of blending on all optical, thermal, structural, and mechanical characteristics [3]. The polymer optical characterizations can be enhancing by addition of blends to be dependent on their reactivity with the host matrix. Many researchers have examined the properties of acid-based polymer electrolyte complexes such as proton conductors and their potential usages in solid-state devices [4]. Polystyrene (PS) is one of unique polymeric material, which has wide applications in industry and its relatively low cost [5]. PS is a potential matter, which exhibits a higher dielectric strength, better capacity for storage of the charges, and improve optical and electrical characterizations for dopants [6]. Recent researches show the water molecules inside the PS-based electrolyte enhanced the conductivity while it preserved the dimensional stability of the electrolyte [7].

Titanium dioxide (TiO_2) has energy gap of (3.2 eV) for n -type semiconductor with variety important properties such as a high refractive index, low absorption coefficient in visible light, and good chemical stability [8]. Recently, nanocomposite semiconductors get more interests comparing with traditional semiconductor materials due to its unique advantages such as cheap manufacturing, easy techniques used to prepare, a large variety of applications, and very suitable candidate for substrate choice [9]. TiO_2 nanoparticles have been widely used as dye-sensitized solar cells (DSSCs) [10], gas sensor [11], and UV sensor [12]. UV sensors can be used as sensors in almost chemical and environmental detecting applications such as emitter calibration, analysis of chemical and biological samples, telecommunications, flame detection, and atmospheric and space studies [13]. TiO_2 nanoparticles have a

high sensitivity to UV light, and much higher surface-area-to-volume ratio can enhance the total photoreactivity [14]. Some researches reveal that the salts are excellent proton donors to the polymer matrix, and salts blended with PS are rare. In the present work, the preparation and properties of polymer electrolytes based on polystyrene blended with DCM laser dye and (*n*TiO₂) nanoparticles have been studied. Tetrahydrofuran (THF) was used in this process as a solvent.

Absorbance (*A*) is measured using UV–VIS dual beam spectrophotometer, which has a range of wavelengths of 190–1100 nm. The absorption coefficient (α) was calculated using relation (1) [15]:

$$\alpha = \frac{2.303A}{x}, \quad (1)$$

where *x* is the film thickness.

The absorption coefficient is a crucial parameter because it supplies specific data about the electronic transition by using Eq. (2) [16]:

$$\alpha = B \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (2)$$

where *B* is constant, and ν is frequency.

The absorption spectra measurement (and particularly the peak of absorption curve) is a good tool to investigate the optical behaviour of prompted transitions and provides significant data about the configuration and optical energy gap in thin films. The absorption edge in different composites follows the known Urbach's rule as in the following Eq. (3) [17]:

$$\alpha = \alpha_o \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right). \quad (3)$$

The extinction coefficient (*K*) can be expressed in terms of the absorption coefficient as Eq. (4) [18]:

$$K = \frac{\lambda\alpha}{4\pi}. \quad (4)$$

The refractive index (*n*) can be calculated using Eq. (5) [19]:

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}. \quad (5)$$

In order to determine refractive index for dispersion of DCM–PS blend with *n*TiO₂ nanoparticles in thin films at various annealing temperatures, the single-oscillator model developed by DiDomenico and Wemple is considered [20]. The refractive index can be expressed in

terms of the dispersion energy E_d and single-oscillator energy E_o according to Eq. (6):

$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_o}{E_o^2 - (h\nu)^2}. \quad (6)$$

2. EXPERIMENTAL PART

The adjustment amount of DCM dye was dissolved in alcohol (in our experiment, it was $5 \cdot 10^{-3}$ mole/litre) to get the suitable concentration of laser dye solutions. Sol-gel method was used to manufacture titanium dioxide nanoparticles with 10 ml of titanium alkoxide as a raw material mixed with 40 ml of 2-propanol in a dry atmosphere. This mixture was then added drop wise into another mixture, which consists of 10 ml water and 10 ml of 2-propanol. One hour of stirring, transparent gel with yellow colour is produced. The prepared gel was subsequently dried at temperature 105°C for several hours until totally turned into a yellow block structure. The examined materials are calculated by putting it at 500°C for six hours in a furnace.

The nanopowder structure was investigated with a Shimadzu 6000 x-ray diffractometer using CuK_α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The morphology of $n\text{TiO}_2$ samples is achieved *via* a scanning electron microscopy (SEM) in order to control the size of nanoparticles.

To prepare PS blend with DCM thin films, firstly, 0.015 gm from DCM dissolved in 10 ml of tetrahydrofuran (THF) solvent and stirrer for around 30 minutes to obtain homogenous solution; then, 2 gm PS dissolve in 30 ml THF and stirring for 2 hours to obtain the polymer solution. To synthesize the final thin films, 1 ml DCM solution was mixed with 5 ml PS solution and *in situ* casting on glass substrate at a room temperature. Various concentrations of obtained $n\text{TiO}_2$ nanoparticles (0.5, 1, 1.5, 2, and 2.5 ml) were suspended separately one by one into THF solvent and added to the mixture of DCM-PS. The final prepared films were marked as (A, B, C, D, and E) as the nanoparticles concentration increased.

The thickness of prepared thin films was measured by using the optical interferometer process with employing He-Ne laser of $0.632 \mu\text{m}$. The thickness was roughly of $0.45 \mu\text{m}$ for all samples.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The scanning electron microscopy (SEM) image of $n\text{TiO}_2$ nanoparticles is shown in Fig. 1.

Determination of titania particle size was carried out with (SEM) pattern after preparing $n\text{TiO}_2$ at pH3 and 500°C calcination tempera-

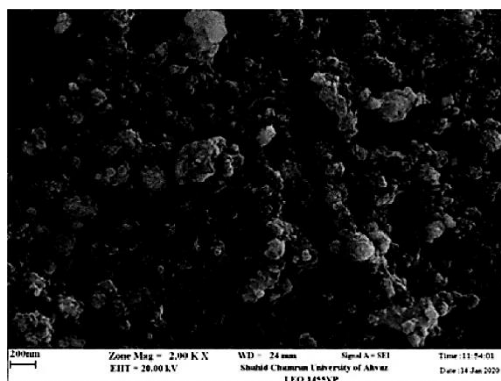


Fig. 1. Scanning electron microscopy of the $n\text{TiO}_2$ nanoparticles.

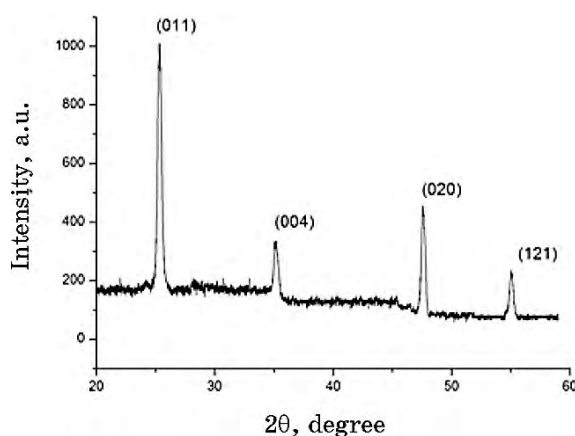


Fig. 2. XRD pattern of the $n\text{TiO}_2$ nanoparticles.

ture; the prepared nanoparticles are suspended as film using spin coating process. The achievement value of $n\text{TiO}_2$ nanoparticles' size is about of 55.82 nm.

In addition, the XRD pattern of the $n\text{TiO}_2$ nanoparticles, which were synthesized *via* sol-gel technique at pH3 and calcination of the synthesized material accomplished at temperature of 500°C for 6 hours in furnace, is shown in Fig. 2.

The anatase phase was identified at 2θ of 25.40°, 38.10°, 48.20°, 53.90°, and 55.10°. The characteristic peak of anatase is sharp and clear to observe, in particular, at 25.40° degree.

The absorption spectra for PS doping with DCM and $n\text{TiO}_2$ nanoparticles' thin films at room temperature is illustrated in Fig. 3.

It can be seen that, for PS blending with DCM and $n\text{TiO}_2$ nanoparticles' thin films, the intensity of absorption band is increased with in-

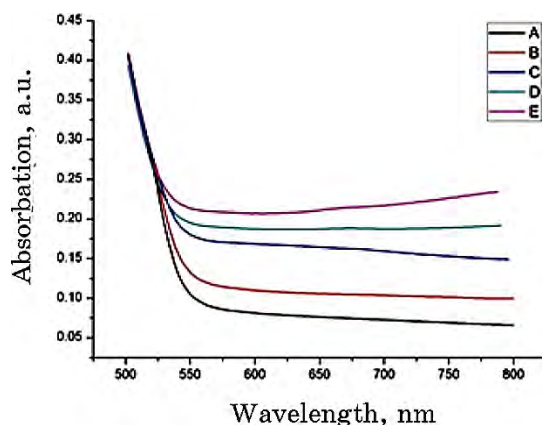


Fig. 3. Absorbance for PS blend with DCM thin films filled with various concentrations of titania nanoparticles.

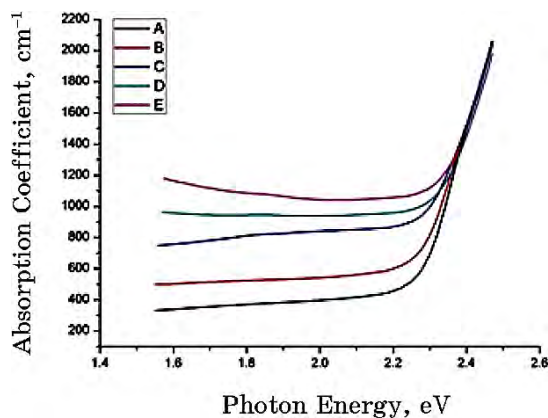


Fig. 4. Absorption coefficient for PS blend with DCM thin films filled with various concentrations of titania nanoparticles.

creasing $n\text{TiO}_2$ nanoparticles' concentration as shown in Fig. 3. The reason of these variations is due to increasing of concentration of $n\text{TiO}_2$ nanoparticles, which causes increasing the number of molecules in volume unit that leads to change in energy level of $n\text{TiO}_2$ nanoparticles as a result of increasing in perturbation field on the molecules; this agree with the explanation of Tsiaousis and Munn (2002) [21].

Figure 4 shows the absorption coefficient trend as a function of photon energy for PS blend with DCM thin films filled with various concentrations of titania nanoparticles. Absorption coefficient is determined from absorbance measurements using Eq. (1).

The absorption coefficient of PS blend with DCM thin films filled with

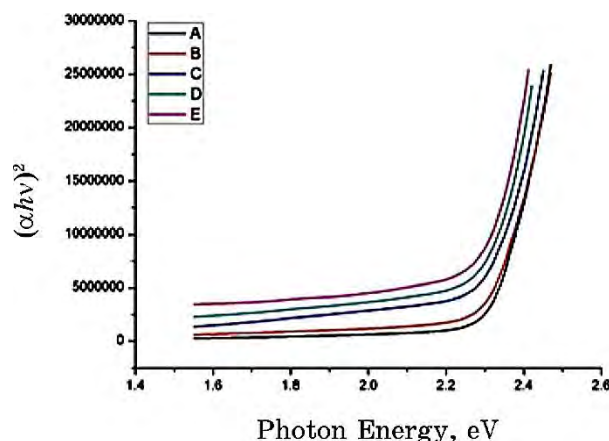


Fig. 5. Relationship between $(\alpha h\nu)^2$ and photon energy (eV) for PS blend with DCM thin films filled with various concentrations of titania nanoparticles.

various concentrations of titania nanoparticles decreased in the end of visible region because it is inversely proportional to the reflectance. This can be linked with increase in grain size, and it may be attributed to the light scattering effect for its high surface roughness [22].

The energy gaps (E_g) of PS blend with DCM thin films filled with various concentrations of titania nanoparticles were evaluated from the absorption spectra, and the optical absorption coefficient (α) near the absorption edge for allowed direct transitions is given by Eq. (2).

The characteristics of $(\alpha h\nu)^2$ vs. photon energy are plotted for evaluating the band gap (E_g) of PS blend with DCM thin films filled with various concentrations of titania nanoparticles, and extrapolating the linear portion near the onset of absorption edge to the energy axis as shown in Fig. 5.

As can be seen clearly, E_g of PS blend with DCM filled thin films has various values of 2.3, 2.285, 2.26, 2.25, and 2.23 eV corresponding to n TiO₂ concentrations of 0.5, 1, 1.5, 2, and 2.5, respectively, as shown in Table. In other words, the band gaps of films become tight as n TiO₂ content increases, where titania nanoparticles' concentration will produce more localized levels close to the structure valence and conduction band that leads to gather electrons and generate tails lowering the optical energy gap, which is consistent with [23].

Figure 6 indicates the effect of the first absorption derivative on the photon energy for all thin films.

The spectra obviously show that the increase concentration of prepared titania declined the energy gap for all samples. Table lists the energy gap values, which are obtained from the first derivative; this is identical with the results of Tauc's model of the energy band gap val-

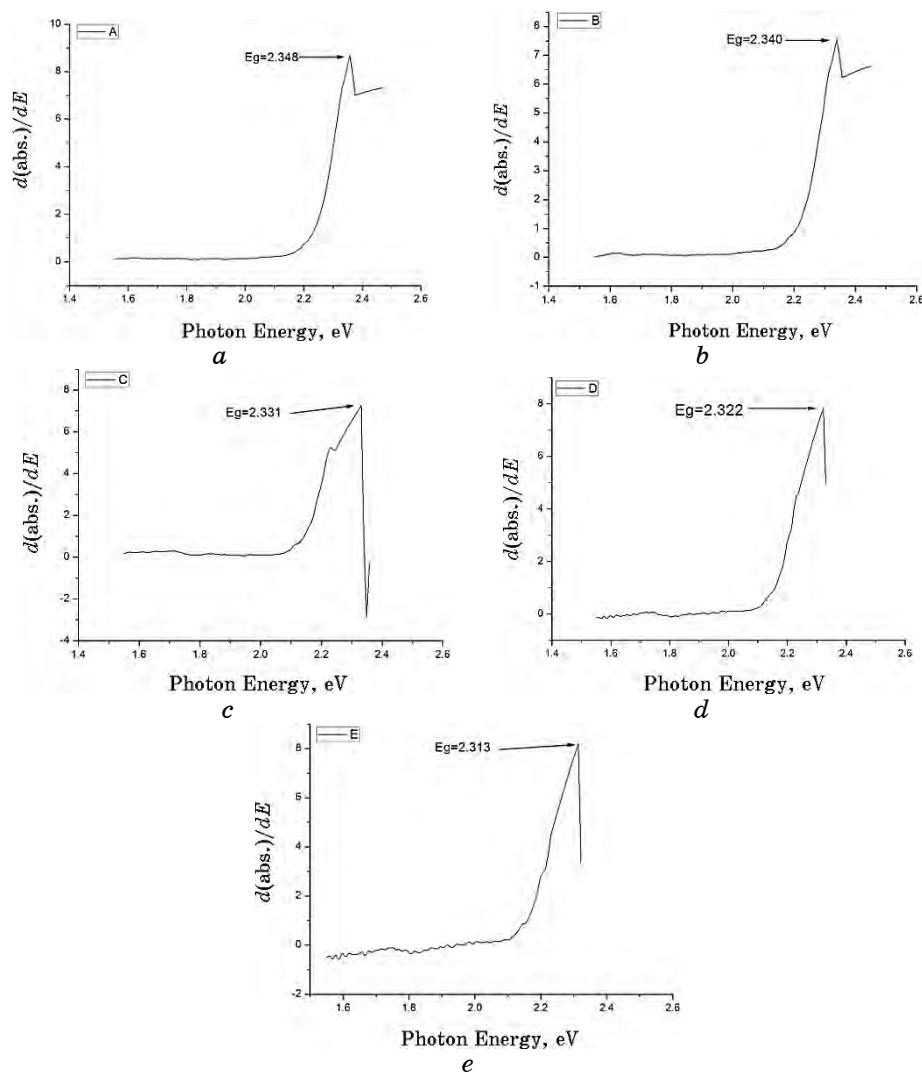


Fig. 6. Relationship between the absorption and photon energy.

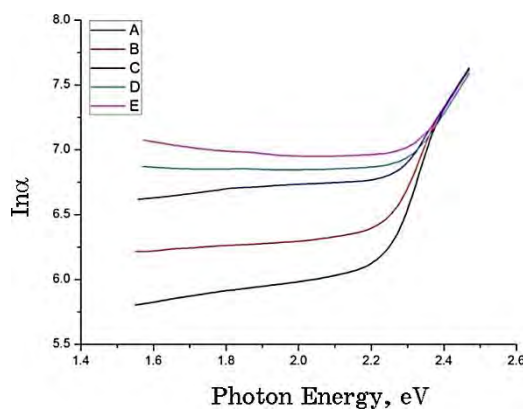
ues, which are agree with [24].

The Urbach's energy magnitudes were calculated by taking inverted incline of the straight line of the curve. Moreover, Figure 7 shows the relation of $\ln \alpha$ vs. photon energy (eV) for DCM-PS blend with $n\text{TiO}_2$ nanoparticles' thin films. Urbach's energy values are indexed in Table.

Urbach's energy values were rising with grows up of tiny particle density of titania because the sum of localized energy levels in the optical energy gap had increased and caused an increase of the tails of Urbach's energy. These changes lead to a decrease in the optical energy

TABLE. The calculated parameters for examined mixtures.

Sample	Concentration of titania nanoparticles, ml	Single-oscillator energy E_o , eV	Dispersion energy E_d , eV	Urbach's energy E_U , eV	E_g , eV, from Tauc's model	E_g , eV, from derivative absorption spectra
A	0.5	5.097	4.920	2.106	2.3	2.348
B	1	4.689	4.822	2.468	2.285	2.340
C	1.5	4.611	4.669	2.788	2.26	2.331
D	2	4.354	4.638	2.840	2.25	2.322
E	2.5	4.191	4.469	2.981	2.23	2.313

**Fig. 7.** Urbach's energy as a function of photon energy (eV) for prepared films.

gap. This means that the optical attitude of the energy value of Urbach's tails is conflicting to the optical trend of the optical energy gap, and thus, the structure turns into well-crystallized one [25].

Extinction coefficient (K) is correlating with the absorption of light and then related to absorption coefficient by the Eq. (4). Therefore, K can be measured using the previous relation. The curves of extinction coefficient for PS blend with DCM thin films are shown in Fig. 8.

Extinction coefficient and absorption coefficient behave similarly because both they are joined by previous relation, and extinction coefficient increasing with increasing of concentration.

Reflectance spectra for prepared thin films were investigated at room temperature and presented in Fig. 9.

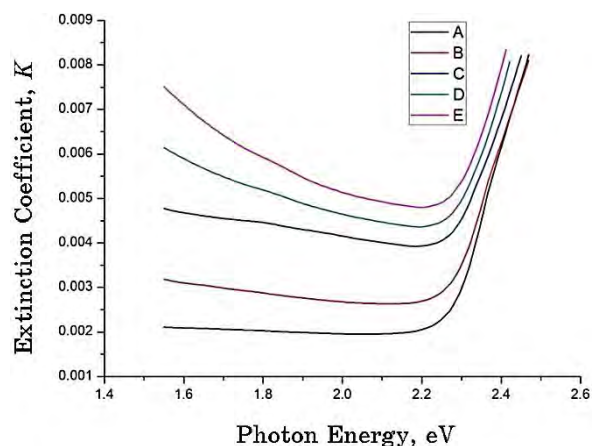


Fig. 8. Extinction coefficient *vs.* photon energy.

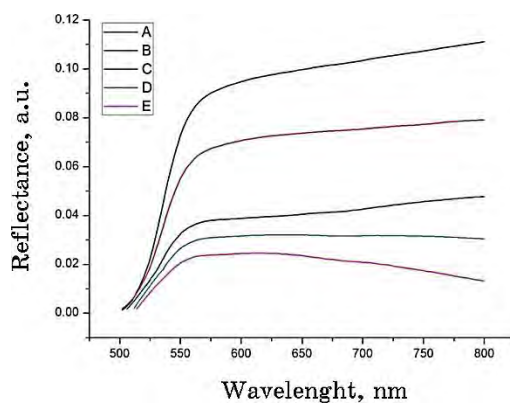


Fig. 9. Reflectance curves for all samples.

The reflectance plots indicate that the rise in nanoparticles' concentration causes the decline in reflection intensity; it was assumed that the existence of ($n\text{TiO}_2$) nanoparticles in starch-based polymer highly enhanced the UV-resistance ability of the polymer.

The refractive indices of prepared films are determined from Eq. (5). Figure 10 shows the variation in refractive index with energy for various $n\text{TiO}_2$ nanoparticles' concentration.

This trend shows an increase of the value of refractive index with higher concentration. The increase may be resulted from higher packing concentration of the films and, hence, caused change in the refractive index.

The relation $1/(n^2 - 1)$ *vs.* $(h\nu)^2$ is plotted in Fig. 11, and from the curves, it can be determined the single-oscillator energy (E_o) and dis-

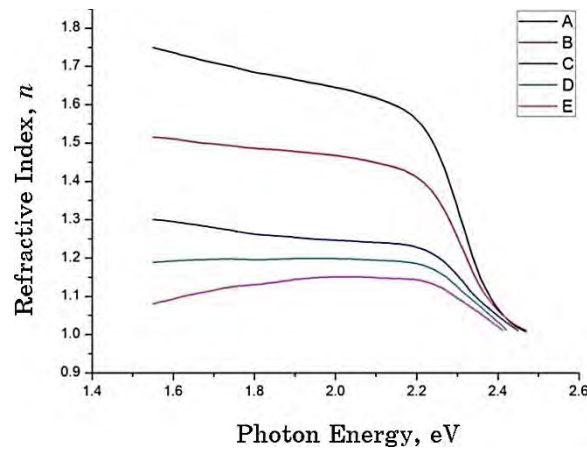


Fig. 10. The relation between refractive index and energy at various concentrations.

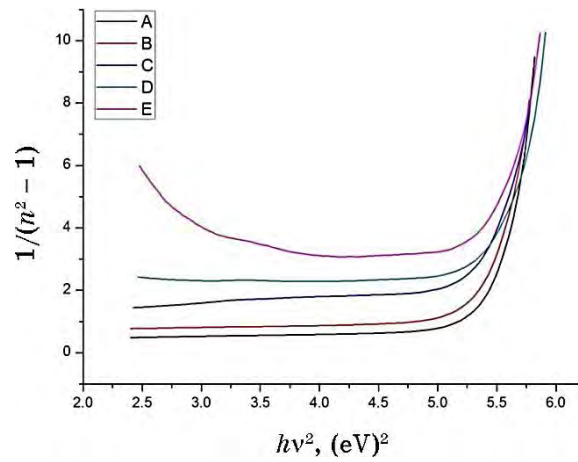


Fig. 11. Relationship between $1/(n^2 - 1)$ and $(hv)^2$ for various concentrations' samples.

persion energy (E_d) values. E_o is an average energy gap and can be related to the band gap, E_g , in close approximation $E_o \approx 2E_g$ [26].

The values of E_o and E_d were calculated from the slope and intercept on the vertical axis of $1/(n^2 - 1)$ vs. $(hv)^2$ plot; they are listed in Table.

4. CONCLUSION

In this work, titania nanoparticles (*n*TiO₂) were synthesized *via* sol-gel technique. Various (*n*TiO₂) concentrations are co-doping with (DCM)

laser dye blend with polystyrene (PS) and prepared using casting method. The effect of addition of various ($n\text{TiO}_2$) concentrations on the optical properties is studied and investigated by using UV–VIS spectrometer. Increases of ($n\text{TiO}_2$) concentrations for all films cause decreasing in the direct electronic transitions in magnitude of 2.3–2.23 eV. The energy gap from derivative absorption spectra was 2.348–2.313 eV. This decreasing also affects to decrease in the refractive index values, the single-oscillator energy (E_o) and dispersion energy (E_d). Whereas, it causes increasing in extinction coefficient and absorption coefficient for all fabricated films. In addition, Urbach's tail assures that the crosslink is increased as the titania nanoparticles' densities increase: 2.106–2.981 eV.

REFERENCES

1. S. S. Chiad, B. H. Abed, and N. F. Habubi, *Iraqi Journal of Physics*, **10**, No. 17: 18 (2012).
2. G. Hirankumar, S. Selvasekarapandian, N. Kuwata, J. Kawamura, and T. Hattori, *Journal of Power Sources*, **144**, No. 1: 262 (2005).
3. M. Abdelaziz and M. M. Ghannam, *Physica B: Condensed Matter*, **405**, No. 3: 958 (2010).[‡]
4. M. Kaseem and Y. G. Ko, *Journal of Polymers and the Environment*, **25**, No. 4: 994 (2017).[‡]
5. M. Krumova, D. Lopez, R. Benavente, C. Mijangos, and J. M. Perena, *Polymer*, **41**, No. 26: 9265 (2000).[‡]
6. R. A. Vargas, V. H. Zapata, E. Matallana, and M. A. Vargas, *Electrochimica Acta*, **46**, Nos. 10–11: 1699 (2001).
7. M. A. Vargas, R. A. Vargas, and B. E. Mellander, *Electrochimica Acta*, **45**, Nos. 8–9: 1399 (2000).[‡]
8. E. Khalili Dermani, *Sciences*, **38**, No. 1: 19 (2014).
9. G. Konstantatos and E. H. Sargent, *Proceedings of the IEEE*, **97**, No. 10: 1666 (2009).[‡]
10. X. Xin, M. Scheiner, M. Ye, and Z. Lin, *Langmuir*, **27**, No. 23: 14594 (2011).[‡]
11. M. Gholami, M. Bahar, and M. E. Azim-Araghi, *Chem. Phys. Lett*, **48**: 9626 (2012).[‡]
12. N. H. Kargan, M. Aliahmad, and S. Azizi, *Soft Nanoscience Letters*, **2**: 29 (2012).
13. U. M. Nayef, K. A. Hubeatir, and Z. J. Abdulkareem, *Optik*, **127**, No. 5: 2806 (2016).
14. S. I. Alnassar, E. Akman, B. G. Oztoprak, E. Kacar, O. Gundogdu, A. Khaleel, and A. Demir, *Optics & Laser Technology*, **51**: 17 (2013).[‡]
15. A. S. Tuhaiwer, *Almuthanna Journal of Pure Science (MJPS)*, **5**, No. 1: (2018).[‡]
16. F. Ahmad and E. Sheha, *Journal of Advanced Research*, **4**, No. 2: 155 (2013).[‡]
17. N. F. Habubi, *Al-Mustansiriyah Journal of Science*, **21**, No. 5: 41 (2010).[‡]
18. T. S. Girisun and S. Dhanuskodi, *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, **44**, No. 12: 1297 (2009).[‡]
19. M. K. Dhahir and R. A. Faris, *Iraqi Journal of Laser*, **15A**: 9 (2016).[‡]

20. N. F. Habubi, N. A. Bakr, and S. A. Salman, *PCAIJ*, **8**, No. 2: 54 (2013).[‡]
21. D. Tsiaousis and R. W. Munn, *The Journal of Chemical Physics*, **117**, No. 23: 10860 (2002).[‡]
22. S. Karvinen, *Solid State Sciences*, **5**, No. 5: 811 (2003).[‡]
23. S. S. Chiad, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, **45**: 51 (2015).[‡]
24. A. E. Morales, E. S. Mora, and U. Pal, *Revista Mexicana de Física*, **53**, No. 5: 18 (2007).[‡]
25. M. H. Abdul-Allah, N. F. Habubi, and S. S. Chiad, *Iraqi Journal of Physics*, **10**, No. 17: 12 (2012).[‡]
26. A. H. Ammar, A. M. Farid, A. A. M. Farag, K. A. A. Sharshar, F. S. H. Abu-Samaha, and K. M. Hamad, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **416**: 50 (2015).[‡]

PACS numbers: 36.40.Mr, 36.40.Qv, 87.15.A-, 87.15.ag, 87.19.xj, 87.85.Qr

Models of Nanostructures Based on Titanium Dioxide TiO_2 for Transport of Biologically Active Compounds

S. P. Repetsky^{1,2}, A. V. Andrusyshyn², G. M. Kuznetsova¹,
R. M. Melnyk², and V. K. Rybalchenko¹

¹*Institute of High Technologies,
Taras Shevchenko National University of Kyiv,
4-g, Academician Glushkov Ave.,
UA-03022 Kyiv, Ukraine*

²*National University of Kyiv-Mohyla Academy,
2, Skovorody Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

Using the density functional theory to quantum-mechanical calculations in the Gaussian 09w software package, antitumor drug of target action on the basis of titanium dioxide and pyrrole derivative 1-(4-Cl-benzyl)-3-Cl-4-(CF_3 -fenylamino)-1H-pyrrol-2,5-dione (chemical compound MI-1) is simulated. MI-1 compound has high therapeutic potential as an antitumor agent. Titanium dioxide is insoluble in the stomach and used as a filler and sheath of medicines. There is reason to use TiO_2 to transport MI-1 to the site of the affected tissue for targeted effect on colorectal tumours. Computational tools of the software package reveal that titanium dioxide TiO_2 together with MI-1 forms a stable nanocomplex. Upon penetration into the tumour tissue, due to the low pH in comparison with healthy tissue, a significant proportion of these nanocomplexes will be dissociate with the separation titanium dioxide and MI-1 compound that will be have a therapeutic effect on damage tissue.

Застосуванням теорії функціоналу густини до квантово-механічних обчислень у пакеті програм Gaussian 09w виконано моделювання наноконплексу антипухлинного препарату таргетної дії на основі діоксиду титану та похідної піролу 1-(4-Cl-бензил)-3-Cl-4-(CF_3 -феніламін)-1H-пірол-2,5-діон (хімічна сполука MI-1). Сполука MI-1 має високий терапевтичний потенціал як протипухлинний засіб. Діоксид титану TiO_2 не розчиняється у шлунку, застосовується в якості наповнювачів і оболонок медичних препаратів. Є підстави використати TiO_2 для транспорту MI-1 до місця ураженої тканини для цільового впливу на колоректальні пухлини. Обчислювальними засобами програмного пакету встановлено, що діоксид титану TiO_2 разом з MI-1 утворює стабільний наноконплекс. При проникненні у тканину пухлини, завдяки пониженому рН у порівнянні зі здоровою

тканиною, значна частина наноконплексів буде дисоціювати з відокремленням від діоксиду титану похідної піролу MI-1, яка і буде спричиняти терапевтичну дію на уражену ділянку тканини.

Key words: modelling of nanocomplexes, quantum-mechanical methods, anticancer and anti-inflammatory agents, titanium dioxide, pyrrole.

Ключові слова: моделювання наноконплексів, квантово-механічні методи, антипухлинні протизапальні медичні препарати, діоксид титану, пірол.

(Received 9 December, 2019)

Targeted therapy is an undoubted achievement of medical oncology in recent years. The use of means of directed action can selectively inhibit the growth of tumours with minimal damage to healthy body tissues. The most common targeting agents are antibodies against basic proteins of signalling pathways (usually protein kinases) that are overexpressed in a malignant cell, or low molecular weight compounds that are inhibitors of these proteins [1]. The former are highly specific, while the latter cover a wider range of targets, are easier to use and less expensive to manufacture [2]. However, since action of these agents also have an effect on healthy cells and the use of these antitumor agents is systemic, the side effects of therapy cannot be avoided, although they are certainly weaker and less critical than traditional chemotherapy [3]. One of the advantages of low molecular weight protein kinase inhibitors is the possibility of their oral administration. This method allows targeted delivery of the agent to the tumour in the digestive tract that reduces the burden of drug loading on other organs and systems. However, the development of targeted delivery systems to a specific section of the digestive tube with the possibility of local and prolonged release of the therapeutic agent is extremely small [4].

The pyrrole derivative 1-(4-Cl-benzyl)-3-Cl-4-(CF₃-phenylamino)-1H-pyrrol-2,5-dione (named MI-1) has a high therapeutic potential for the correction of colon cancer [5, 6]. Titanium dioxide TiO₂ in its properties is insoluble in the stomach that gives grounds for its use for the transport of therapeutic compounds, in particular, of MI-1 compounds, to the colon to correct its pathologies, including malignant ones.

Nanoparticles of metals and their oxides smaller than 10 nm in size are systems with excess energy and high chemical activity. Particles of about 1 nm with virtually no activation energy enter the aggregation processes leading to the formation of metal nanoparticles, and in reactions with other chemical compounds, cause the formation of substances with new properties. The conserved energy of such objects is noted, first of all, by the uncompensated bonds between surface and near-surface atoms. The latter can cause new unusual surface phenom-

ena and reactions.

Among the well-known metal oxide nanoparticles are titanium dioxide (chemical formula TiO_2) based complexes that can be used to transport the agent to a particular area of damage. Titanium dioxide is widely used as a component in the shell of medicines, heterogeneous catalyst, photocatalyst [7], and is used as a food colouring. It has E number E171.

At present, many studies are devoted to the study of the effect of TiO_2 on human and laboratory animals. Nanoparticles based on titanium dioxide are capable of forming agglomerations with proteins, which also gives grounds to consider it a good candidate for transport to the affected area [8].

In our work, on the basis of the quantum-chemical method of molecular orbitals, implemented in the Gaussian 09w software package [9], a method for modelling nanocomplexes for the transport of antitumor and anti-inflammatory agents is developed. The geometrical optimization of clusters was performed and the energy spectrum of electrons was calculated. The binding energy of the clusters was calculated [9]. The width of the energy gap (HOMO–LUMO) is determined between the energy values for highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO).

Simulations were performed for nanocomplexes based on anatase, one of the mineral forms of titanium dioxide. Anatase is a metastable mineral form at all temperatures and pressures; it is stable near room temperature. Nevertheless, anatase is often the first titanium dioxide phase to form in many processes due to its lower surface energy. The (101) plane of anatase is the most thermodynamically stable surface and, thus, is the most widely exposed facet in natural and synthetic anatase [10].

The structural formula of anatase and MI-1 compound are shown in Fig. 1, *a*. The energy values are given in atomic units for filled and unfilled molecular orbitals of nanocomplex are shown in Fig. 1, *b*. The width of the HOMO–LUMO energy gap (Fig. 1, *b*):

$$\Delta E = 0.00457 \text{ a.u.} \approx 0.1243 \text{ eV.}$$

The binding energy of nanocomplex TiO_2 with MI-1:

$$E_{\text{bind}} = -12549.13 \text{ a.u.}$$

The anatase nanocluster, mineral form of titanium dioxide, is shown in Fig. 2, *a*. The nanocluster consists of 33 atoms: 11 atoms of titanium and 22 atoms of oxygen. The width of the HOMO–LUMO energy gap:

$$\Delta E = 0.05479 \text{ a.u.} \approx 1.4903 \text{ eV.}$$

The binding energy of the TiO₂ nanocluster is equal:

$$E_{bind}^{(1)} = -10864.14 \text{ a.u.}$$

The structural formula of pyrrole derivative MI-1 is shown in Fig. 2, *b*. The width of the HOMO–LUMO energy gap:

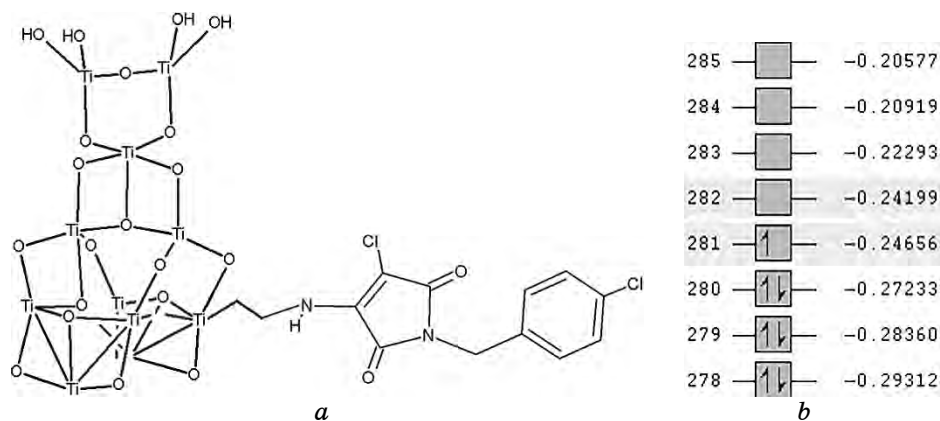


Fig. 1. (*a*) The structural formula of TiO₂ (anatase) with 1-(4-Cl-benzyl)-3-Cl-4-(CF₃-fenylamino)-1H-pyrrol-2,5-dione; (*b*) energy values for filled and unfilled molecular orbitals of nanocomplex; the energy values are given in atomic units.

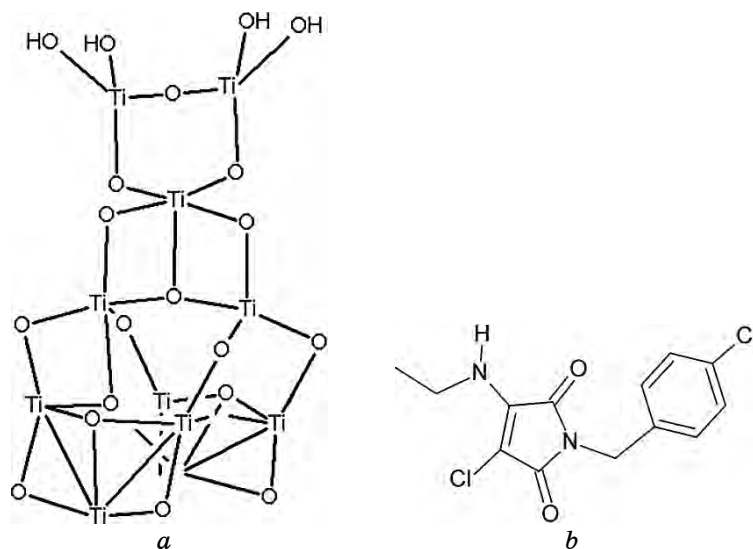


Fig. 2. (*a*) The structural formula of anatase; (*b*) the structural formula of 1-(4-Cl-benzyl)-3-Cl-4-(CF₃-fenylamino)-1H-pyrrol-2,5-dione.

$$\Delta E = 0.0171 \text{ a.u.} \approx 0.4651 \text{ eV.}$$

The binding energy of compound MI-1:

$$E_{bind}^{(2)} = -1681.06 \text{ a.u.}$$

The dissociation energy of the anatase nanocomplex TiO₂ with the pyrrole derivative MI-1 is calculated by the formula

$$E_{dis} = E_{bind} - E_{bind}^{(1)} - E_{bind}^{(2)}.$$

From the above results, it follows that the dissociation energy of a nanocomplex with TiO₂ separation from MI-1 is

$$E_{dis} = -3.93 \text{ a.u.} \approx -106.9 \text{ eV.}$$

The average energy of thermal motion per atom at a temperature $T = 300 \text{ K}$ is $k_B T = 0.026 \text{ eV}$, magnitude of the dissociation energy $|E_{dis}| \gg k_B T$. This indicates that the nanocomplex is stable. Upon penetration into the tumour tissue, due to the low pH compared to the healthy tissue [12], it is likely that a significant proportion of these nanocomplexes will dissociate with the separation of titanium dioxide TiO₂ from compound MI-1. In this case, the latter will cause a therapeutic effect on the tumour.

The energy values of filled and unfilled molecular orbitals and HOMO–LUMO slit width can be used to determine the degree of dissociation of titanium dioxide nanocomplex TiO₂ with compound MI-1 by comparing experimentally obtained positions of the longwave edge of absorption and luminescence values HOMO–LUMO.

REFERENCES

1. D. E. Gerber, *Am. Fam. Physician*, **77**, No. 3: 311 (2008).
2. F. Broekman, E. Giovannetti, and G. J. Peters, *World J. Clin. Oncol.*, **2**, No. 2: 80 (2011); <https://dx.doi.org/10.5306/wjco.v2.i2.80>
3. E. Elez, T. Macarulla, and J. Tabernero, *Annals of Oncology*, **19**, No. 7: vii146 (2008); <https://doi.org/10.1093/annonc/mdn476>
4. A. Bose, A. Elyagoby, and T. W. Wong, *Int. J. Pharm.*, **468**, Nos. 1–2: 178 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.04.006>
5. L. V. Garmanchuk, E. O. Denis, V. V. Nikulina, O. I. Dzhus, O. V. Skachkova, V. K. Ribalchenko, and L. I. Ostapchenko, *Biopolym Cell*, **29**, No. 1: 70 (2013); <http://dx.doi.org/10.7124/bc.000808>
6. H. M. Kuznietsova, O. V. Lynchak, M. O. Danylov, I. P. Kotliar, and V. K. Rybal'chenko, *Ukr. Biochem. J.*, **85**, No. 3: 74 (2013); <http://dx.doi.org/10.15407/ubj85.03.074>
7. U. Diebold, *Surface Science Reports*, **48**, Nos. 5–8: 53 (2003);

- [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)
8. N. S. Aliakhnovich and D. K. Novikov, *Immunopathology, Allergology, Infectology*, **1**: 37 (2016); doi: [10.14427/jipai.2016.1.37](https://doi.org/10.14427/jipai.2016.1.37)
9. J. Foresman and A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods (3rd ed.)* (Wallingford, CT: Gaussian, Inc.: 2015).
10. M. Hussein N. Assadi and Dorian A. H. Hanaor, *Applied Surface Science*, **387**: 682 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.178>
11. S.-D. Mo and W. Ching, *Physical Review B*, **51**, No. 19: 13023 (1995); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023>
12. J. L. Wike-Hooley, J. Haverman, and H. S. Reinhold, *Radiother Oncol.*, **2**: 343 (1997); [https://doi.org/10.1016/S0167-8140\(84\)80077-8](https://doi.org/10.1016/S0167-8140(84)80077-8)

PACS numbers: 76.60.-k, 81.07.Nb, 82.39.Rt, 82.56.-b, 87.80.Lg, 92.20.jb, 92.20.jp

Состояние воды в зооглее тибетского молочного гриба и влияние на него жидкого полидиметилсилоксана

Т. В. Крупская

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17,
03164 Киев, Украина*

Методом низкотемпературной ^1H ЯМР-спектроскопии изучено состояние воды в зооглее тибетского молочного гриба с разной степенью его гидратированности (h , г/г) в воздушной среде и при контакте с полидиметилсилоксаном ПДМС-1000, молекулы которого могут проникать в межклеточные зазоры зооглеи, уменьшая межклеточные взаимодействия. Показано, что максимальная гидратированность симбионта составляет $h = 32$ г/г (сухого вещества), а вода находится в виде полиассоциатов (кластеров или доменов) сильно- и слабоассоциированной воды.

Методом низкотемпературної ^1H ЯМР-спектроскопії вивчено стан води в симбіонті тибетського молочного гриба з різним ступенем гідратації (h , г/г) у повітряному середовищі та при контакті з полідиметилсилоксаном ПДМС-1000, молекули якого можуть проникати в міжклітинні щілини зооглеї, зменшуючи міжклітинні взаємодії. Показано, що максимальна гідратованість симбіонта складає $h = 32$ г/г (сухої речовини), а вода знаходиться у вигляді поліасоціатів (кластерів або домен) сильно- та слабоасоційованої води.

The structure of the hydration layers of water bonded in the symbiont Tibetan kefir grains with a different degree of its hydration (h , g/g) in the air medium and in a contact with polydimethylsiloxane PDMS-1000, whose molecules can penetrate into the intercellular gaps of zoogloea, reducing cell-cell interactions, is studied by the low-temperature ^1H NMR spectroscopy. As shown, the maximum hydration symbiont is $h = 32$ g/g (dry matter), and the water is in the form of polyasociates (clusters or domains) formed by the weakly and strongly associated water.

Ключевые слова: тибетский молочный гриб, низкотемпературная ^1H ЯМР-спектроскопия, сильно- и слабосвязанная вода, полидиметилсилоксан.

Ключові слова: тибетський молочний гриб, низькотемпературна ^1H ЯМР-спектроскопія, сильно- та слабозв'язана вода, полідиметилсилоксан.

Key words: Tibetan kefir grains, low-temperature ^1H NMR spectroscopy, strongly and weakly bound water, silicon oil.

(Получено 17 ноября 2019 г.; после доработки — 27 ноября 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Зооглея представляет собой симбиоз дрожжевого грибка с уксуснокислыми бактериями, которые характеризуются функциональной специализацией слагающих их клеток. Соединяясь, клетки бактерий образуют студенистые гелеобразные массы или плёнки. Клетки, формирующие зооглею, имеют ряд преимуществ совместного способа сосуществования, таких как повышенная устойчивость к антибактериальным агентам, более эффективного использования питательных субстратов, особенно в условиях пространственно ограниченных экологических ниш, включая организм многоклеточного животного (растения) как хозяина [1–4]. Как и в любом геле, его стабильность и энергия взаимодействия отдельных элементов (биополимеров и клеток) определяется строением воды, которая практически вся находится в связанном состоянии, т.е. входит в состав полиассоциатов, локализованных как внутри клеток, так и в межклеточной среде. В перспективе создание эффективных методов воздействия на структуру воды в гелеобразных веществах, содержащих клеточные колонии, может открыть новые механизмы управления процессами жизнедеятельности клеток и надклеточных образований, что найдёт применение во многих биотехнологических процессах.

Вода является естественной средой функционирования зооглеи. Поэтому целью настоящей работы было изучение связывания воды зооглеей тибетского молочного гриба и определение строения водных полиассоциатов в исходном состоянии и в присутствии биологически инертного вещества — полидиметилсилоксана, который моделировал участие жиров и жирных кислот, присутствующих в молочных и кисломолочных продуктах в виде жировой эмульсии.

Эффективным методом изучения состояния воды в биологических объектах является метод низкотемпературной ^1H ЯМР-спектроскопии, который позволяет определять концентрацию незамерзающей (связанной) воды, находящейся как внутри микроорганизмов, так и взаимодействующей с поверхностью надклеточного матрикса, в температурном интервале 200–273 К [8–10]. Предполагая, что замерзание (таяние) полиассоциатов внутриклеточной воды определяется их линейными размерами, в соответствии с урав-

нением Гиббса–Томсона [11–13], на основании зависимостей изменения концентрации незамерзающей воды от температуры, её замерзания могут быть рассчитаны распределения по радиусам кластеров (нанокапель) связанной воды. При этом кластерами воды можно считать полиассоциаты, радиус которых не превышает 2 нм. В противном случае водные полиассоциаты содержат тысячи молекул воды и их можно характеризовать как домены незамерзающей воды.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Использовалась культура тибетского молочного гриба, полученная при сквашивании цельного молока в течение суток при температуре 298 К, которая имеет вид тканеподобного образования, где отдельные микроорганизмы связаны межклеточными взаимодействиями. Для приготовления образца гриб промывался большим количеством дистиллированной воды, помещался на фильтровальную бумагу и подсушивался при нормальных условиях в течение 1 часа. Количество воды в образце, определённое весовым методом путём выдерживания при 380 К в течение часа, показало, что сухой остаток клеточной массы составлял 3 масс. %.

ЯМР-измерения проводились в стандартных 5 мм ампулах. Использовался ПДМС-1000 (Oxane 1000) производства, Bausch&Lomb (США). Для приготовления образцов, содержащих ПДМС-1000 и навеску, зооглеи смешивали с определённым количеством силикона. Всё это тщательно перемешивали до образования максимально однородной массы.

Микрофотографирование порошков и эмульсий проводили с помощью микроскопа Primo Star (Carl Zeiss, Германия) при увеличении $\times 400$ и $\times 1000$ с использованием иммерсии.

ЯМР-спектроскопия. Спектры ЯМР снимали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения (Varian ‘Mercury’) с рабочей частотой 400 МГц. Использовали восемь 60° зондирующих импульсов, длительностью 1 мкс при ширине полосы 20 кГц. Температура в датчике регулировалась термоприставкой Bruker VT-1000 с точностью ± 1 град. Интенсивности сигналов определялись путём измерения площади пиков с использованием процедуры разложения сигнала на его составляющие в предположении гауссовской формы сигнала и оптимизации нулевой линии и фазы с точностью, которая для хорошо разрешённых сигналов была не ниже 5%, а для перекрывающихся сигналов $\pm 10\%$. Для предотвращения переохлаждения воды в исследуемых объектах, измерения концентрации незамерзающей воды проводили при нагревании образцов, предварительно охлаждённых до температуры 210 К. Температурные зависимости интенсивности сигналов ЯМР проводили в автоматизиро-

ванном цикле, когда время выдерживания образца при постоянной температуре составляло 9 мин, а время измерения — 1 мин.

В качестве основного параметра, определяющего структуру сетки водородных связей воды, использовалась величина химического сдвига протонов (δ_H). Предполагалось, что вода, в которой каждая молекула участвует в формировании четырёх водородных связей (двух за счёт протонов и двух за счёт неподелённых электронных пар атомов кислорода) имеет химический сдвиг $\delta_H = 7$ м.д. (реализуется для гексагонального льда), а слабоассоциированная вода (не участвующая в формировании водородных связей в качестве протонодонора) — химический сдвиг $\delta_H = 1-1,5$ м.д. [8–10].

Для определения геометрических размеров кластеров адсорбированной воды использовалось уравнение Гиббса–Томсона, связывающее радиус сферического или цилиндрического водного кластера или домена (R) с величиной депрессии температуры замерзания [8, 13]:

$$\Delta T_m = T_m(R) - T_{m,\infty} = \frac{2\sigma_{sl}T_{m,\infty}}{\Delta H_f \rho R}, \quad (1)$$

где $T_m(R)$ — температура плавления льда, локализованного в порах радиуса R , $T_{m,\infty}$ — температура плавления объёмного льда, ρ — плотность твёрдой фазы, σ_{sl} — энергия взаимодействия твёрдого тела с жидкостью и ΔH_f — объёмная энтальпия плавления. Для практического использования уравнение (1) можно применять в виде $\Delta T_m = k/R$, где константа k для многих гетерогенных систем, содержащих воду, близка к 50 град·нм [9]. Методика проведения ЯМР-измерений и способов определения радиусов кластеров межфазной воды подробно описана в [8–10].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотографии тибетского молочного гриба исходного и при добавлении ПДМС-1000, приведены на рис. 1. В процессе смачивания силиконом происходит некоторое набухание всей массы зооглеи без распада на отдельные клеточные образования (рис. 1, а). При избытке ПДМС-1000 часть клеток переходит в силикон в виде одиночных клеток или их совокупность (рис. 1, б), что может свидетельствовать о возможной связи силикона со слизью, образованной сообществом микроорганизмов и выходом её вместе с клетками с пустот матрикса зооглеи.

Снятые при разных температурах спектры ^1H ЯМР образцов клеточной массы молочного гриба, содержащего 97 масс.% воды на воздухе (а) и с добавлением 30% полидиметилсилоксана ПДМС-1000 (б) приведены на рис. 2.

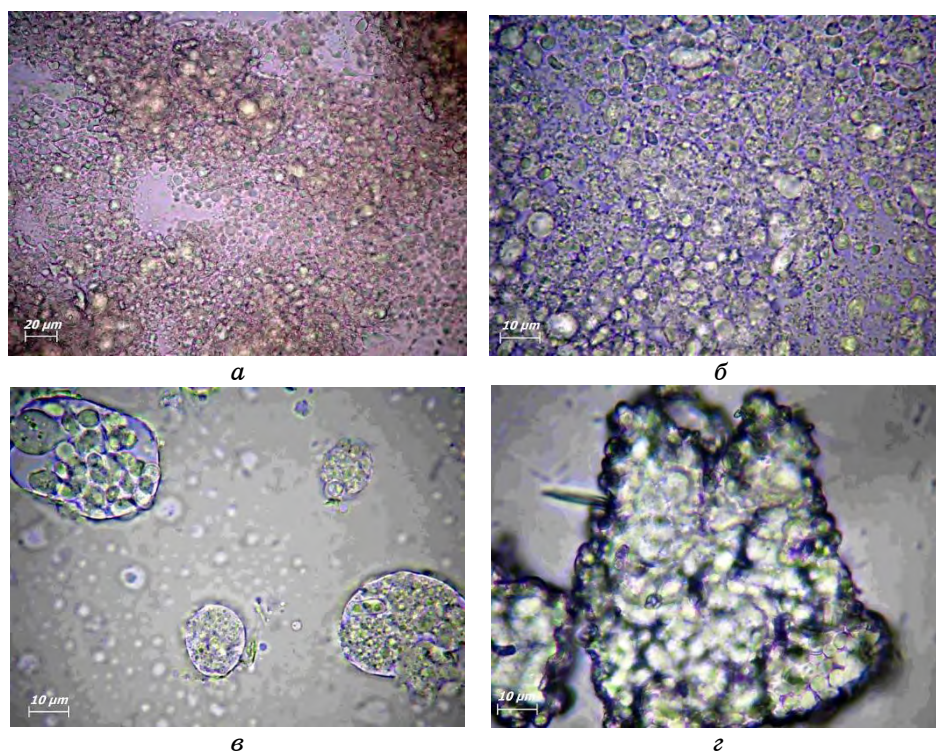


Рис. 1. Микрофотографии симбионта тибетского молочного гриба, полученные при увеличении $\times 400$ (*а*) и $\times 1000$ (*б*, *в*, *г*) для образца, содержащего 32 г/г воды на воздухе (*а*, *б*) и с добавлением силикона (*в*, *г*).¹

Появление фазы силикона приводит к определённым изменениям в надклеточной структуре зооглеи и переходу в фазу силикона некоторого количества клеток или их агрегатов. Вода наблюдается в виде широкого сигнала, интенсивность которого уменьшается с понижением температуры ввиду частичного замерзания связанной воды, а химический сдвиг протонов (δ_H) увеличивается от $\delta_H = 5$ м.д. при $T = 280$ К до $\delta_H = 6$ м.д. при $T = 220$ К. δ_H воды определяется средним числом водородных связей, в которых участвует каждая молекула воды. В частности, установлено [9], что для мономеров воды (газовая фаза или раствор в среде слабополярных органических растворителей) характерен химический сдвиг $\delta_H = 1-1,5$ м.д. С другой стороны для тетракоординированной воды во льду найдено, что $\delta_H = 7$ м.д. Тогда в соответствии с принципами, изложенными в [9], можно считать воду, имеющую химический сдвиг $\delta_H < 2$ м.д. слабоассоциированной. Жидкая вода относится к сильноассоциированным жидкостям, где среднее число водородных связей, в которых участвует каждая молекула, составляет 2–5–3. Величина δ_H

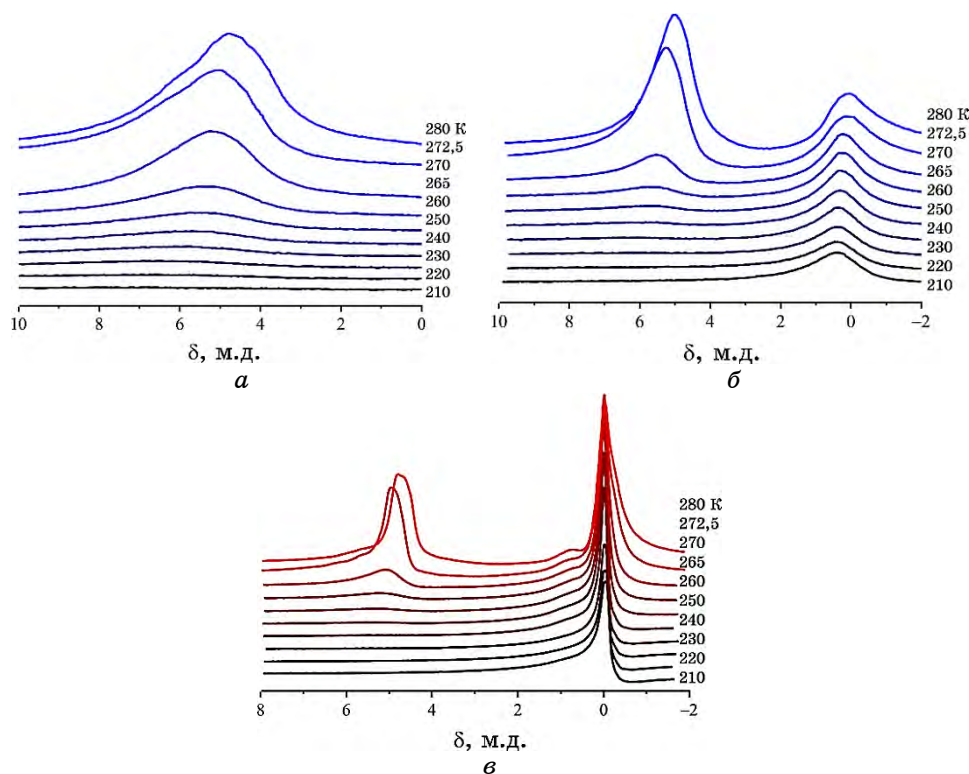


Рис. 2. Снятые при разных температурах спектры ^1H ЯМР клеточной массы молочного гриба, содержащего 97 мас.% воды, исходного (а) и с добавлением ПДМС-1000 при соотношениях концентраций 2:1 (б) и 1:3 (в).²

воды, присутствующей в зооглеи тибетского молочного гриба ($\delta_H = 4,5\text{--}5$ м.д.), свидетельствует о том, что вода находится в сильноассоциированном состоянии, аналогичном состоянию жидкой воды. Несколько большие, чем для жидкой воды, значения химического сдвига позволяют полагать высокую упорядоченность связанной воды.

В присутствии 30% силикона (рис. 2, б), в спектрах появляется сигнал метильных групп ПДМС при $\delta_H = 0$ м.д., а температурная область, в которой регистрируется сигнал воды, заметно сужается. Этот эффект усиливается с ростом доли силикона в образце (рис. 2, в). Дополнительно в спектрах появляется сигнал воды в области $\delta_H \approx 1$ м.д., который может быть обусловлен слабоассоциированной водой, образующейся на межфазной границе биоматериала с гидрофобной средой [8–10]. Следует отметить, что в этой же спектральной области можно ожидать сигнал протонов от метильных и метиленовых групп алифатических фрагментов, которые состав-

ляют основу фосфолипидных клеточных мембран. Однако, ввиду малого количества сухого материала в клеточной массе и относительно большой интенсивности сигнала, которая соответствует 6 г протонсодержащего вещества на 1 г клеточной массы, можно отнести наблюдаемый сигнал к слабоассоциированной воде.

Поскольку интенсивность сигнала воды в спектрах ^1H ЯМР до замораживания образца (или после его оттаивания) определяется всей присутствующей в образце водой (которая может быть измерена весовым методом), по изменению интенсивности сигнала с температурой легко могут быть рассчитаны значения концентрации незамерзающей воды для каждой температуры в процессе нагревания образца от 210 до 280 К.

Зависимости концентрации незамерзающей воды от температуры представлены на рис. 3, а, а на рис. 3, б — рассчитанные в соответствии с уравнением Гиббса–Томсона (1) распределения по радиусам кластеров (доменов) связанной воды.

В соответствии с данными рис. 3, а, зооглея связывает очень большое количество воды, которое достигает 32 г на один г сухого вещества. На зависимости $C_{uw}(T)$ при $T = 260$ К наблюдается перегиб, делящий её на два участка, которые отвечают сильносвязанной (SBW) и слабосвязанной воде (WBW) [8]. Уменьшение эффективности межклеточных взаимодействий жидким силиконом влечёт за собой снижение количества слабосвязанной воды от 5 до 2 г/г (рис. 3, а). Существенные различия наблюдаются также на распределениях по радиусам кластеров внутриклеточной воды (рис. 3, б). В исходной клеточной массе повышен вклад от кластеров и доменов воды с $R < 10$ и $R = 100$ нм. В образце, содержащем 30% силикона,

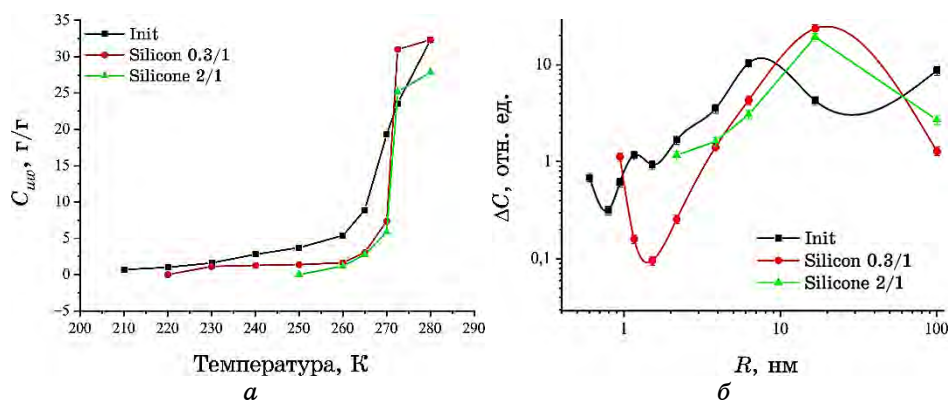


Рис. 3. Зависимость концентрации незамерзающей воды от температуры для образцов молочнокислого гриба, исходного и содержащего ПДМС-1000 (а), рассчитанные на их основе распределения по радиусам кластеров внутриклеточной воды (б).³

минимальный радиус регистрируемых кластеров воды составляет 1 нм, а при избытке силикона — 2 нм.

Поскольку клеточная масса молочнокислой зооглеи содержит большое количество связанной воды, следует ожидать, что гидрофобные полимерные молекулы ПДМС не проникают в клетки, а располагаются на гидрофобных участках их поверхности в структурных полостях или межклеточных зазорах. Гидрофобные молекулы могут взаимодействовать с поверхностью клеток или надклеточного матрикса только по ван-дер-ваальсовому механизму. Поэтому для объяснения уменьшения связывания воды под влиянием ПДМС следует предположить, что молекулы ПДМС проникают в зазоры между адсорбированной водой и структурными элементами зооглеи. То есть гидрофобные взаимодействия оказываются сильнее, чем взаимодействия с поверхностью кластеров (доменов) адсорбированной воды, осуществляемые преимущественно посредством водородных связей.

Ранее подобный эффект был обнаружен при изучении совместной адсорбции воды и неполярных органических веществ на поверхности минеральных адсорбентов (нанокремнезёмы, силикагели, структурно упорядоченные оксиды) [9]. Тогда исчезновение на распределениях $\Delta C(R)$ кластеров воды с $R < 2$ нм можно объяснить тем, что такие кластеры преимущественно локализованы в межклеточных зазорах (или структурных пустотах надклеточного матрикса) зооглеи. В результате, силикон, проникая в межклеточное пространство, вытесняет воду из гидрофобных наноразмерных полостей, а межклеточная вода, растворяясь в силиконе, трансформируется из сильноассоциированного в слабоассоциированное состояние, характеризующееся химическим сдвигом $\delta_H \approx 1$ м.д. (рис. 2, в). Из соотношения интенсивностей сигналов сильно- и слабоассоциированной воды можно сделать вывод, что в межклеточном пространстве находится около 15% от всей воды, содержащейся в молочнокислой зооглее.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода низкотемпературной ^1H ЯМР-спектроскопии показано, что гидратированность молочнокислой зооглеи составляет 32 г воды на грамм вещества сухой клеточной массы. Внутриклеточная вода находится преимущественно в виде кластеров и доменов с радиусом 2–100 нм. Молекулы силикона могут проникать в межклеточные зазоры зооглеи, уменьшая межклеточные взаимодействия. При этом часть клеток переходит в силикон в виде одиночных клеток или их агрегатов. Межклеточная вода, находящаяся в виде кластеров с $R \leq 2$ нм, замещается силиконом и переходит в слабоассоциированное состояние с химическим

сдвигом $\delta_H \approx 1$ м.д.

Автор выражает благодарность члену-корреспонденту НАН Украины В. В. Турову за ценные советы и замечания при написании работы.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. Oleskin, *J. Basic Microbiol.*, **34**, No. 6: 425 (1994).
2. В. И. Дуда, М. Г. Выпов, В. В. Сорокин, Л. Л. Митюшина, А. В. Лебединский, *Микробиология*, **64**, № 1: 69 (1995).
3. И. Ю. Сафронова, И. В. Ботвинко, *Микробиология*, **67**, № 1: 55 (1998).
4. С. А. Волошин, А. С. Капрельянц, *Биохимия*, **69**, № 11: 1555 (2004).
5. J. W. Costerton, *Beijerinck Centennial. Microbial Physiology and Gene Regulation: Emerging Principles and Applications: Book of Abstracts* (Ed. W. A. Scheffers and J. P. van Dijken) (Delft: Delft. Univ. Press: 1995), p. 20.
6. B. Kasemo, *Surface Science*, **500**: 656 (2002).
7. И. А. Смирнова, И. А. Еремина, А. Д. Гулбани, Л. А. Остроумов, *Техника и технология пищевых производств*, **2**: 93 (2014).
8. В. М. Гунько, В. В. Туров, П. П. Горбик, *Вода на межфазной границе* (Киев: Наукова думка: 2009).
9. V. M. Gun'ko and V. V. Turov, *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena* (New York: Taylor & Francis: 2013).
10. В. В. Туров, В. М. Гунько, *Кластеризованная вода и пути ее использования* (Киев: Наукова думка: 2011).
11. V. M. Gun'ko, V. V. Turov, V. M. Bogatyrev, V. I. Zarko, R. Lebeda, E. V. Goncharuk, A. A. Novza, A. V. Turov, and A. A. Chuiko, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **118**: 125 (2005).
12. D. W. Aksnes and L. Kimtys, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **25**: 146 (2004).
13. O. V. Petrov and I. Furo, *Progr. in NMR*, **54**, No. 2: 97 (2009).

REFERENCES

1. A. V. Oleskin, *J. Basic Microbiol.*, **34**, No. 6: 425 (1994).
2. V. I. Duda, M. G. Vipov, V. V. Sorokin, L. L. Mityushina, and A. V. Lebedinsky, *Microbiology*, **64**, No. 1: 69 (1995) (in Russian).
3. I. Yu. Safronova and I. V. Botvinko, *Microbiology*, **67**, No. 1: 55 (1998) (in Russian).
4. S. A. Voloshin and A. S. Kaprelyants, *Biochemistry*, **69**, No. 11: 1555 (2004) (in Russian).
5. J. W. Costerton, *Beijerinck Centennial. Microbial Physiology and Gene Regulation: Emerging Principles and Applications: Book of Abstracts* (Ed. W. A. Scheffers and J. P. van Dijken) (Delft: Delft. Univ. Press: 1995), p. 20.
6. B. Kasemo, *Surface Science*, **500**: 656 (2002).
7. I. A. Smirnova, I. A. Eremina, A. D. Gulbani, and L. A. Ostroumov, *Tekhnika i Tekhnologiya Pishchevykh Proizvodstv*, **2**: 93 (2014) (in Russian).
8. V. V. Turov, V. M. Gun'ko, and P. P. Gorbik, *Voda na Mezhhfaznoy Granitse* [Water at the Interface] (Kiev: Naukova Dumka: 2009), p. 994 (in Russian).

9. V. M. Gun'ko and V. V. Turov, *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena* (New York: Taylor & Francis: 2013).
10. V. V. Turov and V. M. Gun'ko, *Klasterizovannaya Voda i Puti Yeyo Ispol'zovaniya* [Clustered Water and Its Application] (Kiev: Naukova Dumka: 2011) (in Russian), p. 313.
11. V. M. Gun'ko, V. V. Turov, V. M. Bogatyrev, V. I. Zarko, R. Lebeda, E. V. Goncharuk, A. A. Novza, A. V. Turov, and A. A. Chuiko, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **118**: 125 (2005).
12. D. W. Aksnes and L. Kimtys, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **25**: 146 (2004).
13. O. V. Petrov and I. Furo, *Progr. in NMR*, **54**, No. 2: 97 (2009).

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Microphotographs of a symbiote of a Tibetan milk mushroom obtained with an increase of $\times 400$ (*a*) and $\times 1000$ (*b*, *c*, *d*) for a sample containing 32 g/g of water in air (*a*, *b*) and with the addition of silicone (*c*, *d*).

² **Fig. 2.** The ^1H NMR spectra of the cell mass of a milk fungus containing 97 wt.% Water, taken (*a*) and with the addition of PDMS-1000 at concentration ratios of 2: 1 (*b*) and 1:3 (*c*), taken at different temperatures.

³ **Fig. 3.** Dependence of the concentration of ice-free water on temperature for samples of lactic acid fungus, the initial and containing PDMS-1000 (*a*), calculated on the basis of their distribution over the radii of the clusters of intracellular water (*b*).

Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 18

випуск 4

(2020)

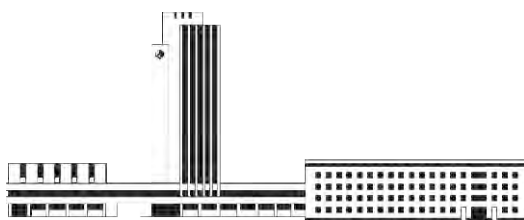
Підписано до друку 09.12.2020. Формат 70×100/16.

Папір офсетний. Друк різнографічний.

Ум. друк. арк. 27,30. Обл.-вид. арк. 25,12.

Наклад 80 прим. Зам. № 4

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

Засновник: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

Подписной индекс 94919

ISSN 1816-5230

Информация о подписке на сборник научных трудов
«НАНОСИСТЕМЫ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ»

Редакция ежеквартального сборника научных трудов

«НАНОСИСТЕМЫ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ»

(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;

в «Каталоге изданий Украины» подписной индекс: **94919**)

извещает о подписке (начиная с текущего квартала выпуска).

Рекомендуем оформить подписку непосредственным перечислением оплаты

в гривнах:

«ПОЛУЧАТЕЛЮ»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
на расчётный счёт № UA058201720313291001201001901 в банке ГУТКСУ в г. Киеве
код банка 820172

код ЗКПО: 05417331

для «ПОСТАВЩИКА» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

Свидетельство плательщика налога № 36283185

ИНН 054173326066

Код НАЗНАЧЕНИЯ ПЛАТЕЖА: 25010100

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для РИО

ИМФ НАНУ

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

в иностранной валюте (долларах США, евро) через соответствующие банки-корреспонденты АО

«Государственный экспортно-импортный банк Украины»:

«ПОЛУЧАТЕЛЮ»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»

в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)

на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067

МФО 322313

для «ПОСТАВЩИКА» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для РИО

ИМФ НАНУ

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

При этом способе подписки необходимо сообщить редакции сборника по почтовому адресу:

РИО (№83) ИМФ НАНУ,

бульв. Акад. Вернадского, 36,

03142 Киев, Украина

e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042

дату оплаты, название учреждения или имя подписчика, адрес для почтовой доставки, а при необходимости — свои реквизиты для налоговой накладной.

Периодичность — том из 4 выпусков в год.

С учётом почтовой пересылки

для подписчиков в Украину подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 312 грн., тома

— 1248 грн.;

для подписчиков в страны СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 37 US\$, тома

— 148 US\$;

для иностранных подписчиков ввне СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 40

US\$ (37 EUR), тома — 160 US\$ (148 EUR).

✂

Образец для оплаты годовой подписки

Счёт-фактура

«ПОСТАВЩИК»: Институт металлофизики НАН Украины

«ПОЛУЧАТЕЛЬ»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве
(Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)

на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для ИМФ НАНУ

«ПЛАТЕЛЬЩИК»:

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

№	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма
1	сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» (включая доставку почтой)	экз.	4	37 US\$	148 US\$
Сумма к оплате					148 US\$

