

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Мачулянський Олександр Вікторович**

УДК 535.015; 537.9; 662.997

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

### **НАНОСТРУКТУРНІ МЕТАЛОДІЕЛЕКТРИЧНІ СИСТЕМИ З ПРОГНОЗОВАНИМИ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

05.27.01 – твердотільна електроніка  
Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

**О.В. Мачулянський**

Київ – 2020

## АНОТАЦІЯ

Мачулянський О.В. Наноструктурні металодіелектричні системи з прогнозованими електромагнітними характеристиками. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – «твердотільна електроніка». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2020.

Дисертація присвячено дослідженню і розробці наноструктурних композитних металодіелектричних систем та функціональних пристроїв на їх основі. У роботі розроблено методологічне, алгоритмічне забезпечення для оцінки та аналізу електромагнітних властивостей наноструктурних систем. Проведені комплексні дослідження металодіелектричних систем на основі нанорозмірних структур металів. Таким чином комплексно забезпечено розв'язок важливої науково-прикладної проблеми розробка методів для оцінки, дослідження та аналізу особливостей зміни електромагнітних параметрів матеріалів в нанорозмірних об'ємах та створення функціональних елементів з прогнозованим комплексом електромагнітних властивостей на основі наноструктурних металодіелектричних систем.

Одержані та узагальнені наступні основні результати.

- Набув подальшого розвитку експериментально-аналітичний підхід до визначення експериментальних значень електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок в металодіелектричних наноструктурних системах з різною структурою та морфологією.

- Розвинуто теоретичні моделі електромагнітного відгуку двовірної та трьохвірної металодіелектричних наноструктурних систем із статистично неоднорідною структурою шляхом врахування статистичного аналізу функції розподілу нанорозмірних частинок в системі за розмірами. Моделі

встановлюють зв'язок електромагнітних характеристик нанорозмірних компонент системи та їх мікроструктурних морфологічних параметрів з відгуком системи на електромагнітне збурення.

- Розроблено експериментально-аналітичні методи визначення значень електромагнітних параметрів нанорозмірних включень в металодіелектричних наноструктурних металодіелектричних системах з неоднорідною структурою по спектроскопічним та структурним дослідженням тривимірних одношарових та багатошарових систем.

- Визначені експериментальні значення електромагнітних параметрів (питомої комплексної електричної поляризованості, комплексної діелектричної проникності та показник заломлення і поглинання) нанорозмірних частинок міді, нікелю і хрому з розміром від 1 нм до 10 нм в системах зі статистично неоднорідною структурою в ближньому ультрафіолетовому, видимому, ближньому інфрачервоному діапазоні спектру.

- Встановлено аналітичні асимптотичні спектральні і розмірні залежності питомої комплексної електричної поляризованості та комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок досліджених матеріалів у спектральному інтервалі від 0,2 до 1,1 мкм, що підтверджують експериментально встановлені особливості їх оптичних властивостей.

- Експериментально встановлено для нанорозмірних частинок нікелю, міді і хрому з розміром до 10 нм в системах зі статистично неоднорідною структурою збільшення значень дійсної та уявної частин питомої комплексної поляризованості, параметрів поглинання і водночас зниження значень їх комплексної діелектричної проникності, електронної провідності до двох порядків величини при зменшенні розміру частинок та в порівнянні із значеннями відповідних металів у макроскопічних об'ємах.

- Виявлено, що в досліджуваних нанорозмірних частинках, на відміну від металів у макроскопічних об'ємах, поглинання в ближній інфрачервоній

області спектру обумовлене внутрішньозонними переходами електронів провідності і значно послаблене.

- Встановлено, що експериментальні розмірні залежності електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок міді, нікелю і хрому з розміром менше 10 нм не можуть бути обумовлені виключно використанням теорій класичного або квантового розмірних ефектів в дипольному наближенні.

- Підтверджено на основі аналізу теоретичних та експериментально встановлених електромагнітних характеристик, що для нанорозмірних частинок міді з розміром менше 10 нм поверхневий плазмовий дипольний резонанс не виконується. Експериментально визначено розмірні зміни Фур'є-компонент псевдопотенціалу нанорозмірних частинок міді.

- Запропоновано апроксимаційну модель оптичної провідності та питомого поглинання за областю їх міжзонного поглинання з урахуванням впливу розміру частинок на електронні та фононні стани в ній.

- Експериментально показано вплив на оптичні властивості нанорозмірних шарів металів в шаруватих металодіелектричних системах, морфологічної мікроструктури оточуючих шарів та проміжних нанокомпозитних шарів, які виникають в процесі формування металодіелектричних систем.

Практичне значення отриманих результатів.

- Результати роботи є основою для розробки нових металодіелектричних структур із заданими властивостями.

- Розвинені в дисертації методи визначення електромагнітних параметрів одношарових і багатошарових покриттів дозволили одержати експериментальні значення електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок металів і розробити на їх основі селективні металодіелектричні системи. А також можуть сприяти розвитку нових напрямків досліджень,



таких, наприклад, як фізична оптика і прикладна електродинаміка наноматеріалів і покриттів.

- На підставі отриманої в роботі експериментальної інформації про залежності між оптичними характеристиками металодіелектричних шарів та їх структурними параметрами оптимізовано технологічний процес синтезу енергоефективних покриттів із заданими властивостями, виготовлених методом магнетронного розпилення на постійному струмі. Розроблено технологічний процес для малосерійного виробництва на базі модернізованого технологічного вакуумного обладнання УВМ-15 по нанесенню металодіелектричних покриттів з нанорозмірною металевою фазою на об'ємні і плоскі вироби великої площі.

- Розроблено нові металодіелектричні композитні системи на основі оксинітриду алюмінію з нанорозмірними включеннями металів. Сформовано селективні структури з енергозберігаючими, екрануючими властивостями та поліпшеними експлуатаційними характеристиками.

- Запропоновані та розроблені в дисертації рішення являються базою нових технологій для аналітико-технологічних комплексів, які дозволяють не лише проводити достовірні дослідження наноструктурних композитних систем, але і оперативно прогнозувати їх електромагнітні та електрофізичні параметри, а також проводити тестування технологічного устаткування в процесі виробництва.

- Результати роботи впроваджено, зокрема в Інституті електроніки та зв'язку Української академії наук, на підприємстві "ИРИ" (м. Казань) та у навчальному процесі Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" кафедра мікроелектроніки. Теоретичні і практичні результати роботи використовуються в лекційних і практичних заняттях з дисциплін «Твердотільна електроніка», «Діелектричні прилади і пристрої», «Технологічні основи електроніки», «Технологія напівпровідникових приладів та інтегральних схем», «Елементний

і структурний аналіз», а також під час виконання кваліфікаційних робіт студентів (магістрів, PhD) кафедри. Нові рішення захищені патентами України № 108530, № 97514.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, викладено мету та основні задачі досліджень, означено наукову новизну, показано практичне значення отриманих результатів, вказаний зв'язок роботи з науковими програмами, темами. Наведено інформацію про апробацію та публікацію результатів досліджень за темою дисертаційної роботи.

У першому розділі наведено результати аналізу сучасних підходів та основних положень до опису електромагнітних властивостей матеріалів в макроскопічному об'ємі та металевих нанорозмірних частинок і наноструктурних систем на їх основі. Встановлено, що складність розробки та оптимізації металодіелектричних наноструктурних систем із заданими властивостями для застосування в функціональних пристроях різного прикладного призначення обумовлена наявністю ряду проблем фундаментального, методологічного та прикладного характеру.

У другому розділі встановлено класифікацію та критерії систематизації наноструктурних систем за їх структурою та морфологією. З метою подальшого розвитку експериментально-аналітичного підходу до визначення експериментальних значень електромагнітних параметрів нанорозмірних компонент в наноструктурних системах розвинуто та вдосконалено теоретичні моделі електромагнітного відгуку нанодисперсних систем з статистично неоднорідною структурою, шляхом врахування їх реальної мікроструктури та морфології. На основі вдосконалених моделей розроблено експериментально-аналітичні методи визначення експериментальних значень електромагнітних характеристик нанорозмірних компонент в металодіелектричних наноструктурних системах з різною структурою та морфологією. Обґрунтована достовірність отриманих результатів запропонованими експериментально-аналітичними методами.

У третьому розділі наведені методики технологічних процесів формування металодіелектричних наноструктурних систем і нанорозмірних компонент та результати їх комплексних досліджень.

В четвертому розділі за допомогою розроблених експериментально-аналітичних методів досліджено спектральні та розмірні залежності питомої комплексної електричної поляризованості, комплексної діелектричної проникності та показника заломлення і поглинання нанорозмірних компонент на основі міді, нікелю та хрому в металодіелектричних системах зі статистично неоднорідною структурою в спектральному діапазоні 0,2 – 1,1 мкм при кімнатній температурі. Встановлено апроксимаційні вирази, що визначають експериментально встановлені особливості електромагнітних властивостей нанорозмірних частинок досліджених матеріалів. Показано вплив на оптичні властивості шаруватих металодіелектричних систем морфологічної мікроструктури шарів та проміжних нанокомпозитних структур.

П'ятий розділ містить результати досліджень специфіки фотопоглинання, високочастотної провідності та електронних властивостей нанорозмірних частинок міді, нікелю, хрому.

В шостому розділі розглянуто практичні аспекти застосування металодіелектричних наноструктурних систем. Представлені результати розробки та дослідження на їх основі функціональних елементів.

**Ключові слова:** нанорозмірні частинки, металодіелектричні системи, неоднорідність, експериментально-аналітичний метод, електрична поляризованість, діелектрична проникність, екрануючі покриття, енергоефективність.

## ANNOTATION

Machulianskyi O.V. Nanostructured metal-dielectric systems with predicted electromagnetic characteristics. – Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

Dissertation for obtaining a scientific degree of Doctor of Technical Sciences in specialty 05.27.01 – solid state electronics – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2020.

The thesis for doctoral degree is devoted to the issues of development and production of nanostructured composite metal-dielectric systems and creation of functional devices based on them. The research developed methodological, algorithmic support for evaluation and analysis of electromagnetic characteristics of nanostructural systems. Complex research of metal-dielectric systems based on nanoscale structures of metals has been carried out. This has provided a comprehensive solution to an important scientific and applied problem of the development of functional devices with predictable dynamic electromagnetic characteristics based on nanostructured metal-dielectric systems with taking into account reliable information about the specifics of the electromagnetic properties of nanoscale components.

The main scientific results that were obtained and summarized in this research are the following:

- The experimental-analytical approach to determination of experimental values of electromagnetic parameters of nanoscale particles in metal-dielectric nanostructural systems with different structure and morphology has been further developed.

- The theoretical models of electromagnetic response of two-dimensional and three-dimensional metal-dielectric nanostructured systems with statistically inhomogeneous structure have been developed and improved by taking into account the statistical analysis of the nanoscale particle distribution function in the system by size. The models establish connection of electromagnetic characteristics of nanoscale components of the system and their microstructural morphological parameters with system response for electromagnetic perturbation.

- Experimental and analytical methods for determining the values of electromagnetic characteristics of nanosized particles in the systems with statistically inhomogeneous structure by the spectroscopic and structural studies of three-dimensional single-layer and multi-layer systems have been developed.

- The experimental values of electromagnetic parameters (complex specific electric polarizability, complex dielectric permittivity, refraction and absorption index) of copper, nickel and chromium nanosized particles with the size from 1 nm to 10 nm are determined in systems with a statistically inhomogeneous structure in the near ultraviolet, visible, near infrared ranges of the spectrum.

- The analytical asymptotic spectral and dimensional dependences of complex specific electric polarizability and complex dielectric permittivity of nanosized particles of the studied materials in the spectral range from 0.2 to 1.1  $\mu\text{m}$  are established, which confirms the experimentally established features of their optical properties.

The increasing values of real and imaginary parts of complex specific polarizability, absorption parameters were experimentally established for copper, nickel and chromium nanosized particles with size less than 10 nm in systems with a statistically inhomogeneous structure. At the same time the reducing values of complex dielectric permittivity, electrical conductivity of such particles to two orders of magnitude with reduction of particle size and in comparison with values of corresponding metals in macroscopic volumes were established.

- It has been revealed that in the investigated nanoscale particles, in contrast to metals in macroscopic volumes, absorption in the near infrared range of the spectrum are caused by intra-zone transitions of electrons conduction and is significantly weakened.

- It has been established that the experimental dimensional dependences of the electromagnetic parameters of nanosized copper, nickel and chromium particles with the size of less than 10 nm cannot be conditioned solely by the use of theories of classical or quantum size effects in dipole approximation.

- It is confirmed on the basis of the analysis of theoretical and experimentally established electromagnetic characteristics that the surface plasma dipole resonance is not fulfilled for nanosized copper particles with a size less than 10 nm.

- The approximation model of optical conductivity and specific absorption in the range of their interband absorption is proposed taking into account the influence of particle size on the electronic and phonon states in it.

- The influence on the optical properties of nanoscale metal layers in layered metal-dielectric systems, the morphological microstructures of the surrounding layers and the intermediate nanocomposite layers that appear in the formation of MD systems is experimentally shown.

- New metal-dielectric composite systems based on aluminum oxynitride with nanoscale metal inclusions have been developed. Selective structures with energy-saving, shielding properties and improved performance have been formed.

The practical significance of the obtained results.

- The results are theoretical and experimental basis for the development of new metal-dielectric structures with specified properties.

- The electromagnetic parameters determination methods of single-layer and multi-layer coatings developed in the dissertation allowed to obtain the experimental values of the electromagnetic characteristics of nanosized metal particles and to develop selective metal-dielectric systems based on them. They can also contribute to the development of the new areas of research, such as physical optics and applied electrodynamics of nanomaterials and coatings.

- On the basis of the experimental information, obtained in the research, about the dependencies between the optical characteristics of metal-dielectric layers and their structural parameters, the technological process of synthesis of energy-efficient coatings with specified properties made with the method of magnetron sputtering on direct current is optimized. The technological process for small-scale production based on modernized technological vacuum equipment EVM-15 for deposition of metal-

dielectric coatings with nanosized metal phase on bulk and flat products with a large area is developed.

- The solutions proposed and developed in the dissertation serve as a basis of new technologies for analytical and technological complexes which allow not only to carry out reliable researches of nanostructured composite systems, but also to quickly predict their electromagnetic and electrophysical parameters, as well as to carry out testing of technological equipment in the production process.

- The results of the research were implemented, in particular at the Institute of Electronics and Communications of the National Academy of Sciences of Ukraine, at the enterprise "IRI" (Kazan) and in the educational process of the National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" of the Department of Microelectronics. The theoretical and practical results of the ~~work~~ research are used in lectures and practical classes of the disciplines "Solid state electronics", "Dielectric devices", "Technological bases of electronics", "Technology of semiconductor devices and integrated circuits", "Elemental and structural analysis". And also during preparation of students' qualification works (masters, PhD) of the department. New solutions are protected by the patents of Ukraine № 108530, № 97514.

The introduction substantiates the relevance of the dissertation topic, formulates the purpose and main tasks of the research, defines the scientific novelty, shows the practical significance of the results obtained and indicates the connection of the research with scientific programs, topics. The information on approbation and publication of the research results on the topic of dissertation is given.

The first chapter presents the results of the analysis of modern approaches and basic provisions for the description of the electromagnetic properties of materials in macroscopic volume and metal nanosized particles as well as in nanostructured systems based on them. It is established that the complexity of development and optimization of metal-dielectric nanostructured systems with specified properties for use in functional devices of various applications is due to the presence of a number of problems of fundamental, methodological and applied nature.

The second chapter sets out the classification and the criteria for the systematization of nanostructured systems by their structure and morphology. For further development of the experimental-analytical approach to the determination of the experimental values of electromagnetic parameters of nanoscale components in nanostructured systems, the theoretical models of electromagnetic response of nanodispersed systems with statistically inhomogeneous structure have been developed and improved by taking into account their real microstructure and morphology. On the basis of advanced models, experimental and analytical methods of determining the experimental values of the electromagnetic characteristics of nanoscale components in metal-dielectric nanostructured systems with different structure and morphology have been developed. The validity of the obtained results by the proposed experimental and analytical methods is substantiated.

In the third chapter, the techniques of technological processes of forming metal-dielectric nanostructured systems and nanoscale components and the results of their complex studies are presented.

In the fourth chapter, using developed experimental-analytical methods, spectral and dimensional dependencies of complex specific electric polarizability, complex dielectric permittivity, refraction and absorption index of nanosized components based on copper, nickel and chromium in metal-dielectric systems with statistically inhomogeneous structure in the spectral range  $0.2 - 1.1 \mu\text{m}$  at room temperature are studied. Approximate expressions which determine experimentally established features of the electromagnetic properties of nanosized particles of the studied materials are determined. The influence on the optical properties of layered metal-dielectric systems with the morphological microstructure of layers and intermediate nanocomposite structures is shown.

The fifth chapter contains the results of the studies on the specificity of photovoltaic absorption, high-frequency conductivity and the electrical properties of nanosized copper, nickel, and chromium particles.



The sixth chapter discusses the practical aspects of the application of metal-dielectric nanostructured systems. The results of development and research on their basis of functional elements are presented.

**Key words:** nanosized particles, metal-dielectric systems, inhomogeneous experimental-analytical method, electric polarizability, dielectric permittivity, shielding coatings, energy efficiency.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях, у т.ч. статті у виданнях іноземних держав або у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз.

1. Machulianskyi, O. V. "Optical properties of nickel nanoparticles in systems with a statistically inhomogeneous structure." *Microsystems, Electronics and Acoustics* 23.1 (2018): 6-15.  
(INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)
2. Machulianskyi, O. V. "Specific electric polarizability of copper nanoparticles in the optical range of the spectrum." *Microsystems, Electronics and Acoustics* 23.2 (2018): 1-9. (INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)
3. Bovtun, V., M. Kempa, D. Nuzhnyy, J. Petzelt, O. Borisova, O. Machulianskyi, and Y. Yakymenko. "Composition dependent microwave properties of dielectric-conductor nanocomposites." *Phase Transitions* 91.9-10 (2018): 1027-1035.  
(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
4. Machulianskyi, Oleksandr, Bohdan Babych, and Viktor Machulianskyi. "Determination of the efficiency factors of the absorption and scattering of nickel nanoparticles." *Informatyka, Automatyka, Pomiar w Gospodarce i Ochronie Środowiska* 8.1 (2018): 4-7.  
(INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)
5. Machulianskyi, O. "Optical characteristics of nanodimensional particles of chrome." *Herald of Khmelnytskyi national university. Technical sciences* 257.1 (2018): 203-207.  
(INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)
6. Bovtun, V., M. Kempa, D. Nuzhnyy, J. Petzelt, O. Borisova, O. Machulianskyi, and Y. Yakymenko. "Microwave absorbing and shielding properties of inhomogeneous conductors and high-loss dielectrics." *Ferroelectrics* 532.1 (2018): 57-66. (SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)

7. Мачулянський, А. В., Б. Б. Бабыч, и В. А. Мачулянський. "Математическое моделирование многофункциональных покрытий." *Вісник Херсонського національного технічного університету* 1.3(62) (2017): 192-196.  
(НАЦІОНАЛЬНА БІБЛІОТЕКА ІМЕНІ В.І. ВЕРНАДСЬКОГО, GOOGLE SCHOLAR, РИНЦ)
8. Machulianskyi, O. V., B. B. Babych, and V. O. Machulianskyi. "Modeling of an electromagnetic response of single-layer nanocomposite coatings." *Visnyk of Kherson National Technical University* 1.3(66) (2018): 104-108.  
(НАЦІОНАЛЬНА БІБЛІОТЕКА ІМЕНІ В.І. ВЕРНАДСЬКОГО, GOOGLE SCHOLAR, РИНЦ)
9. Мачулянський, О. В., Б. Б. Бабич, В. О. Мачулянський, та Н. П. Тарасовська. "Моделювання наноструктурних металодіелектричних систем для використання в якості оптичних фільтрів." *Вісник Херсонського національного технічного університету* 1.3(58) (2016): 371-375.  
(НАЦІОНАЛЬНА БІБЛІОТЕКА ІМЕНІ В.І. ВЕРНАДСЬКОГО, GOOGLE SCHOLAR, РИНЦ)
10. Мачулянский, О. В., Ю. М. Шварц, М. М. Шварц, та П. О. Яганов. "Моделювання термометричної характеристики діодних сенсорів в умовах радіаційного опромінення." *Електроніка та зв'язок* 4 (2006): 5- 8.  
(INDEX COPERNICUS)
11. Дидковский, В. С., А. В. Мачулянский, В. В. Пилинский, В. А. Попов, М. В. Родионова, и В. Б. Швайченко. "Перспективы применения наноструктурных материалов для электромагнитного экранирования." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Силова електроніка та енергоефективність"* 3 (2008): 39-42.  
(GOOGLE SCHOLAR)
12. Борисова, А. В., В. Г. Вербицкий, А. В. Мачулянский, и М. К. Родионов. "Разработка металлодиэлектрических структур с энергосберегающими

свойствами на основе алюминия." *Восточно-Европейский журнал передовых технологий* 6.9(72) (2014): 43-47.

(INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)

13. Лапчинский, В. И., А. В. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, и Т. Л. Волхова. "Металлодиэлектрические нанокompозитные структуры." *Електроніка та зв'язок. Тематичний випуск "Електроніка та нанотехнології"* 1 (2011): 20-22. (INDEX COPERNICUS)

14. Borisova, A., A. Machulyansky, M. Rodionov, V. Smilyk, and Y. Yakimenko. "Aluminum oxynitride dielectric films prepared by reactive sputtering." *Electronics and Communications* 20.3(86) (2015): 31-36.

(INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)

15. Мачулянский, А. В., В. В. Пилинский, О. В. Теличкина, М. В. Родионова, и В. Б. Швайченко. "Основы применения наноструктурных материалов для обеспечения электромагнитной совместимости электронных устройств." *Електроніка та зв'язок. Тематичний випуск "Електроніка та нанотехнології"* 3 (2010): 9-15.

(INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)

16. Мачулянский, А. В., Д. Д. Татарчук, О. В. Теличкина, и Т. Л. Волхова. "Диэлектрические характеристики композиционных материалов на основе углерода." *Електроніка та зв'язок. Тематичний випуск "Електроніка та нанотехнології"* 2 (2011): 39-41.

(INDEX COPERNICUS)

17. Мачулянський, О. В., М. В. Родіонова, В. В. Пілінський, та В. Б. Швайченко. "Застосування наноподібних структур для розв'язку задач забезпечення електромагнітної сумісності." *Електроніка та зв'язок. Тематичний випуск "Електроніка та нанотехнології"* 4 (2011): 6-10.

(INDEX COPERNICUS)

18. Мачулянский, А. В., В. А. Мачулянский, В. В. Пилинский, и О. В. Теличкина. "Моделирование структур для информационных и телекоммуникационных систем." *Електроніка та зв'язок* 5 (2011): 82-85. (INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)
19. Machulyansky, A., A. Borisova, and Y. Yakimenko. "Analysis of metal-dielectric nanocomposite coatings with ferromagnetic inclusions for electromagnetic protection of electronic devices." *Electronics and Communications* 19.4(81) (2014): 23-27. (INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)
20. Мачулянский, А. В. "Электромагнитные характеристики нанокомпозитов на основе наноразмерных металлических включений." *Технічна електродинаміка* 2 (2012): 193-197. (GOOGLE SCHOLAR)
21. Мачулянский, А. В., Д. Д. Татарчук, и В. А. Мачулянский. "Анализ СВЧ-свойств нанодисперсных композитных систем." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Силова електроніка та енергоефективність"* 1 (2010): 303-304. (GOOGLE SCHOLAR)
22. Machulansky, A., and B. Babych. "Selective energy-saving metal-dielectric nanocomposite coatings based on copper." *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Радіофізика та електроніка* 1/2.21/22 (2014): 74-78. (GOOGLE SCHOLAR)
23. Мачулянский, А. В., В. А. Попов, В. В. Пилинский, Д. Д. Татарчук, и В. Б. Швайченко. "Экранирование электромагнитного поля покрытиями на основе ультрадисперсных структур." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Силова електроніка та енергоефективність"* 5 (2009): 23-25. (GOOGLE SCHOLAR)
24. Machulansky, A., and B. Babych. "Dielectric-metal composites with dispersed inclusions of cooper for microwave range devices." *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Радіофізика та електроніка* 1.23 (2015): 55-57. (GOOGLE SCHOLAR)

25. Machulianskyi, O. V., B. B. Babych, and V. O. Machulianskyi. "Approximation models of functional systems with nanocomposite components." *Visnyk of Kherson National Technical University* 3.2(69) (2019): 145-150.  
(НАЦІОНАЛЬНА БІБЛІОТЕКА ІМЕНІ В.І. ВЕРНАДСЬКОГО, GOOGLE SCHOLAR, РИНЦ)
26. Мачулянський, О. В., Д. Д. Татарчук, та Д. А. Шмигін. "Селективні пристрої НВЧ на основі неоднорідних структур." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Проблеми сучасної електроніки"* 3 (2010): 159-160.
27. Мачулянский, А. В., В. В. Пилинский, В. А. Мачулянский, О. В. Теличкина, и В. Б. Швайченко. "Численное моделирование эффективности экранирования электромагнитного поля однослойными нанодисперсными структурами." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Силова електроніка та енергоефективність"* 2 (2010): 293-296.
28. Мачулянский, А. В. "Высокочастотная проводимость наноразмерных металлических частиц." *Электроника и связь. Тематический выпуск "Проблемы электроники"* 1 (2007): 41-45.
29. Мачулянский, А. В., и др. "Применение наноструктурных материалов для улучшения теплоотвода в устройствах силовой электроники." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Силова електроніка та енергоефективність"* 3 (2006): 27-29.
30. Мачулянский, А. В., и В. А. Попов. "Терморегулирующие покрытия в устройствах силовой электроники." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Проблеми сучасної електроніки"* 5 (2006): 87-88.
31. Мачулянский, А. В., В. В. Пилинский, Д. Д. Татарчук, и В. Б. Швайченко. "Возможности повышения эффективности экранирования электромагнитного поля наноструктурными материалами." *Технічна електродинаміка* 1 (2011): 350-353.

- 32.Борисова, А. В., А. В. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, и Ю. И. Якименко. "Влияние структуры и состава полимеруглеродных нанокомпозитов на их электромагнитные свойства." *Технічна електродинаміка* 1 (2011): 332-335.

*Список публікацій здобувача за темою дисертації які додатково відображають наукові результати дисертації*

- 33.Machulianskyi, O., B. Babych, and V. Machulianskyi. "Optical filters on the basis of composite nanodimensional structures." *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Радіофізика та електроніка* 1.25 (2017): 34-37. (GOOGLE SCHOLAR)
- 34.Патент на корисну модель № 97514 Україна. Нанокомпозитні структури з заданими характеристиками для використання як багатофункціональних енергозберігаючих світлопрозорих покриттів / Борисова О. В., Мачулянський О. В., Родіонов М. К., Якименко Ю. І. // № u201406267. Опубл. 25.03.2015 р., бюл. № 6, МПК G02B 5/20 (2006.01).
- 35.Патент на корисну модель № 108530 Україна. Композитні металодіелектричні поглинаючі структури для захисту від нвч випромінювання в широкому діапазоні частот / Борисова О. В., Вербицький В. Г., Мачулянський О. В., Родіонов М. К. // № u201512686. Опубл. 25.07.2016 р., бюл. № 14, МПК G12B 17/00 (2016.01).

*Список публікацій здобувача за темою дисертації які засвідчують апробацію матеріалів дисертації*

- 36.Bovtun, V., A. Borisova, M. Kempa, A. Machulyansky, D. Nuzhnyy, M. Savinov, J. Petzelt, and Y. Yakymenko. *Broadband dielectric spectra and microwave absorbing/shielding efficiency of dielectric-conductor nanocomposites*, Proceedings of the 20th International Conference on Composite Materials, Copenhagen, 19-24 July 2015. (WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)

37. Borisova, A., A. Machulyansky, Y. Yakimenko, V. Bovtun, M. Kempa, and M. Savinov. *Microwave dielectric, magnetic and shielding properties of composites of metal nanoparticles and epoxy resin*, Proceedings of the IEEE Progress in Electromagnetics Research Symposium, Stockholm, 12-15 August 2013. (WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
38. Borisova, A., A. Machulyansky, Y. Yakimenko, V. Bovtun, M. Kempa, and M. Savinov. *Broadband dielectric and conductivity spectra of dielectric-metal nanocomposites for microwave applications*, Proceedings of the IEEE 33rd International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 16-19 April 2013.  
(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
39. Borisova, A., A. Machulyansky, M. Rodionov, Y. Yakimenko, V. Bovtun, M. Kempa, and B. Bondar. *Conductivity of metal (Al, Cu)-dielectric composites and modeling of the single- and multi-layer composite coatings for microwave applications*, Proceedings of the IEEE 34th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 16-19 April 2014.  
(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
40. Borisova, A., A. Machulyansky, Y. Yakimenko, V. Bovtun, M. Kempa, M. Savinov and B. Bondar. *Modeling of metal-dielectric nanocomposite coatings with ferromagnetic inclusions for ensuring electromagnetic protection of electronic devices*, Proceedings of the IEEE 34th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 16-19 April 2014.  
(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
41. Borisova, A., A. Machulyansky, M. Rodionov, Y. Yakimenko, and B. Babych. *Properties of aluminum oxynitride films prepared by reactive magnetron sputtering*, Proceedings of the IEEE 34th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 16-19 April 2014.  
(WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)



42. Borisova, A., A. Machulyansky, M. Rodionov, V. Verbitskiy, Y. Yakimenko, and B. Babych. *Energy-efficient optically transparent coating based on a metal-dielectric composites*, Proceedings of the IEEE 35th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 21-24 April 2015.  
(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
43. Borisova, A., B. Babych, A. Machulyansky, V. Verbitskiy, and Y. Yakimenko. *Dimensional dependencies of optical parameters of nanodimensional metal particles*, Proceedings of the IEEE 36th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 19-21 April 2016.  
(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
44. Babych, B., A. Borisova, A. Machulyansky, V. Machulyansky, M. Rodionov, Y. Yakimenko. *Film coatings that are transparent in the visible spectral region with shielding properties in the microwave range*, Proceedings of the IEEE 37th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 18-20 April 2017.  
(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
45. Babych, B., O. Borisova, O. Machulianskyi, M. Rodionov, V. Verbitskiy, and V. Machulianskyi ; Y. Yakymenko. *Investigation of the structure and optical properties of thin copper films*, Proceedings of the IEEE 38th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 24-26 April 2018.  
(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
46. Babych, B., O. Borisova, O. Machulianskyi, M. Rodionov, D. Koroliouk, V. Machulianskyi, and Y. Yakymenko. *Applications of metal-dielectric nanocomposite structures in information systems*, Proceedings of the IEEE 38th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 24-26 April 2018.  
(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)

47. Babych, B., Y. Yakymenko, M. Rodionov, O. Machulianskyi, and V. Seker. *Infrared spectra of metal-dielectric nanostructured phosphate class complexes*, Proceedings of the IEEE 39th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 16-18 April 2019.  
(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
48. Диденко, Ю. В., А. В. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, О. В. Теличкина, и Ю. И. Якименко. *СВЧ-характеристики металлодиэлектрических нанокompозитных материалов*, Материалы 20-й Международной Крымской конференции "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии", Севастополь, 13-17 сентября 2010 г.  
(SCOPUS, GOOGLE SCHOLAR)
49. Борисова, А. В., А. В. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, и Ю. И. Якименко. *Нанокompозитные материалы полимер-углерод*, Материалы 21-й Международной Крымской конференции "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии", Севастополь, 12-16 сентября 2011 г.  
(SCOPUS, GOOGLE SCHOLAR)
50. Бондарь, Б. М., А. В. Борисова, А. В. Мачулянский, и Ю. И. Якименко. *Характеристики радиопоглощающих композитных покрытий на основе нанодисперсных частиц*, Материалы 22-й Международной Крымской конференции "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии", Севастополь, 12-14 сентября 2012 г.  
(SCOPUS, GOOGLE SCHOLAR)
51. Борисова А. В., В. П. Бовтун, А. В. Мачулянский, М. Кемпа, и Ю. И. Якименко. *Электродинамические характеристики нанокompозитов металл-диэлектрик с ферромагнитными включениями*, Материалы 23-й Международной Крымской конференции "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии", Севастополь, 12-14 сентября 2013 г.  
(SCOPUS, GOOGLE SCHOLAR)

52. Telychkina, O., A. Machulyansky, D. Tatarchuk, and Y. Yakimenko. *Nanocomposite materials on the base of polymer-carbon*, Proceedings of the 34th International Spring Seminar on Electronics Technology, Tatras, 11-15 May 2011.  
(SCOPUS, WEB OF SCIENCE)
53. Machulyansky, A., D. Tatarchuk, O. Telychkina, and Y. Yakimenko. *Electrophysical properties of nanocomposite materials on the base of structures metal-dielectric*, Proceedings of the 33rd International Spring Seminar on Electronics Technology, Warsaw, 12-16 May 2010.  
(WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
54. Machulyansky, A., D. Tatarchuk, and Y. Yakimenko. *The layered nanocomposite coatings for protecting electronic devices from electromagnetic radiation*, Proceedings of the 35th International Spring Seminar on Electronics Technology, Bad Aussee, 9-13 May 2012.  
(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
55. Machulyanskij, A., M. Lortkipanidze, I. Kulbachka, N. Matveeva, and M. Fadiev. *Electrophysical properties of dielectrics based on rare-earth metals for MOS structures*, Proceedings of the IEEE 31st International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 10-13 April 2012.  
*Здобувачем проведено аналіз та узагальнення отриманих результатів.*
56. Machulyanskiy, A. V., V. V. Pilinsky, V. B. Shvaichenko, and Sh. Shalileh. *Increasing effectiveness of electronic equipment shielding by nanostructural composite materials*, Proceedings of the IEEE 31st International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 10-13 April 2012.
57. Machuliansky, A., V. Pilinsky, O. Telychkina, M. Rodionova, Z. Joskiewicz, and T. Wieckowski. *Application of nanostructured materials ensuring the electromagnetic compatibility of power electronic*, Proceedings of the International Symposium EMC Europe 2010, Wroclaw, 13-17 September 2010.

58. Мачулянский, А. В., О. В. Теличкина, и В. А. Мачулянский. *Анализ эффективности применения наноструктурных систем для защиты информации от утечки по техническим каналам*, Материалы 12-й Международной научно-технической конференции SAIT 2010, Киев, 25-29 мая 2010 г.
59. Диденко, Ю. В., А. В. Мачулянский, В. А. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, и Ю. И. Якименко. *Защитные материалы СВЧ-диапазона на основе нанодисперсных структур металл-диэлектрик*, Материалы 6-й Международной научно-технической конференции "Современные информационно-коммуникационные технологии", Ливадия, 4-8 октября 2010 г.
60. Мачулянский, А. В., В. В. Пилинский, В. А. Мачулянский, О. В. Теличкина, и В. Б. Швайченко. *Модель наноструктурного электромагнитного экрана*, Материалы 6-й Международной научно-технической конференции "Современные информационно-коммуникационные технологии", Ливадия, 4-8 октября 2010 г.
61. Борисова, А. В., Ю. В. Диденко, А. В. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, и Ю. И. Якименко. *Диэлектрические свойства модифицированных кристаллов со структурой силленита*, Материалы 7-й Международной научно-технической конференции "Современные информационно-коммуникационные технологии", Ливадия, 4-8 октября 2011 г.
62. Борисова, А. В., Ю. В. Диденко, А. В. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, и Ю. И. Якименко. *Термодиэлектрические свойства медьсодержащих нанокомпозитов*, Материалы 4-й Международной научной конференции "Функциональная база нанoeлектроники", Кацивели, 30 сентября - 3 октября 2011 г.
63. Борисова, А. В., Ю. В. Диденко, А. В. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, и Ю. И. Якименко. *Наноструктурные композитные металл-диэлектрические материалы для СВЧ-приборов*, Материалы 7-й Международной научно-

- технической конференции "Современные информационно-коммуникационные технологии", Ливадия, 4-8 октября 2011 г.
- 64.Борисова, О. В., Б. Б. Бабич, В. Г. Вербицкий, О. В. Мачулянський, и В. О. Смілик. *Енергозберігаючі нанокompозитні покриття на основі нікелю*, Матеріали 4-ї Міжнародної науково-практичної конференції "Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки", Чернівці, 23-25 жовтня 2014 р.
- 65.Борисова, О. В., В. Г. Вербицкий, А. В. Мачулянский, и М. К. Родионов. *Частотні характеристики комплексної діелектричної проникності метал-діелектричних композитів на основі немагнітних металів*, Матеріали 8-ї Міжнародної наукової конференції "Функциональная база наноэлектроники", Одеса, 14-18 вересня, 2015 р.
- 66.Мачулянський, О. В., та Б. Б. Бабич. *Оптичні характеристики нанодисперсних металодіелектричних плівок*, Матеріали 8-ї науково-практичної конференції "Перспективні напрямки сучасної електроніки", Київ, 14-15 травня 2014 р.
- 67.Machulyansky, A., and B. Babych. *Energy-saving nanocomposite coverings on the basis of copper*, Proceedings of the 10th International Conference "Electronics and applied physics", Kyiv, 22-25 October 2014.
- 68.Machulyansky, A., and B. Babych. *Dielectric-metal composites with dispersed inclusions of copper for microwave applications*, Proceedings of the 11th International Conference "Electronics and applied physics", Kyiv, 21-24 October 2015.
- 69.Machulyansky, A., B. Babych, and V. Machulyansky. *Cutting filters based on composite nanoscale structure*, Proceedings of the 12th International Conference "Electronics and applied physics", Kyiv, 19-21 October 2016.
- 70.Machulyansky, A., B. Babych, and V. Machulyansky. *Optical filters on the basis of composite systems with nanodimensional inclusions of metals*, Proceedings of

the 13th International Conference "Electronics and applied physics", Kyiv, 24-27 October 2017.

71. Machulianskyi, O., B. Babych, and V. Machulianskyi. *Application of evolutionary algorithm for modeling and optimization of selective systems*, Proceedings of the 14th International Conference "Electronics and applied physics", Kyiv, 23-26 October 2018.
72. Мачулянський, О. В., Б. Б. Бабич, та В. О. Мачулянський. *Електродинамічне моделювання композитів на основі діелектричної матриці з включеннями феромагнітних металів*, Матеріали 5-ї Міжнародної науково-практичної конференції "Фізико-технологічні проблеми передавання, обробки та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах", Чернівці, 3-5 листопада 2016 р.
73. Мачулянский, А. В., Б. Б. Бабыч, и В. А. Мачулянський. *Математическое моделирование многофункциональных покрытий*, Матеріали 18-ї Міжнародної конференції з математичного моделювання, Херсон, 18-22 вересня 2017 р.
74. Machulianskyi, O. V., B. B. Babych, and V. O. Machulianskyi. *Modeling of an electromagnetic response of single-layer nanocomposite coatings*, Materials of 19th international conference of mathematical modelling is dedicated to 250 anniversary from the birthday Jean-Baptiste Joseph Fourier, Kherson, 17-21 September 2018.
75. Machulyansky, A., B. Babych, and V. Machulyansky. *Modelling of electromagnetic parameters of two-dimensional nanostructural system taking into account statistics of distribution of nanoparticles on the sizes*, Матеріали 9-ї Міжнародної наукової конференції "Функціональна база наноелектроніки", Одеса, 18-23 вересня 2017.
76. Мачулянський, О. В., Б. Б. Бабич, та В. П. Секер. *Просвітлюючі покриття на основі наноструктурних металодіелектричних композитів*, Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції "Напівпровідникові

матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка", Кременчук, 17-19 травня 2018 р.

77. Мачулянський, О. В., Б. Б. Бабич, та В. О. Мачулянський. *Визначення факторів ефективності поглинання та розсіювання наночастинок нікелю*, Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції I Міжнародний симпозіум Практичне застосування нелінійних динамічних систем в інфокомунікаціях, Чернівці, 9-11 листопада 2017 р.
78. Мачулянський, О. В. *Оптичні характеристики нанорозмірних частинок хрому*, Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції I Міжнародний симпозіум Практичне застосування нелінійних динамічних систем в інфокомунікаціях, Чернівці, 9-11 листопада 2017 р.
79. Мачулянський, О. В., Б. Б. Бабич, В. О. Мачулянський, та Н. П. Тарасовська. *Моделювання наноструктурних металодіелектричних систем для використання в якості оптичних фільтрів*, Матеріали 17-ї Міжнародної конференції з математичного моделювання, Херсон, 10 вересня 2016 р.
80. Мачулянський, О. В., Б. Б. Бабич, та В. О. Мачулянський. *Селективні властивості нанокомпозитних металодіелектричних структур в оптичному діапазоні*, Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції "Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах", Чернівці, 8-10 листопада, 2018.
81. Machulianskyi O. V., B. B. Babych, and V. O. Machulianskyi. *Approximation models of functional systems with nanocomposite components*, Materials of 20th international conference of mathematical modelling, Kherson, 16-20 September 2019.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ . . . . .	32
ВСТУП . . . . .	33
РОЗДІЛ 1. СПЕЦИФІКА ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛОДІЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОСТРУКТУРНИХ СИСТЕМ І НАНАРОЗМІРНИХ МЕТАЛЕВИХ ЧАСТИНОК . . . . .	47
1.1. Аналіз особливостей електромагнітних властивостей нанорозмірних металевих частинок та сучасних підходів до їх опису . .	48
1.1.1. Оптичні властивості металів в моделі вільного електронного газу . . . . .	48
1.1.2. Електромагнітні характеристики нанорозмірних частинок металу та наноструктурних систем на їх основі . . . . .	51
1.2. Теорії електромагнітних властивостей наноструктурних дисперсних систем . . . . .	67
1.3. Особливості визначення електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок і наноструктурних шарів . . . . .	75
1.4. Аналіз обчислювальних методів конструювання функціональних покриттів . . . . .	84
1.5. Перспективи застосування металодіелектричних наноструктурних систем . . . . .	90
1.6. Висновки по розділу та постановка задачі . . . . .	100
РОЗДІЛ 2. ОСНОВИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-АНАЛІТИЧНОГО ПІДХОДУ ДО АНАЛІЗУ ТА ФОРМУВАННЯ МЕТАЛОДІЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОСТРУКТУРНИХ СИСТЕМ. МОДЕЛІ, АЛГОРИТМИ, МЕТОДИ . . . . .	104
2.1. Експериментально-аналітичний підхід . . . . .	104
2.2 Класифікації металодіелектричних наноструктурних систем . . . . .	107
2.3. Моделі опису електромагнітного відгуку металодіелектричних	



наноstrukturних систем з врахуванням статистичного аналізу розподілу частинок за розмірами . . . . .	109
2.3.1. Модель опису електромагнітного відгуку двовірної металодіелектричної наноstrukturної системи з урахуванням статистики розподілу нанорозмірних частинок по розмірах . . . . .	110
2.3.2. Модель опису електромагнітного відгуку трьохвірної металодіелектричної наноstrukturної системи з урахуванням статистики розподілу нанорозмірних частинок по розмірах . . . . .	112
2.4. Загальна методологія експериментально-аналітичного аналізу електромагнітних характеристик нанорозмірних частинок . . . . .	119
2.5. Експериментально-аналітичні методи визначення електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок . . . . .	121
2.5.1. Метод визначення питомої комплексної електричної поляризованості нанорозмірних частинок на основі експериментальних досліджень двовірних металодіелектричних наноstrukturних систем . . . . .	122
2.5.2. Метод визначення комплексної діелектричної та магнітної проникності нанорозмірних компонент трьохвірних металодіелектричних систем на основі експериментальних досліджень діелектричної та магнітної спектроскопії . . . . .	126
2.5.3. Метод визначення комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок на основі спектрофотометричних досліджень одношарових трьохвірних металодіелектричних наноstrukturних систем . . . . .	128
2.5.4. Метод визначення комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок на основі експериментальних досліджень багат шарових трьохвірних металодіелектричних наноstrukturних систем . . . . .	131

2.6. Достовірність та точність результатів визначення електромагнітних параметрів нанодисперсних шарів та їх нанорозмірних компонент експериментально-аналітичними методами	134
2.7. Висновки по розділу 2	140
РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТА	142
3.1. Одержання та дослідження нанорозмірних металевих плівок та металодіелектричних структур	143
3.1.1. Методика технологічних процесів одержання нанорозмірних металевих плівок та металодіелектричних структур	143
3.1.2. Електронно-мікроскопічні дослідження	148
3.1.3. Оптична спектроскопія	163
3.2. Синтез та дослідження діелектричних плівок оксинітрида алюмінію для формування металодіелектричних наноструктурних систем	166
3.2.1. Методика технологічного процесу синтезу діелектричних матеріалів	168
3.2.2. Дослідження впливу режимів технологічного процесу напилення плівок оксинітриду алюмінію на їх електрофізичні властивості	170
3.2.3. Дослідження фазового складу плівок оксинітриду алюмінію здійснювали методам інфрачервоної спектроскопії	182
3.3. Формування метал-полімерних металодіелектричних наноструктурних систем	190
3.4. Висновки по розділу 3	195
РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ СПЕКТРАЛЬНИХ ТА РОЗМІРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ПАРАМЕТРІВ НАНОРОЗМІРНИХ КОМПОНЕНТ В МЕТАЛОДІЕЛЕКТРИЧНИХ	

НАНОСТРУКТУРНИХ СИСТЕМАХ . . . . .	198
4.1 Нанорозмірні компоненти на основі міді в металодіелектричних наноструктурних системах . . . . .	201
4.1.1. Результати експериментальних досліджень нанорозмірних частинок на основі міді . . . . .	201
4.1.2. Результати експериментальних досліджень нанорозмірних шарів на основі міді в багатошарових системах . . . . .	210
4.2. Нанорозмірні компоненти на основі нікелю в наноструктурних системах . . . . .	213
4.3. Нанорозмірні компоненти на основі хрому в наноструктурних системах . . . . .	220
4.4. Вплив діелектричного середовища на оптичні властивості нанорозмірних компонент металодіелектричних систем . . . . .	227
4.5. Апроксимаційні моделі експериментальних спектральних та розмірних залежності оптичних параметрів нанорозмірних частинок міді, нікелю, хрому . . . . .	231
4.6. Висновки по розділу 4 . . . . .	234
РОЗДІЛ 5. ФОТОПОГЛИНАННЯ ТА ЕЛЕКТРОННА ПРОВІДНІСТЬ НАНОРОЗМІРНИХ МЕТАЛЕВИХ ЧАСТИНОК . . . . .	238
5.1. Фактор ефективності поглинання та розсіювання нанорозмірних металевих частинок . . . . .	239
5.2. Оптична електронна провідність нанорозмірних металевих частинок. . . . .	245
5.3. Аналіз результатів досліджень електромагнітних параметрів нанорозмірних металевих частинок за теоріями класичного і квантового розмірних ефектів . . . . .	250
5.4. Аналіз результатів досліджень та специфіки фотопоглинання нанорозмірних частинок міді . . . . .	260

5.5. Апроксимаційна модель оптичної провідності та поглинання нанорозмірних частинок металів . . . . .	266
5.6. Висновки по розділу 5 . . . . .	277
 РОЗДІЛ 6. ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТАЛОДІЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОСТРУКТУРНИХ СИСТЕМ З ПРОГНОЗОВАНИМИ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ . . .	281
6.1. Моделювання спектральних характеристик оптичних параметрів композитних металодіелектричних наноструктурних систем . . . . .	282
6.2. Селективні оптичні металодіелектричні наноструктурні системи для застосування в енергозберігаючих технологіях . . . . .	288
6.3. Електромагнітні фільтри з екрануючими властивостями в НВЧ діапазоні електромагнітного випромінювання . . . . .	301
6.3.1. Багатофункціональні електромагнітні фільтри екрануючі випромінювання в радіочастотному діапазоні та вікном прозорості в видимому діапазоні спектру . . . . .	302
6.3.2. Екрануючі покриття на основі металодіелектричних нанокомпозитних структур . . . . .	312
6.4. Аналітико-технологічні аспекти формування функціональних елементів з прогнозованими електромагнітними властивостями . . . . .	318
6.5. Висновки по розділу 6 . . . . .	321
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ . . . . .	324
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ . . . . .	329
ДОДАТКИ	
ДОДАТОК 1. Список публікацій здобувача за темою дисертацій . . . . .	372
ДОДАТОК 2. Відомості про апробацію результатів дисертації . . . . .	387
ДОДАТОК 3. Документи про використання результатів дисертаційної роботи . . . . .	390

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

НЧ	наночастинки
ЕМВ	електромагнітне випромінювання
МДНС	металодіелектричні наноструктури
ЕЕ	енергоефективні
УФ	ультрафіолетова область спектра
ІЧ	інфрачервона область спектра
НВЧ	надвисокі частоти
ТЕС	теорія ефективного середовища
$K_n$	фактор ефективності поглинання
$K_p$	фактор ефективності розсіювання
$\beta$	питомим поглинанням
$T$	коефіцієнт пропускання
$R$	коефіцієнт відбивання
$A$	коефіцієнт поглинання
$R_L$	коефіцієнт втрат на відбиття
$\mu^* = \mu' - i \mu''$	комплексна відносна магнітна проникність
$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \varepsilon''$	комплексна відносна діелектрична проникність
$\alpha = \alpha_1 - i \alpha_{20}$	електрична поляризованість
$\omega = 2\pi f$	кутова частота електромагнітних коливань
$f$	частота електромагнітних коливань
$k$	хвильовий вектор (хвильове число)
$\lambda$	довжина хвилі

## ВСТУП

**Актуальність теми.** На сучасному етапі розвитку технологій якісно новий та ефективний напрямок для розширення функціональних можливостей наявних та створення нових матеріалів із заданим комплексом властивостей відкривають металодіелектричні композитні системи на основі нанорозмірних компонент. Такі композитні системи включають діелектричну компоненту та металеву в нанорозмірному об'ємі. Металодіелектричні наноструктурні системи є актуальними для застосування в різних галузях техніки, зокрема оптоелектроніка, інформатика, радіотехніка, енергетика, архітектурна оптика та інші. На їх основі представляється перспективним розробка різноманітних сучасних функціональних пристроїв таких як: широкосмугові фільтри; модулятори; оптичні перемикачі; фоточутливі матеріали; інформаційні системи передачі, зберігання, захисту та відображення інформації; селективні в оптичному діапазоні спектру плівкові структури для використання в енергозберігаючих технологіях; захисні екрануючі і радіопоглинаючі покриття (сформовані на основі мікроелектронної технології). Отже, вивчення властивостей композитних систем, що містять нанорозмірні елементи, є важливим, для фундаментальної науки та практичного застосування таких систем у вирішенні прикладних задач.

В роботах Виноградова А.П., Бондарь Е.А., Дмитрук М.Л., Непійко С., Кулюпіна Ю.А., Петрова Ю.І., Морохова І.Д, Шпака А.П., Kreibitz U, Marton J, Grangvist C, Kawabata. А та інших вчених наведені основи теорій електромагнітних властивостей гетерогенних матеріалів та результати теоретичних і експериментальних досліджень наноструктурних композитних систем та нанорозмірних металевих частинок.

Проте до теперішнього часу накопичений досвід досліджень і створення наноструктурних композитних систем носить фрагментарний характер, неузагальнений і несформований як науково-технічний напрямок розробки функціональних пристроїв з заданими електромагнітними

спектральними характеристиками на основі наноструктурних композитних металодіелектричних систем з урахуванням розмірного фактору. Як відомо, в діапазоні розмірів менше 100 нм електромагнітні характеристики нанорозмірних об'ємів матеріалу є розмірно-залежними. Крім того, електромагнітні властивості реальних наноструктурних систем сильно залежать від способів їх формування і зазвичай апіорі невизначені. При цьому, в процесі формування наноструктурних шаруватих систем в них можуть утворюватися проміжні шари, які також необхідно враховувати для достовірного прогнозування електромагнітних властивостей всієї системи. Але достовірність наявної експериментальної інформації про дисперсійні і розмірні зміни електромагнітних параметрів частинок та шарів на їх основі в оптичному діапазоні спектра викликає серйозні сумніви. Так як їх оцінюють без точного врахування мікроструктури системи, або за грубими методиками аналізу їх електромагнітних властивостей. Зокрема, мікроструктура нанодисперсних систем і розміри наночастинок оцінюються формально за умови нормального розподілу частинок за розмірами. Такий підхід цілком обґрунтований для систем зі статистично однорідною структурою, представляє найбільший інтерес для фундаментальних досліджень, але має обмежене застосування для практичних технічних рішень. На практиці для більшості прикладних застосувань нанодисперсних систем характерна статистично неоднорідна структура.

Відсутність достовірної інформації про електромагнітні характеристики нанорозмірних об'ємів матеріалу не дозволяє достовірно прогнозувати властивості новостворених наноструктурних систем і проводити оптимізацію вже відомих. Все це надає першорядне значення розробці нових більш ефективних і доступних для практичного використання методів, які забезпечують можливість отримувати достовірну експериментальну інформацію про електромагнітні властивості нанорозмірних об'ємів матеріалів.

Крім вищезазначеного, інтерес до дослідження наноструктурних композитних систем стимульований потребою в розробці прийнятних для масового виробництва функціональних елементів. Найбільш актуальні завдання в цьому відношенні полягають в зниженні їх вартості (при збереженні їх функціональної ефективності) за рахунок зменшення числа проміжних технологічних операцій при виготовленні, а також у збільшенні терміну служби компонентів, що використовуються в традиційних системах. Ці завдання можуть бути вирішені шляхом удосконалення існуючих і розробки нових наноструктурних композитних систем для різного функціонального призначення, оптимізації електромагнітних і мікроструктурних параметрів складових компонентів в умовах багатфакторності їх залежностей та вдосконалення технології виготовлення.

У відповідності з цим, розробка методів для оцінки, дослідження і аналізу особливостей зміни електромагнітних параметрів матеріалів в нанорозмірних об'ємах є актуальною науково-прикладною проблемою та важливою складовою загально-наукової проблеми створення функціональних елементів із прогнозованим комплексом електромагнітних властивостей на основі наноструктурних композитних систем. Таким чином, багаторічний досвід багатопланових досліджень в означеному напрямку обумовили постановку даної дисертаційної роботи спрямована на вирішення вказаної науково-прикладної проблеми.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дослідження за темою дисертаційної роботи проводилися відповідно до основних наукових напрямків кафедри мікроелектроніки Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” та до державних науково-технічних програм пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки, зокрема в рамках наступних науково-дослідних робіт:



- "Наноматеріали для електронних схем високої інтеграції", № держреєстрації 0109U005499 на основі Наказу Міністерства освіти і науки України від 02.04.2009 р. № 301;
- "Дослідження ролі дрібнозернистої фази в селективних покриттях", № держреєстрації 01860002305 Інституту хімії поверхні;
- "Розробка лабораторних методик дослідження оптичних параметрів покриттів, одержаних термічним та газофазним осадженням", № держреєстрації 02870034949 СКТБ ВХП;
- "Захист чутливого електронного обладнання від впливу електромагнітних завад із застосуванням матеріалів виготовлених за нанотехнологіями," № держреєстрації 0109U004190 на підставі Наказу Міністерства освіти і науки України від 18.02.2009 №139;
- "Наноструктурні плівкові металодіелектричні системи", державний реєстраційний номер № 0113U005498;
- "Функціональні пристрої на основі композитних наноструктур", державний реєстраційний номер № 0116U008156;
- "Електронні властивості та елементи симетрії нанорозмірних твердих тіл", державний реєстраційний номер № 0118U001522.
- Частина результатів досліджень електрофізичних параметрів метал-полімерних композитів, представлених в роботі, отримані за підтримки Чеського Наукового фонду (проект P204/12/0232), Інститут фізики ASCR, Прага.

**Мета та задачі дослідження.** Мета дисертаційної роботи - розробка експериментально-аналітичних методів для дослідження, аналізу металодіелектричних наноструктурних систем і їх нанорозмірних компонент та створення на цій основі функціональних елементів із прогнозованим комплексом електромагнітних властивостей, удосконалення технології їх формування.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні основні задачі:

- Провести комплексний аналіз фізико-технологічних, аналітично-обчислювальних основ та теоретичних, експериментальних досліджень електромагнітних властивостей нанорозмірних металевих частинок, а також сформованих на їх основі наноструктурних композитних систем.
- Визначити системні підходи, способи опису електромагнітного відгуку різних за структурою, морфологією металодіелектричних наноструктурних систем з урахуванням розмірних залежностей електромагнітних параметрів їх складових компонентів.
- Розвинути моделі електромагнітного відгуку двомірних (моношарів) та трьохмірних металодіелектричних наноструктурних систем з урахуванням статистики розподілу наноконпоненти за розмірами.
- Розробити експериментально-аналітичні методи визначення електромагнітних параметрів нанорозмірних металеві частинок з урахуванням функції їх розподілу за розмірами.
- Розробити методики технологічних процесів отримання нанорозмірних металевих плівок з розмірами частинок меншими 10 нм, діелектричних плівок оксинітриду алюмінію, полімерних композитів та провести їх комплексне експериментальне дослідження мікроструктурних, оптичних, електрофізичних параметрів.
- Вивчити вплив умов формування, фізико-технологічних параметрів на мікроструктуру, склад, електрофізичні параметри, функціональні властивості металодіелектричних наноструктурних систем з метою застосування в технологічних процесах формування функціональних структур.
- Провести експериментальні та теоретичні дослідження розмірних та спектральних залежностей електромагнітних параметрів нанорозмірних компонентів металодіелектричних систем в ближньому ультрафіолетовому, видимому, ближньому інфрачервоному діапазоні спектру.

- Розробити композитні наноструктурні металодіелектричні системи та практичні рекомендації по їх застосуванню в якості функціональних пристроїв з прогнозованими електромагнітними спектральними характеристиками.

*Об'єкт дослідження* – взаємодія електромагнітного випромінювання з наноструктурними металодіелектричними матеріалами.

*Предмет дослідження* – електромагнітні властивості металодіелектричних наноструктурних систем та їх нанорозмірних компонент, зокрема міді, нікелю та хрому. Вибір матеріалів обумовлений можливостями їх прикладного та функціонального застосування.

**Методи досліджень.** Експериментальні дані одержані з використанням таких стандартних методик та методів досліджень: просвічувальної, растрової електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, Оже-спектроскопії, інфрачервоної спектроскопії, діелектричної та магнітної спектроскопії, оптичної спектрофотометрії, еліпсометрії. Аналіз та узагальнення результатів досліджень проведено на основі чисельного моделювання, чисельних методів розв'язку математичних задач, оптимізації та методів статистичного аналізу. Достовірність та обґрунтованість результатів досліджень обумовлена великим обсягом експериментальних даних, комплексним характером досліджень з використанням сучасних методів та кореляцією аналітичних розрахунків і експериментальних даних, а також узгодженням з результатами досліджень інших авторів.

### **Наукова новизна одержаних результатів**

Результати комплексних досліджень, представлених у дисертаційній роботі забезпечують розв'язання науково-прикладної проблеми та формують новий напрямок розробки функціональних елементів з прогнозованими динамічними електромагнітними характеристиками на основі наноструктурних систем з врахуванням їх структурної неоднорідності та розмірного фактору.

У дисертаційній роботі вперше отримані та узагальнені такі наукові результати:

- Запропоновано методи визначення електромагнітних параметрів нанорозмірних компонент системи по спектроскопічним та структурним дослідженням тривимірних одношарових та багатошарових систем на основі розв'язку зворотніх задач, зокрема модифікованої теорії Бруггемана та феноменологічної теорії, що дозволило врахувати морфологію, структуру реальних композитних систем, статистику розподілу нанорозмірних частинок за розмірами в неоднорідних системах.
- Удосконалено метод визначення експериментальних значень питомої комплексної поляризованості нанорозмірних частинок в двовимірних металодіелектричних системах із неоднорідною структурою по спектрофотометричним, електронно-мікроскопічним дослідженням шляхом урахування аналізу функції розподілу частинок за розмірами. Показано, що застосування методу в системах зі статистично неоднорідною структурою дозволяє досягти підвищення точності до 30 відсотків оцінки експериментальних значень електромагнітних параметрів.
- Визначені експериментальні значення електромагнітних параметрів (питомої комплексної електричної поляризованості, комплексної діелектричної проникності та показник заломлення і поглинання) нанорозмірних частинок міді нікелю і хрому з розміром від 1 нм до 10 нм в системах зі статистично неоднорідним структурою в ближньому ультрафіолетовому, видимому, ближньому інфрачервоному діапазонах спектру, що використано при розробці металодіелектричних наноструктур.
- Встановлено аналітичні асимптотичні спектральні і розмірні залежності питомої комплексної електричної поляризованості та

комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок досліджених матеріалів у спектральному інтервалі від 0.2 до 1.1 мкм, що посвідчують експериментально встановлені особливості їх оптичних властивостей.

- Експериментально встановлено для нанорозмірних частинок міді з розмірами менше 10 нм в системах зі статистично неоднорідною структурою збільшення значень дійсної та уявної частин питомої комплексної поляризованості, параметрів поглинання і водночас зниження значень їх комплексної діелектричної проникності, електронної провідності до двох порядків величини при зменшенні розміру частинок та в порівнянні із значеннями відповідних металів у макроскопічних об'ємах. Виявлено, що в досліджуваних нанорозмірних частинках на відміну від металів у макроскопічних об'ємах поглинання в ближній інфрачервоній області спектру значно послаблене та обумовлене внутрішньозонними переходами електронів провідності, що враховано під час створення селективних структур.

- Встановлено, що експериментальні розмірні залежності електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок міді з розміром менше 10 нм не можуть бути обумовлені виключно використанням теорій класичного або квантового розмірних ефектів в дипольному наближенні. Експериментально визначено розмірні зміни Фур'є-компонент псевдопотенціалу нанорозмірних частинок міді.

- Запропоновано аналітичну модель оптичної провідності та питомого поглинання за областю їх міжзонного поглинання з урахуванням впливу розміру частинок на електронні та фононні стани в ній.

- Експериментально показано вплив на оптичні властивості в шаруватих металодіелектричних системах проміжних нанокомпозитних шарів, які виникають в процесі їх формування, що

важливо для створення селективних структур з енергозберігаючими властивостями на їх основі.

### **Практична цінність**

Результати роботи є основою для розробки Результати роботи є основою для розробки металодіелектричних наноструктурних систем із заданими властивостями та створення на їх основі функціональних елементів для застосування в оптоелектроніці, енергозберігаючих та інформаційних технологіях.

Розвинені в дисертації методи визначення електромагнітних параметрів одношарових і багатошарових покриттів дозволили одержати експериментальні значення електромагнітних характеристик нанорозмірних частинок металів і розробити на їх основі селективні металодіелектричні системи. А також можуть сприяти розвитку нових напрямків досліджень, таких, наприклад, як фізична оптика і прикладна електродинаміка наноматеріалів і покриттів.

Запропонована методологія може служити основою для фундаментальних досліджень нанорозмірних структур та надає можливість спрямованого регулювання технологічними процесами і удосконалення технології формування наноструктурних систем. Знання особливостей електромагнітних властивостей реальних наноструктурних систем і їх залежність від морфології елементів системи та специфіки технологічних режимів процесу їх формування, забезпечує можливість створення наноструктурних систем із прогнозованими електромагнітними характеристиками з врахуванням розмірного фактору.

На підставі отриманої в роботі експериментальної інформації про залежності між оптичними характеристиками металодіелектричних шарів і їх структурними параметрами оптимізовано технологічний процес синтезу енергоефективних покриттів із заданими властивостями, виготовлених методом магнетронного розпилення на постійному струмі. Розроблено

технологічний процес для малосерійного виробництва на базі модернізованого технологічного вакуумного обладнання УВМ-15 по нанесенню металодіелектричних покриттів з нанорозмірною металевою фазою на об'ємні і плоскі вироби великої площі.

Розроблено нові металодіелектричні композитні системи на основі оксинітриду алюмінію з нанорозмірними включеннями металів та сформовано селективні структури з енергозберігаючими, екрануючими властивостями та поліпшеними експлуатаційними характеристиками.

Запропоновані та розроблені в дисертації рішення являються базою нових технологій для аналітико-технологічних комплексів, які дозволяють не лише проводити достовірні дослідження наноструктурних композитних систем, але і оперативно прогнозувати їх електромагнітні і електрофізичні параметри, а також проводити тестування технологічного устаткування в процесі виробництва.

Отримані результати досліджень залежності структури та властивостей наноструктурних систем від технологічних умов отримання складають наукову основу їх практичного використання в функціональних елементах прикладного призначення і в першу чергу в електроніці, оптиці, енергозберігаючих технологіях.

Результати роботи також впроваджено у навчальному процесі Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” кафедри мікроелектроніки. Теоретичні і практичні результати роботи використовуються в лекційних і практичних заняттях з дисциплін “Твердотільна електроніка”, «Діелектричні прилади і пристрої», «Технологічні основи електроніки», «Технологія напівпровідникових приладів та інтегральних схем», «Елементний і структурний аналіз», а також під час виконання кваліфікаційних робіт студентів (магістрів, PhD) кафедри. Нові рішення захищені патентами України № 108530, № 97514.

**Особистий внесок здобувача.** У дисертаційній роботі узагальнені результати експериментальних і теоретичних багаторічних досліджень, виконаних автором особисто. Особистий внесок здобувача в роботах, опублікованих у співавторстві, полягає в формуванні та обґрунтуванні напрямку досліджень, постановці задач, розробці технологічних процесів, моделей, виконанні розрахунків, експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретації одержаних результатів та їх узагальнення, підготовці й написанні наукових публікацій. Зокрема, у роботах [13, 21, 23, 29 - 31, 33, 46 - 48, 56, 59, 63, 66, 70, 76] (список опублікованих праць за темою дисертації) здобувачу належить постановка задачі, аналіз й інтерпретація результатів досліджень. У роботах [4, 43, 77, 80] здобувачем обґрунтовано доцільність врахування розмірних залежностей оптичних параметрів для оцінки оптичних параметрів металевих нанорозмірних частинок. У роботах [3, 6, 36 - 40, 62] підготовлені тестові зразки та проведено аналіз, узагальнення отриманих результатів. У роботах [7, 44, 73] здобувачем виготовлено тестові зразки плівкових структур, екрануючих електромагнітне випромінювання та прозорих у видимому діапазоні спектра та проведено порівняльний аналіз експериментальних і теоретичних досліджень. У роботах [8, 27, 60, 71, 74, 75] здобувачем вдосконалено модель електромагнітного відгуку одношарових нанокомпозитних покриттів, з урахування особливостей електромагнітних і мікроструктурних параметрів їх нанорозмірних компонентів. У роботах [11, 15, 17, 18, 35, 57] здобувачем обґрунтовано основні засади формування наноструктурних матеріалів для електромагнітного екранування з врахуванням їх особливостей. У роботах [58, 65, 72] здобувачем проведено моделювання спектральних характеристик електромагнітного відгуку наноструктурних систем, аналіз та узагальнення одержаних результатів. У роботах [14, 16, 19, 32, 41, 45, 49 - 54] здобувачеві належить постановка задачі, виготовлення та дослідження тестових зразків, аналіз й інтерпретація результатів досліджень. У роботах [10, 24, 26, 55, 61] здобувачем проведено аналіз та



узагальнення отриманих результатів. У роботах [9, 12, 22, 34, 42, 64, 67 - 69, 79] здобувачем проведено аналіз та узагальнення результатів моделювання спектральних характеристик електромагнітного відгуку оптичних фільтрів на основі наноструктурних металодіелектричних систем. У роботах [25, 81] здобувачем обґрунтовано доцільність врахування для оцінки селективних властивостей нанокомпозитних металодіелектричних структур в оптичному діапазоні спектру мікроструктури проміжних шарів.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи представлені і обговорювались на 46 міжнародних науково-технічних конференціях, симпозіумах і семінарах, в тому числі: XXVII міжнародній науково-технічній конференції “Проблемы электроники” (м. Київ, 2007 р.); XII, XIII, XIV, XV, XVI міжнародній науково-технічній конференції “Силовая электроника та енергоефективність” (м. Алушта, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010 рр.); XII міжнародній науково-технічній конференції “Системный анализ и информационные технологии SAIT 2010” (м. Київ, 2010 р.); міжнародній науково-технічній конференції “Проблеми сучасної електроніки” (м. Київ, 2006, 2010, 2011 рр.); 20th International Symposium EMC Europe 2010 (Wroclaw, Poland, 2010); XX, XXI, XXII, XXIII международная Крымская конференция “СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии” (м. Севастополь, 2010, 2011, 2012, 2013 рр.); VI, VII міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні інформаційно-комунікаційні технології» (сmt. Лівадія, 2010, 2011 рр.); IV международная научная конференция "Функциональная база наноэлектроники" (сmt. Кацівелі, 2011); VIII, IX Міжнародна наукова конференція "Функциональная база наноэлектроники" (м. Одеса, 2015, 2017 рр.); VIII науково-практична конференція "Перспективні напрямки сучасної електроніки" (м. Київ, 2014 р.); IV міжнародна науково-практична конференція "Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки" (Чернівці, 2014 р.); V міжнародна науково-практична

конференція "Фізико-технологічні проблеми передавання, обробки та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах" (м. Чернівці, 2016р.)

VI міжнародній науково-практичній конференції I Міжнародний симпозіум "Практичне застосування нелінійних динамічних систем в інфокомунікаціях" (м. Чернівці, 2017 р.); VII міжнародній науково-практичній конференції "Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах" (м. Чернівці, 2018 р.); V міжнародній науково-практичній конференції "Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка", (м. Кременчук, 2018); XVII, XVIII, XIV Міжнародна конференція з математичного моделювання (м. Херсон, 2016, 2017, 2018, 2019 pp.); 32nd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2009) "Technology Integration, the path to New Solutions in the Modern Electronics" (Brno, Czech, 2009); 33rd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2010), (Warsaw, Poland, 2010); 34rd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2011 High Tatras), (Tatras, Slovakia, 2011); X, XI, XII, XIII, XIV міжнародній науково-технічній конференції "Electronics and applied physics" (м. Київ, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018 pp.); 20th International Conference on Composite Materials (Copenhagen, Denmark, 2015); IEEE Progress in Electromagnetics Research Symposium (Stockholm, Sweden, 2013); 35th International Spring Seminar on Electronics Technology (Bad Aussee, Austria, 2012); 29th, 30th, 31st, 32nd, 33rd, 34th, 35th, 36th, 37th, 38th, 39th міжнародній науково-технічній конференції "Electronics and Nanotechnology (ELNANO)" (м. Київ, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019 pp.).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 81 науковій праці, у тому числі 32 статті у наукових фахових виданнях (з них 3 статті у виданнях іноземних держав, 22 у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 1 стаття в інших наукових виданнях, 2

патенти України на корисну модель та 46 тез доповідей в збірниках матеріалів наукових конференцій.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, шести розділів, загальних висновків, списку джерел використаної літератури та додатків. Робота містить 107 ілюстрацій, 20 таблиць, бібліографічний список використаних джерел з 452 найменувань вітчизняної та зарубіжної літератури, 3 додатків доповнювальних матеріалів. Основна частина дисертаційної роботи викладена на 296 сторінках. Загальний обсяг роботи складає 395 сторінок.

## РОЗДІЛ 1

### СПЕЦИФІКА ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛОДІЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОСТРУКТУРНИХ СИСТЕМ ТА НАНОРОЗМІРНИХ МЕТАЛЕВИХ ЧАСТИНОК

В даному розділі наведені результати аналізу сучасних підходів та основних положень до опису оптичних властивостей матеріалів в макроскопічному об'ємі та металевих нанорозмірних частинок і наноструктурних систем на їх основі. Обговорюється концепція дипольного поверхневого плазмового резонансу електронів провідності, яка використовується для пояснення високочастотного електромагнітного відгуку частинок. Представлений огляд теоретичних і експериментальних робіт, присвячених дослідженню розмірних залежностей оптичних характеристик частинок. Проведено аналіз широковідомих теорій електромагнітних властивостей нанодисперсних середовищ двовимірних (острівцеві плівки) і тривимірних (металодіелектричні композитні структури) систем. Проаналізовано коректність застосування ЕМ теорій дисперсних середовищ до реальних наноструктурних систем, зокрема для випадку двовимірних систем (острівцевих плівок). Розглянуто сучасний стан розробки методів експериментального визначення електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок.

На основі виконаного аналізу сформульовані завдання для проведення досліджень, спрямованих на підвищення достовірності оцінки електромагнітних характеристик наноструктурних композитних систем та їх нанорозмірних компонент та створення на цій основі функціональних пристроїв із прогнозованим комплексом електромагнітних характеристик та удосконалення технології їх формування.

## **1.1. Аналіз особливостей електромагнітних властивостей нанорозмірних металевих частинок та сучасних підходів до їх опису**

Металодіелектричні наноструктурні системи на основі металевих нанорозмірних частинок є перспективними матеріалами для вирішення багатьох прикладних завдань [1.1-1.8]. Зростаюча потреба в таких матеріалах для різних областей застосування (енергетика, оптика, сенсорика, інформаційні системи та ін.) зумовлює необхідність дослідження їх електромагнітних властивостей.

Нині накопичений значний теоретичний та експериментальний матеріал по фізиці наночастинок та наноструктурних систем, якому присвячено значна кількість монографій, оглядів і статей [1.2-1.6, 1.10-1.27]. Необхідно відзначити фундаментальні монографії [1.10-1.14], в яких викладені основи оптичних властивостей металевих частинок. В монографіях [1.16-1.19] представлений критичний огляд основних робіт, присв'ячених фізичним основам оптичних властивостей кластерів та частинок переважно металів, опублікованих до середини 90-х років XX століття. Розвиток цих питань і аналіз публікацій наведено в роботах [1.2-1.5, 1.21-1.27].

Особливості оптичних властивостей наноструктурних композитних систем обумовлені, як колективним збудженням взаємодіючих частинок, так і залежністю властивостей наночастинок від їх розміру. Для вивчення та дослідження цих явищ необхідно розглянути властивості металевих частинок та композитної системи. Для цього слід провести аналіз теоретичних та експериментальних робіт, які присв'ячені сучасним підходам та основним положенням опису оптичних властивостей металів в макроскопічному об'ємі, нанорозмірних металевих частинок та наноструктурних композитних систем.

### **1.1.1. Оптичні властивості металів в моделі вільного електронного газу**

В оглядових роботах [1.16, 1.29-1.35] наведено розвиток положень класичної електронної теорії речовини та її модифікації в оптичному

діапазоні спектру, розробленої Друде, Зінером, Лоренцом, Кронігом та ін. В класичній моделі вільного електронного газу середовище розглядається при наступних наближеннях [1.30]:

- вільні електрони з зарядом  $e$  та концентрацією  $n_0$ , рухаються відносно кристалічної ґратки (вільний електронний газ);
- середовище характеризується набором осциляторів Лоренца, з масою  $m_j$ , зарядом  $e$ , концентрацією  $n_j$  осциляторів  $j$ -типу, власною частотою  $\omega_j$  та часом релаксації  $\tau = 1/\gamma$  ( $\gamma$  – частота зіткнень електронів);
- зміщення електронів провідності приводить до виникнення дипольного моменту макроскопічної поляризації;
- не враховуються електронні взаємодії та неоднорідність потенціалу ґратки;
- вплив періодичного потенціалу ґратки на рух електронів в зонній теорії зводиться до введення ефективної маси електрону  $m^*$  (модель квазівільних електронів);
- враховується лише рух вільних електронів та нехтуються міжзонні переходи.

З рівняння руху електрона під дією зовнішнього електричного поля (монохроматична хвиля)  $E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$  з урахуванням сумарного дипольного моменту макроскопічної поляризації середовища комплексна діелектрична проникність металу має вигляд [л1.16]:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega/\tau_0} + \sum_j \frac{4\pi N_j e^2 / m_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega/\tau_j} \quad (1.1)$$

де  $\omega_p$  – плазмова частота вільних електронів, яка задається виразом:

$$\omega_p = \left( 4\pi n_0 e^2 / m^* \varepsilon_0 \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

Квантово-механічний опис дипольного моменту дає вираз аналогічний (1.1) [1.36].

В моделі Друде-Лоренца в наближенні лише вкладу вільних електронів в рівнянні (1.1) відповідно враховується член з  $j = 0$  ( $\omega_0 = 0$ ). При цьому дійсна та уявна частини діелектричної проникності мають вигляд [1.37]:

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \end{cases} \quad (1.3)$$

У [1.16] показано, що в однорідному немагнітному середовищі ( $\mu = 1$ ) відповідно рівнянням Максвелла можуть існувати три види хвиль: поперечні, повздовжні, поверхневі.

Частоту повздовжніх плазмових коливань  $\omega_n$  для моделі Друде можна визначити з виразу (1.1) згідно умови  $\text{rot } E = 0$  і  $\tilde{\varepsilon}(\omega) = 0$  [1.18]. В [1.37] відмічено, що для об'ємних металів, у яких в області плазмового резонансу дійсна частина діелектричної проникності набагато перевищує уявну, величиною  $\varepsilon_2$  можна знехтувати. В цьому випадку замість умови  $\tilde{\varepsilon}(\omega) = 0$  допустимо прийняти  $\varepsilon_1(\omega) = 0$ , відповідно одержимо  $\omega_n \approx \omega_p$ . Таким чином, плазмовий резонанс в цьому наближенні відбувається при плазмовій частоті вільного електронного газу, що як правило характерно для лужних металів.

Проте в [1.16] відзначено, що у випадку, коли в області  $\omega_p$  поглинання світла обумовлено як переходами вільних електронів всередині зони так і міжзонними переходами вільних та зв'язаних електронів (уявною частиною діелектричної проникності  $\varepsilon_2$  нехтувати не можна) спостерігається дві плазмові частоти. Відповідно до результатів досліджень благородних металів в роботі [1.38] вказано, що ці смуги носять гібридний характер. Частоти повздовжніх плазмових коливань в даному випадку можна визначити по пікам енергетичних втрат  $L(\hbar\omega)$ .

Крім об'ємних плазмонів (поперечні, повздовжні коливання), мають місце і поверхневі плаزمони [1.17, 1.19].

Плазмові коливання в приповерхневому шарі твердого тіла реалізуються за умови [1.17]:

$$\operatorname{div} E = \operatorname{rot} E = 0, \quad (1.3)$$

де  $E$  – напруженість електричного поля.

При цьому частота поверхневих плазмонів  $\omega_s$  металу визначається виразом:

$$\omega_s = \omega_p / (1 + \varepsilon_m)^{1/2} \quad (1.4)$$

Аналіз багаточисленних експериментальних досліджень (зокрема, для срібла, міді [1.30-1.40] та ін.) свідчить, що експериментальні значення  $\omega_s$  є меншими за розраховані за виразом (1.4). При цьому для частоти поверхневих плазмонів лужних металів теоретичні передумови добре погоджуються з експериментальними даними [1.41].

Таким чином, область застосування моделі Друде-Лоренца для лужних металів в оптичному діапазоні спектру простягається до ультрафіолетового діапазону. Тоді як для благородних металів через наявність міжзонних переходів область застосування даної моделі обмежують у видимій області. Слід відзначити, що поверхневий плазмонний резонанс в значній мірі залежить від морфології, геометричного розміру, структури відповідних матеріалів [1.42].

### **1.1.2. Електромагнітні характеристики нанорозмірних частинок металів та наноструктурних систем на їх основі**

Зазвичай відповідно [1.18, 1.43] об'єми матеріалу в якому зосереджено сукупність від двох до декількох сотень атомів, називають кластерами, а більші крупні об'єми з розміром понад 1 нм – частинками. В дисертаційній роботі значна увага приділяється розгляду та дослідженню оптичних (електромагнітних) властивостей об'ємів металу з розмірами менше 20 нм, які визначатимемо як нанорозмірні частинки (НЧ). Для випадку НЧ їх



геометричні розміри співрозмірні з деякими характеристичними довжинами (наприклад, довжина електромагнітної (ЕМ) хвилі, довжина вільного пробігу електронів, глибина скін-шару і т. п.), але істотно більші, ніж постійна ґратки, довжина екранування Томаса-Фермі і т. д. [1.12-1.19]. У зв'язку з цим очікуються відмінності властивостей НЧ у порівнянні з відповідними властивостями речовини у макроскопічних об'ємах про що свідчать результати багаточисленних досліджень [1.14-1.19, 1.37- 1.42]. Зміни властивостей речовини в залежності від їх розміру при обмеженні розмірів в одному, двох або трьох вимірах (НЧ) визначають як розмірні ефекти [1.1, 1.16-1.22].

У металевих НЧ під дією електромагнітного випромінювання вільні електрони зміщуються відносно кристалічної ґратки. При розмірах частинок значно менших довжини ЕМ хвилі, вона може бути розглянута як диполь. Така система поводить ся як осцилятор з власними частотами коливань, а колективні коливання електронного газу розглядають як поверхневий плазмон. У випадку металевих НЧ, збудження поверхневого плазмону на резонансній частоті зовнішнім ЕМ випромінюванням обмежене розмірами наночастинок називають локалізованим поверхневим плазмонним резонансом (ЛППР) [1.44]. Слід зауважити, що як відзначено в оглядах [1.44, 1.45] у літературі відсутнє чітке, загальноприйняте визначення ЛППР в металевих НЧ. Наприклад, для опису поверхневого плазмонного резонансу в металевих НЧ використовується різна інтерпретація та мають місце розбіжності в термінології [1.46-1.48].

При дослідженні НЧ металів у оптичному діапазоні спектру, в якому розмір частинки набагато менше по відношенню до довжини ЕМ хвилі  $R \ll \lambda$  використовують дипольне (релеєвське) наближення, розроблене в роботах Релея [1.10, 1.11] та для випадку сферичних частинок розвинуто в теорії Мі. Виходячи з рівнянь Максвелла з відповідними граничними умовами, Мі [1.49] визначив перерізи поглинання ( $K_{\text{пог}}$ ) і розсіювання ( $K_{\text{роз}}$ ) та коефіцієнт поглинання ( $K_{\text{екс}}$ ) (екстинкції) плоскої ЕМ хвилі сферичною часткою (теорія

розсіювання світла металевими сферичними частинками). Варто зазначити, що в випадку опису відгуку НЧ на зовнішню електромагнітну дію застосування поняття діелектричної проникності (яка входить в класичні рівняння Максвелла і граничні умови) в силу її феноменологічного сенсу потребує додаткового обґрунтування [1.17]. Тому часто також використовується поняття поляризованості  $\alpha$ , про яке можна говорити стосовно навіть окремого атома.  $\alpha = \frac{P_e}{E}$ , де  $P_e$  – дипольний момент.

Згідно класичної електромагнітної теорії [1.10-1.12, 1.16,] динамічна поляризованість у дипольному наближенні ( $R_0 \ll \lambda$ ) виражається формулою:

$$\alpha = \frac{V}{4\pi} \cdot \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{1 + f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_m}}, \quad (1.5)$$

де  $f$  – фактор форми;  $V$  – об'єм частинки;

$\varepsilon_i, \varepsilon_m$  – відповідно діелектрична проникність частинки та середовища.

Співвідношення (1.5) справедливі для електромагнітних властивостей металів в макроскопічних об'ємах. Для часток з малими розмірами, при яких з'являються розмірні ефекти, застосування виразу (1.5) вимагає додаткового обґрунтування.

У роботах [1.16, 1.17] показано, що з розв'язку рівняння Лапласа (1.3) для сферичної частинки розміром  $R_0 \ll \lambda$ , розміщеній (оточеній) в середовищі з діелектричною проникністю  $\varepsilon_m$  у наближенні вільних електронів та нехтуючи загасаннями осциляторів слідує вираз (безперервність тангенціальних компонент електричного поля та нормальних електричного зміщення на поверхні компонент сфери виражається рівностями)

$$\varepsilon(\omega_l) = -\frac{l+1}{l} \varepsilon_m. \quad (1.6)$$

Співвідношення (1.1) та (1.6) дають частоти поверхневих коливань зарядів в металевих частинках [1.16]

$$\omega_l = \frac{\omega_p}{\left[ \varepsilon_b + \left( \frac{l+1}{l} \right) \varepsilon_m \right]^{1/2}}, \quad (1.7)$$

де  $\varepsilon_b$  – вклад міжзонних електронних переходів.

Із аналізу виразу (1.7) в металевих частинках по відношенню до об'ємних металів спостерігаються нові моди коливань, які затухають від поверхні тим сильніше, чим вище значення  $l$  [1.17]. Частота основної моди ( $l=1$ ) поверхневого плазмона в частинці при умові  $\varepsilon_m = 1$  в  $\sqrt{3}$  раз менше плазмової частоти, тобто істотно відрізняється і від частоти об'ємного плазмона і від частоти поверхневого плазмона. При врахуванні релаксаційних членів об'ємний плазмон затухає [1.44]. В граничному випадку  $l \rightarrow \infty$  частота  $\omega_l$  визначається виразом (1.4).

Таким чином, характерною особливістю металевих НЧ є те, що їх поверхневі резонансні частоти менше плазмової частоти  $\omega_p$  та залежать від форми, матеріалу частинки і діелектричної проникності оточуючого середовища [1.18]. Як слідує з теорії Мі коефіцієнт поглинання має значний резонанс (максимум) за умови

$$\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m \quad (1.8)$$

Слід також наголосити, що проаналізоване наближення моделі вільних електронів в ізольованій частинці надає лише якісні уявлення про особливості електромагнітних властивостей НЧ. В реальних умовах необхідно враховувати як взаємодію плазмових коливань сусідніх НЧ при відповідних значеннях їх концентрації так і форму НЧ, розподіл за розміром та ін. Так в [1.5, 1.44, 1.50, 1.51] розглянуто особливості взаємодії плазмових коливань сусідніх частинок, в роботах [1.45, 1.47] аналітично описано вплив колективних збурень в системі двох близько розташованих сферичних частинок. Електромагнітний відгук НЧ різної форми досліджувались в багаточисленних публікаціях (наприклад [1.43, 1.53, 1.54]).

Необхідно відзначити, що в розглянутому наближенні моделі вільних електронів для НЧ із співвідношення (1.6) явно не виражена розмірна залежність частоти плазмових коливань частинки. В той же час, як свідчать численні дослідження НЧ різних металів [1.19, 1.55, 1.56], для інтерпретації їх аномальних оптичних властивостей необхідно вивчення залежності оптичних параметрів частинок від розміру. На сучасному етапі для опису розмірних залежностей властивостей НЧ існує ряд теорій [1.19, 1.57-1.69], в яких розмірні ефекти розглядаються на основі двох підходів: на класичному і квантовому рівні. У основі класичного розмірного підходу лежить припущення про дифузний характер розсіювання електронів поверхнею частинки та квазібезперервності енергетичного спектру електронів провідності [1.19, 1.57-1.61]. При цьому вплив розмірів частинки проявляється в обмеженні середньої величини довжини вільного пробігу електронів провідності поверхнею частинки. Згідно з квантовим розмірним ефектом зменшення розмірів частинки приводить до розщеплення енергетичного спектру електронів в зоні провідності на дискретні стани [1.20, 1.62-1.67]. В той же час для всіх цих теорій характерні і загальні припущення:

- основний внесок в дисперсію оптичних параметрів вносять колективні збурення електронів провідності;
- дисперсія одночастинних збурень валентних електронів не залежить від розміру частинок;
- механізми розсіювання електронів провідності не залежать один від одного та від розміру частинки, за виключенням розсіювання на поверхні частинки.

Слід зауважити, що ці обмеження необхідно враховувати при використанні цих теорій при інтерпретації результатів експерименту. При цьому нехтування змішування одночастинних та колективних збурень електронів може бути невиправданим у випадку НЧ благородних металів (гібридний характер поглинання) Наприклад, у роботі [1.70] проведений

аналіз розділення внесків в діелектричну проникність вільних і зв'язаних електронів для частинок золота та відмічено, що міжзонні переходи мають внесок в діелектричну проникність частинок з розмірами до 1 нм.

Концепція класичного розмірного ефекту була закладена в роботах [1.71, 1.72] у яких показано, що у разі НЧ сферичної форми середня довжина вільного пробігу електронів провідності характеризується ефективною довжиною вільного пробігу  $l_{ef}$  за допомогою виразу:

$$l_{ef}^{-1} = l_b^{-1} + R_0^{-1}, \quad (1.9)$$

де  $l_b$  – середня довжина вільного пробігу електронів провідності в макроскопічних об'ємах металів (масивного металу).

В цьому випадку правомірне застосування ефективного часу релаксації електронів провідності в частинці, яка залежить від її розмірів:

$$\tau_{ef}^{-1} = \tau_b^{-1} + \frac{v_F}{R_0}, \quad (1.10)$$

де  $\tau_b = \frac{l_b}{v_F}$  – час релаксації електронів в масивному металі;  $v_F$  – швидкість електронів на поверхні Фермі.

У роботах [1.58, 1.59] розвинена класична теорія електромагнітних властивостей металевих частинок на підставі теорії металів, запропонованої Друде [1.30] і уявлень про класичний розмірний ефект в металевій частинці. У цій теорії згасання плазмових коливань електронів обумовлене розсіюванням електронів поверхнею (вираз (1.7), а розмірні залежності діелектричної проникності враховують шляхом введення поправки в “друдівську” частину діелектричної проникності. Слід відзначити, що відповідно до класичної теорії електромагнітних властивостей значення  $|\varepsilon_2|$  частинок збільшуються при зменшенні  $R_0$ , а  $|\varepsilon_1|$  не залежить від  $R_0$  [1,19]. Однак слід зазначити, що в роботах [1.73] експериментально встановлені

значення  $\varepsilon_2$  наночастинок срібла падають при зменшенні їх розміру в спектральному інтервалі  $\hbar\omega = 1,5 - 3,9$  еВ. Таким чином, відомості про теоретичні залежності на основі класичного розмірного ефекту вкрай суперечливі та потребують аналізу і додаткових досліджень.

В роботах [1.16-1.18] наведений огляд публікацій, в яких для опису власних коливань електронів в НЧ використано гідродинамічне наближення. Було встановлено, що при зменшенні розміру частинки повинно спостерігатись зниження резонансних частот плазмонів. В [1.17] ставиться під сумнів можливість використання гідродинамічного наближення до НЧ, так як воно виправдане в разі, якщо довжина пробігу електронів менше в порівнянні з розміром частинки (що не завжди виконується на практиці).

Одна з перших квантових теорій розмірного ефекту електромагнітних властивостей металевих НЧ була розроблена Кавабато і Кубо [1.62], в якій враховано перебудову енергетичного спектру електронів металу та одержано співвідношення для уявної частини діелектричної проникності  $\varepsilon_2(\omega, R_0)$  сферичної НЧ в залежності від її розміру. Розвиток даного підходу представлено в роботах [1.60, 1.63, 1.64]. Як було відмічено в [1.74] залежності  $\varepsilon_2(\omega, R_0)$  отримані в [1.62], а також в квантових теоріях [1.60, 1.63, 1.64] еквівалентні один одному, хоча відрізняються чисельними коефіцієнтами. Згідно з цими теоріями  $\varepsilon_2(\omega, R_0)$  обернено пропорційна до розміру частинки, що характерно і для класичної теорії. Таким чином, опис розмірних ефектів металевих НЧ квантовою теорією [1.60, 1.62-1.64] і класичною теорією [1.59] якісно узгоджуються.

У рамках квантової моделі Вуда і Ашкрофта [1.68] передбачалося, що квантовий розмірний ефект повинен проявлятися, коли в частинці спостерігається перехід метал-діелектрик (НЧ перетворюється з металевої в діелектричну) за умови, що частота зіткнень електрона з поверхнею частинки значно перевищує частоту його зіткнень в масивному металі. Згідно цієї моделі збільшення поглинання інфрачервоного випромінювання металевими

частинками пов'язане зі зменшенням значень статичної провідності при зменшенні їх розміру. Проте числові розрахунки не дали кількісної оцінки експериментальних результатів. Модель Вуда і Ашкрофта також передбачає явище зміщення резонансного піку поглинання електромагнітного випромінювання до нижчих частот (червоне зміщення) по мірі зменшення розміру металевих частинок.

На відміну від теорій [1.60, 1.62-1.64, 1.68], де в якості величини, яка характеризує відгук металевої частинки на вплив ЕМ випромінювання застосовується діелектрична проникність в ряді теорій [1.65-1.67] вибрано поляризованість. У квантовій теорії динамічної поляризованості металевих частинок Лушнікова та Сімонова [1.20, 1.66] розглянута модель, в якій частинку представляли у вигляді нейтральної сфери з ядром і металевою оболонкою. У припущенні повного екранування зовнішнього електромагнітного поля і відсутності електронних зіткнень були отримані вирази для статистичної поляризованості та власних частот коливань електронного газу частинки. Встановлено, що при зменшенні розміру частинок їх дипольний момент зменшується. Проте в цій теорії частота поверхневого плазмового резонансу в частинці приймалася незалежною від її розміру. Авторами робіт [1.20, 1.66] не були зроблені і самі розрахунки розмірних залежностей поляризованості НЧ. В роботі [1.65] було показано, що значення поляризованості металевих НЧ падають з зменшенням їх розміру, при умові екранування зовнішнього електромагнітного поля. Бондар О.О., Кулюпін Ю.О. та інші в [1.75] на підставі теорії Лушнікова і Сімонова розрахували дисперсійні та розмірні залежності динамічної поляризованості для малих частинок срібла і провели аналіз з відповідними експериментальними залежностями. Між теоретичними і експериментальними залежностями мали місце значні кількісні та якісні розбіжності. Так, якщо згідно теорії [1.66] значення дійсної частини комплексної поляризованості зі зменшенням розміру частинок повинні падати за абсолютною величиною, то згідно з експериментальними

результатами вони ростуть. Крім того в теоретичних дисперсійних залежностях були відсутні смуги, які мали місце на експериментальних характеристиках.

В той же час у квантовій теорії Горькова-Еліашберга [1.67] у припущенні про повне проникнення зовнішнього електромагнітного поля в частинку (без врахування ефекту екранування) було передбачено, що значення статистичної та динамічної поляризованості металевих НЧ повинні зростати в порівнянні з її величинами для відповідних металів в макроскопічних об'ємах. У зв'язку з цим було висунуто припущення про можливість створення штучного діелектрика з великими величинами діелектричної проникності, яку можна змінювати, регулюючи розмір частинок. Проте результати теорії Горькова-Еліашберга протилежні до результатів теорії [1.66] і експериментально підтверджені не були [1.76], що можливо зв'язано з розміром НЧ – більше 20 нм. У роботі [1.77] показано вплив розмірних ефектів квантової природи на зменшення значення плазмової частоти НЧ. Суперечливі результати квантових теорій оптичних властивостей НЧ, як наголошено в роботі [1.11], можуть бути обумовлені тим, що для існування колективних збурень розмір металевої частинки повинен бути більше 1 нм. Разом з тим при таких розмірах квантування енергетичного спектру не проявляється, так як довжина дебройлівської хвилі електронів порядку 0,1 нм.

Таким чином, перераховані теорії розмірних ефектів на основі класичних та квантових підходів не можуть однозначно описати розмірні залежності ЕМ параметрів ( $\varepsilon$ ,  $\alpha$ ) НЧ. Не виключено, що такий результат пов'язаний з тим, що припущення використані в цих теоріях ідеалізують реальну картину взаємодії зовнішнього електромагнітного поля з частинкою та не враховується змішування та дисперсія одночасткових і колективних збурень електронів [1.17]. Однак ці наближення можуть бути безпідставними при вивченні реальних частинок. Як зазначалося в [1.77] дуже важливо



враховувати як змішування вкладів колективних збуджень вільних і зв'язаних електронів, так і затухання цих коливань. Саме ефектом змішування в роботах [1.73, 1.75, 1.79] пояснюється спостережуваний зсув плазмового резонансу в оптичних дослідженнях острівцевих плівок срібла. Крім того, в теоретичних роботах [1.80, 1.81] також доводиться, що в малих металевих сферах благородних металів врахування змішування одночасткових і колективних збуджень електронів суттєво змінює спектральні залежності оптичних характеристик. Оскільки розглянуті вище підходи до опису розмірних ефектів в ЕМ характеристиках НЧ призводять до суперечливих наслідків, проаналізуємо їх в порівнянні з експериментальними результатами.

Численні експериментальні дані стосовно оптичного поглинання та розмірних залежностей частоти плазмонних коливань в НЧ наведені і проаналізовані в публікаціях і оглядових роботах [1.14-1.19, 1.73-1.89]. Зокрема, в [1.16, 1.90, 1.91] проведено порівняння теоретичних розрахунків на основі теорій розмірних ефектів з результатами експериментальних досліджень залежностей положення максимуму смуги поглинання та півширини піка поглинання НЧ срібла зосереджених в матриці зі скла від розміру наночастинок. Приклади такого аналізу наведені на рис. 1.1. та рис. 1.2. Було встановлено, що розглянуті теоретичні підходи не можуть пояснити зміщення положення піка смуги резонансного поглинання та її півширини НЧ металів. Слід зазначити, що розбіжності між теоретичними розрахунками і експериментом можуть бути зокрема обумовлені використанням для розрахунку теорії Мі та Максвелла-Гарнетта, які можна застосовувати лише в припущенні невеликої концентрації НЧ в матриці. За цієї умови можна знехтувати дипольною взаємодією між частинками. В зв'язку з цим використання вказаних теорій виправдане у випадку, коли відстань між частинками перевищує їх розміри. Проте ця умова в реальних структурах виконується не завжди [1.19].

Таким чином, в інтерпретації розмірних і дисперсійних залежностей оптичних властивостей НЧ металів є принципові протиріччя, які також можуть бути обумовлені специфікою приготування зразків нанодисперсних систем. Вирішити ці протиріччя можуть додаткові дослідження та аналіз розмірних змін оптичних характеристик НЧ, які враховують особливості реальних частинок металів.

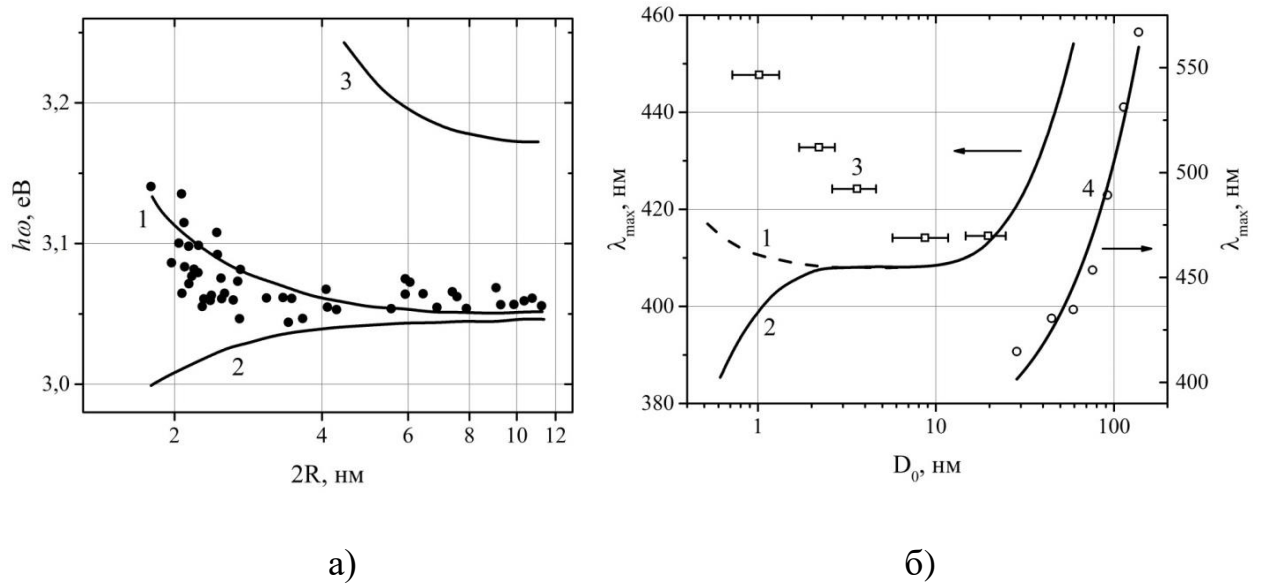


Рис. 1.1. Розмірна залежність максимуму смуги поглинання (а), (б), НЧ срібла в склі [1.16]: а) 1 – теорія Максвелла-Гарнетта, з врахуванням класичного розмірного ефекту [1.90], 2 – теорія Лушнікова і Симонова [1.66], 3 – довжина екранування Томаса-Ферми 0,12 нм; б) 1 – теорія Мі розрахунки [1.91], 2 – теорія Кавабати-Кубо [1.62], 3 – експеримент [1.91]; 4 експеримент [1.85]

Принципово інший підхід до опису фотопоглинання частинки в порівнянні з класичною та квантово-механічною теоріями використовувався в моделі електромагнітних властивостей малих металевих частинок, запропонованої Бондар О.О. в роботах [1.79, 1.92]. Відповідно до цього підходу передбачається, що спостережуваний на краю фундаментального поглинання частинок експоненціальний характер змін оптичних характеристик з частотою можна апроксимувати емпіричним правилом

Урбаха і висувається припущення про можливість екситонного механізму поглинання за областю міжзонних переходів в частинці. Було також враховано обмежуючий вплив квазівільної поверхні пружної сферичної частинки на її фононний спектр, що визначає зміну температури Дебая при зменшенні її розміру [1.16]. Дослідження, проведені в [1.79], показали, що обчислені відповідно до підходу Бондар О.О. залежності питомого поглинання  $\beta$  сферичних частинок срібла від  $\hbar\omega$  і  $D_0$  корелюють з експериментальними результатами краще, ніж в описаних вище теоріях.

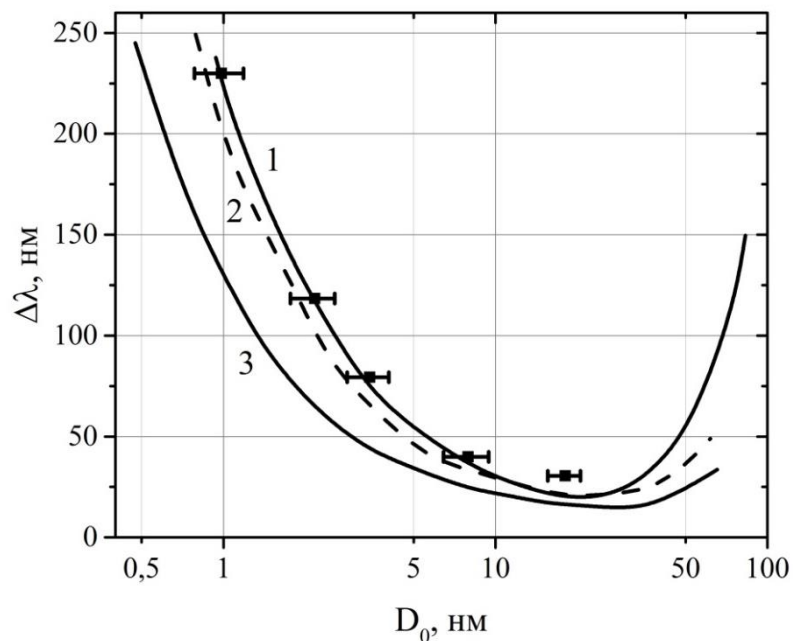


Рис. 1.2. Розмірна залежність півширини піка поглинання НЧ срібла в склі [1.24]: 1 – експеримент [1.91], 2 – теорія класичного розмірного ефекту [1.90], 3 – квантова теорія [1.62]

В той же час зауважимо, що для застосування та розвитку вказаного підходу необхідна експериментальна інформація про спектральні та розмірні залежності ЕМ параметрів окремої реальної НЧ. Проте експериментальних робіт, присвячених визначенню оптичних характеристик металевих частинок вкрай недостатньо [1.73, 1.75, 1.93, 1.94]. Пов'язано це з тим, що оптичні характеристики металевих частинок недоступні безпосередньому виміру, а визначають їх як правило за допомогою досліджень відгуку системи

(ансамблю) НЧ на зовнішній ЕМ вплив. В якості таких систем використовують наноструктурні композити, гранульовані плівки (наприклад, НЧ розподілені в об'ємній фазі – матриці) [1.45, 1.64, 1.82-1.86], або острівцеві металеві плівки (моношари НЧ на підкладці) [1.14, 1.73, 1.75, 1.87-1.95]. Відомі нам експериментальні дослідження високочастотних розмірних та дисперсійних залежностей ЕМ параметрів ( $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ ) частинок металів з розмірами менше 100 нм представлені в публікаціях [1.14, 1.73, 1.79, 1.83, 1.93, 1.100]. Слід відзначити, що значна частина робіт по вивченню оптичних властивостей НЧ присвячена дослідженню благородних металів (срібло, золото).

Так у роботах [1.73, 1.75, 1.93, 1.100] були досліджені острівцеві плівки срібла зі статистично однорідним розподілом частинок – острівців по розмірах та на підставі ітераційного алгоритму зворотної задачі теорії Розенберга [1.14] визначені експериментальні значення оптичних параметрів НЧ срібла. Приклад цих досліджень, а саме залежності від довжини ЕМ хвилі комплексної питомої поляризованості частинок срібла з середнім розміром менше 20 нм, представлені на рис. 1.3. Результати експериментальних досліджень показують зростання абсолютних значень комплексної питомої поляризованості сферичних частинок срібла при зменшенні їх розміру. В дисперсійних кривих спостерігалися смуги, які мають ряд особливостей [1.73, 1.79, 1.100]. Зокрема, виражений максимум  $\lambda = 0,35 - 0,37$  мкм зв'язаний з збуренням плазмових коливань, який зміщується в бік більш коротких довжин хвиль при зменшенні розміру частинок. Інші смуги ідентифікувалися як смуги брегівського міжзонного поглинання. При цьому в залежності від положення смуги міжзонного переходу відносно плазмового піку спостерігається їх зміщення в бік коротких чи довгих довжин хвиль при зміні розміру НЧ. В той же час показано, що значення уявної частини комплексної діелектричної проникливості різко падають [1.73] в усьому досліджуваному оптичному діапазоні спектру, а фактор ефективності поглинання зростає

[1.93] у ближній інфрачервоній області спектру при скороченні об'єму частинок.

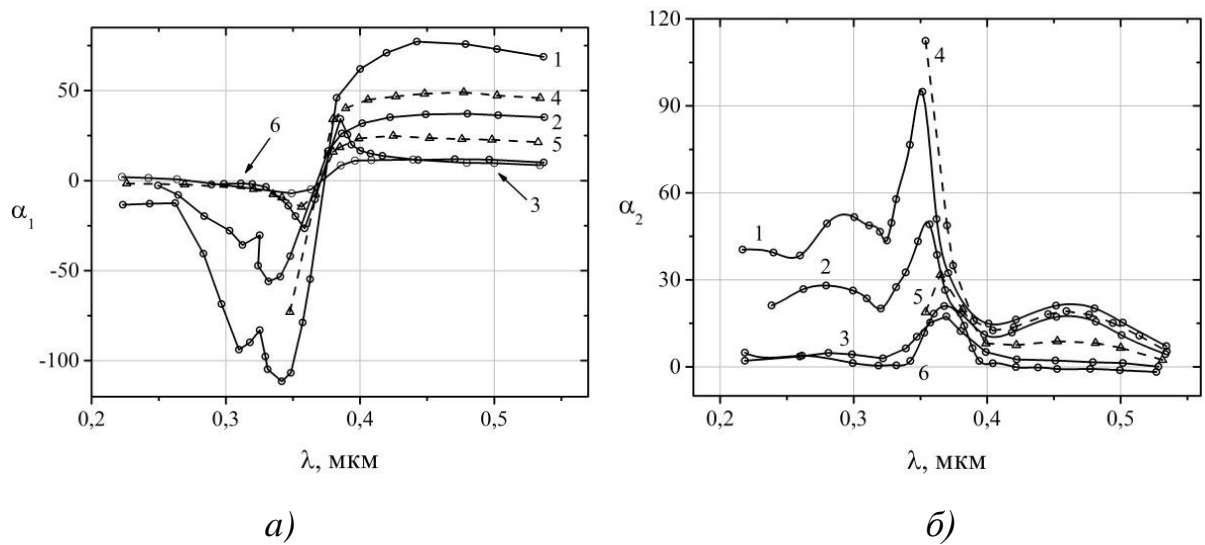


Рис. 1.3. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної питомої поляризованості НЧ срібла при різних значеннях радіуса частинок: 1 – 2,5 нм; 2 – 4 нм; 3 – 5 нм; 4 – 3 нм; 5 – 5 нм; 6 – НЧ з властивостями масивного срібла. 1-3 на підкладці з кварцу, 4-5 на підкладці зі скла в [1.100]

Авторами робіт [1.94, 1.101], одержано аналітичний розв'язок зворотної задачі спектрофотометричної системи рівнянь теорії Розенберга оптичних властивостей двовірних систем (моношари частинок на підкладці) [1.14]. На основі аналітичного розв'язку був обґрунтований метод визначення комплексної питомої поляризованості окремої частинки в системі зі статистично однорідної структурою [1.101], що дозволило підвищити точність одержання експериментальних значень оптичних параметрів в порівнянні з ітераційним алгоритмом до 10% [1.93]. При застосуванні вказаного методу до острівцевих плівок нікелю та хрому на скляній підкладці (відібраних по критерію нормального розподілу часток за розмірами) було виявлено збільшення дійсної  $\alpha_1$  і уявної  $\alpha_2$  частини комплексної питомої електричної поляризованості нанорозмірних частинок нікелю та хрому зі

зменшенням їх розміру в спектральному діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 0,4 \div 1,1$  мкм [1.94].

Необхідно відзначити, що в роботах [1.73, 1.94, 1.100] мікроструктура острівцевої системи та розміри частинок оцінюються формально за умови нормального розподілу частинок за розмірами. Такий підхід цілком обґрунтований для систем зі статистично однорідною структурою, наприклад, для острівцевих плівок з ваговою товщиною до 1 нм та низькою концентрацією наноострівців та залежить від типу підкладки [1.100, 1.102, 1.103]. Для систем зі статистично неоднорідною структурою, яка як правило характерна на практиці для більшості острівцевих металевих плівок [1.104] визначення розміру часток без урахування статистичного аналізу їх мікроструктурних параметрів призводить до значної похибки [1.105].

У роботах [1.97-1.99] виявлено, що в спектральному діапазоні від ультрафіолету до радіохвиль спостерігається різке падіння значень оптичної провідності ( $\sigma$ ) наночастинок при зменшенні їх розміру та в порівнянні зі статистичною провідністю  $\sigma_0$  макроскопічних об'ємів металу. Це підтверджується і роботами [1.83, 1.96, 1.106]. В [1.96] було встановлено шляхом розв'язку зворотної задачі мікротеорії Максвелла-Гарнетта [1.14, 1.106], що в діапазоні спектра  $\hbar\omega = 0,5 \div 6$  еВ в острівцевих плівках нікелю значення  $\sigma$  (і, відповідно,  $\varepsilon_2$ ) окремої частинки-острівка падають зі зменшенням її діаметру  $D$  (починаючи з  $D < 250$  Å). Зауважимо, що в [1.96] величини  $D$  оцінювалися опосередковано по ваговій товщині плівок, а  $\sigma$  дані в відносних одиницях.

В [1.83, 1.106] також встановлено, що в сферичних частинках індію та алюмінію значення провідності  $\sigma$  в квазістатичній області частот  $\nu$  (від 10 до 100 см<sup>-1</sup>) падають на 8 порядків величини в порівнянні з  $\sigma$  в макроскопічних об'ємах матеріалу при зменшенні радіуса  $R_0$  частинок.

На підставі експериментальних даних було зроблено висновок про напівпровідникову природу електромагнітного відгуку частинок [1.99] або

про розмірно-стимульований перехід метал-діелектрик [1.97, 1.106] в частинці. Припускається [1.83], що спад квазістатичної  $\sigma$  зі зменшенням  $R_0$  є типовим для малих об'ємів металів та напівпровідників (з  $D_0 = 1 \div 1000$  нм). При цьому даному ефекту характерні наступні закономірності:

- зміни  $\sigma$  від  $D_0$  на низькочастотній ділянці спектру (починаючи від  $\omega < 1,8 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ) для сферичних ультрадисперсних частинок якісно визначаються залежністю виду  $\sigma \sim R_0^3 \omega$  [1.83, 1.97, 1.106, 1.108];
- поведінка  $\sigma$  знаходиться в протиріччі з металевим (друдівським) видом дисперсійної залежності провідності, описуваної в низькочастотній межі співвідношенням  $\sigma \sim \omega^{1/2}$  [1.30];
- падіння низькочастотних значень  $\sigma$  зі зменшенням  $D_0$  супроводжується аномально високим фотопоглинання в частинках в далекому ІЧ інтервалі частот [1.106];
- різке зниження низькочастотної  $\sigma$  при зменшенні об'єму напівпровідникових частинок супроводжується зміщенням в високочастотну область спектру (блакитний зсув) смуг міжзонного поглинання.

Таким чином слід відзначити, що експериментальна інформація про розмірні, спектральні залежності ЕМ параметрів окремих частинок з розмірами менше 20 нм вкрай обмежена або представлена для випадку ряду припущень по мікроструктурі нанодисперсних систем без врахування розподілу НЧ за розмірами. Більш детальні кількісні експериментальні дослідження НЧ металів (зокрема нікелю, міді, хрому та ін.) в реальних наноструктурних системах (з статистично неоднорідною структурою) у відомих нам публікаціях не виявлено. Тому, як правило, прикладні та фундаментальні завдання розробки нанокомпозитних систем і оптимізації характеристик функціональних пристроїв, створених на їх основі, вирішуються за умови тотожності  $\varepsilon$  нанорозмірної металевої частинки діелектричній проникності відповідних металів в макроскопічних об'ємах [1.109]. Між розрахованими таким чином і експериментальними оптичними

параметрами наноструктурних систем часто є значні розбіжності, що ставить під сумнів питання про адекватність їх прогнозування [1.94].

## **1.2 Теорії електромагнітних властивостей наноструктурних дисперсних систем**

До композитних дисперсних середовищ відносяться неоднорідні системи, що складаються з об'ємних ансамблів включень (частинок) в будь-якій матриці (гранульовані плівки, суспензії, кермети, композитні матеріали), або острівцеві плівки (моношари частинок, зосереджених на підкладці). При вивченні ЕМ властивостей таких структур необхідно враховувати їх морфологію, розмір, форму частинок, ефекти, зумовлені взаємодією частинок, впливом на них зовнішніх факторів навколишнього середовища, та інші особливості [1.1, 1.43, 1.54]. Тому для опису ЕМ властивостей наноструктурних дисперсних систем застосовуються різні теорії, які в тій чи іншій мірі враховують зазначені фактори та представлені в значній кількості монографій, оглядах та публікацій (див., наприклад, [1.14, 1.16, 1.19, 1.24, 1.110-1.116]). Аналіз застосування існуючих теорій ЕМ властивостей дисперсних середовищ для дослідження особливостей взаємодії ЕМ випромінювання з реальними нанодисперсними системами показав, що суттєво достовірними є підходи, які враховують наступні основні аспекти [1.14, 1.15, 1.103]. По-перше, враховані розмірні залежності ЕМ параметрів нанодисперсної компоненти (відмінність від значень, які характерні макроскопічним матеріалам). По-друге, врахована реальна структура нанодисперсної системи (розмір нанодисперсної компоненти її концентрація, функція розподілу) та ефективне поле в ній. У даному розділі ми зосередимо увагу на розгляді питання, які в недостатній мірі висвітлені в літературі та пов'язані з коректністю застосування ЕМ теорій дисперсних середовищ до реальних наноструктурних систем, зокрема для випадку двомірних систем (острівцевих плівок). Необхідно відзначити, що опис ЕМ особливостей різних по своїй просторовій та морфологічній структурі нанодисперсних



систем є складним аналітичним завданням. Тому ЕМ теорії дисперсних середовищ засновані на ряді припущень [1.14, 1.24]. По-перше, дипольне наближення при розрахунку ефективного поля та врахування взаємодії частинок в системі. По-друге, вибір просторового розподілу частинок – хаотичний або впорядкований (наприклад, по вузлах певного виду решітки).

Відомі теорії можна систематизувати за наступними ознаками: 1) зв'язком ЕМ параметрів окремої НЧ з відгуком нанодисперсної системи на зовнішнє ЕМ поле; 2) вибором параметру для характеристики ЕМ властивостей НЧ; 3) за деталізацією врахування елементарних процесів в дисперсних системах (взаємодія частинок в системі, їх просторовий розподіл інш.). З цих позицій розглянемо особливості застосування теорії Мі для опису оптичних властивостей системи невзаємодіючих частинок [1.49]. Відповідно до цієї теорії, на основі розв'язку рівнянь Максвелла з урахуванням граничних умов на поверхні сфери, визначено фактор ефективності поглинання ( $K_n$ ) та розсіювання ( $K_p$ ) окремої НЧ в наближенні, що розмір сферичної частинки багато менше довжини ЕМ хвилі в даному середовищі. Теорія Мі узгоджується з експериментальними даними для розведених золів окремих НЧ, коли взаємодією між ними можна знехтувати та передбачає положення піків поглинання світла частинками [1.10 – 1.13]. Проте не враховує особливостей реального дисперсного середовища: структури, складу, форми частинки; наявність неоднорідностей; змін ЕМ властивостей частинки зі зменшенням її розмірів; взаємодії частинок. У сучасних працях, які узагальнюють теорію Мі, розглядають частинки з покриттям [1.117], з анізотропною оболонкою [1.118], багатошарові моделі [1.119], частинки форми сфероїда [1.120], з магнітними властивостями [1.121] та інші [1.24], що розширює можливості прикладного застосування даної теорії. З аналізу умов використання теорії Мі слідує, що її можна застосовувати тільки в тих випадках, коли об'ємна концентрація частинок мала, а відстань між частинками набагато перевищує їх розміри (система

невзаємодіючих частинок) [1.43]. Мікроструктурні дослідження показують, що в більшості випадків реальних наноструктурних дисперсних систем таке припущення не виконується [1.14]. Зрозуміло, що в таких системах істотно має місце взаємне опромінення частинок і використання теорії Мі не виправдане.

Теорії оптичних властивостей дисперсного середовища, які враховують ефекти взаємодії (взаємного опромінення частинок), можна виділити в дві групи. До першої належать теорії, в яких для характеристики відгуку реального композитного дисперсного середовища на зовнішнє електромагнітне поле вводиться поняття ефективної діелектричної проникності  $\varepsilon_{ef}$ , що виражається через параметри його компонент. Зв'язок  $\varepsilon_{ef}$  з безпосередньо вимірними характеристиками (коефіцієнти пропускання  $T$  та відбивання  $R$  ЕМ випромінювання) дисперсного середовища здійснюється за допомогою феноменологічної теорії оптичних властивостей плівок [1.122, 1.123]. Перевагою цього підходу є те, що в його рамках для аналізу взаємодії ЕМ випромінювання з композитним дисперсним середовищем немає необхідності вирішувати рівняння Максвелла в кожній точці простору. До другої групи належать теорії, в яких встановлено співвідношення, що зв'язують оптичні параметри частинки (наприклад, поляризованість) та параметри структури дисперсного середовища з доступними вимірюванню оптичними характеристиками ( $T$ ,  $R$ ) дисперсної системи. До першої групи відноситься одна з самих ранніх, але, проте, широко вживаних теорія Максвелла-Гарнетта [1.107] та її різні модифікації [1.24, 1.112,]. В теорії Максвелла-Гарнетта бінарна дисперсна система моделюється деяким однорідним “ефективним середовищем” з  $\varepsilon_{ef}$ , яка пов'язана з діелектричною проникністю окремої сферичної частинки  $\varepsilon_i$  та діелектричною проникністю матриці, в якій розподілені частинки  $\varepsilon_m$  співвідношенням:

$$\frac{\varepsilon_{\text{эфф}} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{\text{эфф}} + 2\varepsilon_m} = q \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \quad (1.11)$$

де  $q$  – фактор заповнення (визначає питомий об’єм частинок в дисперсній системі).

Вираз (1.11) справедливий для матричних систем (компоненти матриці та включень нерівноцінні [1.24]) при наступних наближеннях: сферичні ізольовані одна від одної частинки одного матеріалу хаотично розподілені по об’єму іншого матеріалу (матриці); відстань між частинками багато більше розміру частинок, а останні набагато менші довжини ЕМ хвилі, що дозволяє застосовувати поправки локального поля Лорентца [1.14, 1.116]. До недоліків теорії Максвелла-Гарнетта можна віднести те, що вона може бути застосована при малих об’ємних концентраціях частинок [1.112] і не досить повно враховує мікроструктуру дисперсного середовища. При цьому структура характеризується тільки фактором об’ємного заповнення, і не враховується залежність властивостей частинок від їх розміру. Інший підхід до опису статистичних систем [1.113] був запропонований Бруггеманом у вигляді самоузгодженої теорії ефективного середовища (ТЕС) [134]. У цій теорії дисперсні включення та навколишнє середовище розглядаються як рівноцінні компоненти системи, що передбачає її застосування як відзначено в [1.15, 1.111-1.113] до значень фактору заповнення 0.67 і більше. В той же час слід відзначити, що ТЕС Бруггемана не враховує мікроструктуру системи та близької взаємодії між частинками в ній, які мають місце при високих значеннях фактора  $q$  [1.24]. Також варіантом симетричної ТЕС є модель Ліхтнекера, аналіз якої представлений в роботі [1.125]. Подальше узагальнення класичних моделей дисперсного середовища в різних модифікаціях наведено в численних публікаціях [1.24, 1.110-1.116]. Так, автори роботи [1.126] врахували анізотропність структури, а Бергман [1.127], Мілтон [1.38,1.39] – структурні параметри дисперсної системи та комплексні значення її компонент. В інших модифікаціях були враховані розсіювання

частинок різної структури [1.40, 1.132], а в [1.133-1.136] – об’ємне розташування частинок та їх форма. Розвиток ТЕС Бруггемана на довільну кількість компонент в дисперсній системі запропоновано в роботі [1.137].

Як свідчить численний експериментальний матеріал, представлений в оглядах та статтях підхід ефективного середовища широко застосовується на практиці, як для тривимірних систем (суспензії, кермети) так і двовимірних (острівцеві плівки) [1.16, 1.19, 1.134-1.147]. З метою кращого узгодження результатів ТЕС з експериментом пропонуються її модифікації для двовимірних гранульованих плівок. В одних моделях передбачалося, що острівці мають форму еліпсоїдів і розташовані у вузлах квадратної решітки [1.133, 1.144], а в інших – хаотичний розподіл острівків по підкладці [1.14]. В [1.145] при розрахунку поля в плівці враховувалися ефекти запізнювання при взаємодії між острівками, а в [1.144] враховувалися також анізотропність та двовимірність структури острівкової плівки. Оптичні властивості острівків в роботах [1.146] передбачалися ідентичними властивостям масивного металу, а в [1.133, 1.143, 1.147] характеризувалися класичним розмірним ефектом.

При дослідженні оптичних властивостей острівцевих плівок за допомогою ТЕС та її модифікацій для зв’язку  $\epsilon_{ef}$  острівцевої металевої плівки з безпосередньо вимірюваними оптичними параметрами плівки (наприклад, коефіцієнти відбивання та пропускання) використовують феноменологічну теорію оптичних властивостей тонких плівок [1.122, 1.123]. Однак такий підхід не зовсім коректний. На неспроможність застосування феноменологічної теорії та поняття  $\epsilon_{ef}$  у випадку острівцевих плівок вказують Розенберг [1.14], Ямагучі [1.148, 1.149], Бедокс [1.150], Бондар [1.100, 1.103] та ін. Їх заперечення базуються на тому, що острівцеві металеві плівки є анізотропними двовірними системами і феноменологічна теорія та поняття  $\epsilon_{ef}$  до них не застосовні, оскільки їх розміри можна порівняти з характерними мікроскопічними параметрами металів (довжина вільного пробігу електронів, постійної кристалічної ґратки і т.д.), а макроскопічні

рівняння Максвелла і звичайні граничні умови, на яких засноване виведення виразів цієї теорії, можна використовувати лише для однорідних середовищ з розмірами набагато більше зазначених параметрів [1.14]. Крім того, для острівцевих плівок поняття товщини плівки втрачає свій фізичний зміст.

Таким чином, некоректність застосування моделі ефективного середовища та її модифікацій для острівцевих плівок можна пояснити такими причинами:

- 1) Використанням для реальної острівцевої плівки моделі однорідного “ефективного середовища”.
- 2) В цих теоріях структура острівцевої плівки описується лише фактором заповнення, що недостатньо повно відображає особливості реальної плівки.
- 3) Неспроможністю застосування до двовимірної ультрадисперсної системи поправки локального поля Лоренца. Ця поправка справедлива тільки для тривимірної системи за умови, що товщина плівки набагато більша, ніж відстань між частинками. У той же час електронно-мікроскопічні дослідження структур острівцевих металевих плівок [1.102, 1.103] показують, що відстань між частинками співрозмірна з їх розмірами.

Аналіз теорій першої групи дозволяє зробити висновок, що модель ефективного середовища може бути застосована для опису оптичних властивостей тривимірних ультрадисперсних систем (що містять у всіх трьох вимірах значну кількість частинок). У той же час вона некоректна для використання у випадку острівцевих металевих плівок.

Розглянемо теорії оптичних властивостей дисперсного середовища, що відносяться до другої групи. До цієї групи належать теорії, представлені в роботах [1.14, 1.148-1.151]. Для зазначених теорій характерні наступні загальні особливості:

- 1) В якості характеристики оптичних властивостей окремої частинки вибирається її поляризованість  $\alpha$ , а не ефективна діелектрична проникність, що надає більшої коректності моделям дисперсних систем. У порівнянні з моделями, в яких в якості основної характеристики використовується діелектрична проникність, такий підхід не вимагає додаткового обґрунтування [1.14, 1.17, 1.152].
- 2) Структура плівки характеризується параметрами, які можна визначити з електронно-мікроскопічних досліджень, а не параметром  $q$ , який враховує лише об'ємну долю частинок в системі, що характерно для теорій першої групи.
- 3) Встановлюється взаємозв'язок між поляризованістю частинки, параметрами структури плівки (концентрація, розмір частинок), енергетичними коефіцієнтами прозорості, відбивання і фазовими зсувами при відбиванні та проходженні світла через шар.

З огляду на перераховане, проаналізуємо теорії другої групи. У загальнішому вигляді теорія поширення світла в розсіювальних середовищах була розвинена Г. В. Розенбергом [1.14, 1.151], в якій модель дисперсної системи розглядається при наступних наближеннях:

- 1) поверхнева концентрація частинок досить велика так, що відстань між ними набагато менша довжини електромагнітної хвилі.
- 2) Частинки мають форму сфери та моношаром хаотично розподілені на поверхні. Орієнтація їх дипольних моментів – довільна.
- 3) Ефективне електричне поле в системі визначається сумою зовнішнього поля падаючої хвилі та хвилі розсіяної усіма частинками. При цьому враховується ділення хвилі, що розсіяна шаром, на хвилю пряму і зворотну.

В теорії Ямагучі [1.148, 1.149] дисперсна система моделюється квадратною решіткою, у вузлах якої розміщені частинки, що мають форму еліпсоїда з осями обертання перпендикулярними поверхні підкладки. В даній моделі при розрахунку ефективного поля не враховується розподіл хвилі

розсіяної частинками, що приводить до більш грубої оцінки відгуку дисперсної системи на зовнішній ЕМ вплив у порівнянні з теорією Розенберга. З огляду на дані експериментальних електронно-мікроскопічних досліджень структури острівкових металевих плівок [1.102, 1.103], які показують хаотичний розподіл острівців на підкладці, можна зробити висновок, що теорія Ямагучі в порівнянні з теорією Розенберга особливості реальної острівкової плівки відображає не повно.

В теорії, описаній в [1.150] була зроблена спроба на відміну від теорій Розенберга та Ямагучі, при розрахунку ефективного поля врахувати кореляцію в розташуванні частинок на підкладці, а також розподіл частинок за розмірами та формі, що має місце в реальних острівцевих структурах [1.153]. Ця теорія не доведена до завершення, що виключає можливість її застосування.

Аналіз теорій ЕМ властивостей дисперсних середовищ показав, що відсутні теорії, які б забезпечували повноту врахування структури та ефективного поля в ній для опису особливостей взаємодії ЕМ випромінювання з реальними нанодисперсними середовищами різними по своїй просторовій та морфологічній структурі. В той же час існуючі теорії ЕМ властивостей дисперсних середовищ слід систематизувати з врахуванням вказаних аспектів. Так у випадку дослідження та розробки тривимірних нанодисперсних систем (гранульовані плівки, кермети, суспензії) доцільного використовувати теорії першої групи, а для двомірних (острівцеві плівки) теорії другої групи. Зокрема, аналіз теорій другої групи дозволяє зробити висновок, що більш повно відповідає вказаним вимогам теорія Розенберга. Це також знайшло своє підтвердження і в роботах [1.100, 1.103], в яких показано, що для опису оптичних властивостей острівкових плівок благородних металів використання феноменологічної теорії та поняття ефективної діелектричної проникності не застосовується і що доцільно користуватися теорією Розенберга.

Таким чином, можна зробити висновок, що існуючі моделі ЕМ властивостей дисперсних середовищ не враховують достовірно повно мікроструктуру реальних нанодисперсних систем. Тому важливим завданням є удосконалення цих моделей насамперед їх розвиток з врахування функції розподілу частинок за розмірами.

### **1.3. Особливості визначення електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок і наноструктурних шарів**

Інформація про розмірні, спектральні залежності ЕМ параметрів НЧ та наноструктурних шарів металів необхідна для розробки, моделювання, оптимізації наноструктурних систем різного прикладного призначення, а також дослідження їх фундаментальних властивостей. Як відзначено в розділі 1.1 інформація про експериментальні ЕМ параметри (комплексна питома електрична поляризованість  $\alpha = \alpha_1 - i\alpha_2$ , комплексна діелектрична проникність  $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$  та інші) НЧ металів в літературі обмежена [1.73, 1.75, 1.93, 1.94]. Складність подібних експериментальних досліджень полягає в тому, що електромагнітні параметри НЧ, недоступні безпосереднім вимірам. Особливу увагу охоплюють підходи, які дозволяють залучати до вирішення проблеми різні теорії, які дають можливість характеризувати складні нанодисперсні системи в залежності від їх морфології, структури та ін. Одним з перспективних засобів дослідження електрофізичних властивостей наноструктурних матеріалів є експериментально аналітичний підхід, який включає в себе дві групи задач [1.14, 1.154]. Перша група пов'язана з безпосередніми експериментальними дослідженнями об'єктів, що вивчаються. До таких досліджень відносяться вимірювання електромагнітного відгуку наноструктурних систем та визначення їх мікроструктурних параметрів. Зокрема, при оптичних дослідженнях це фотометричні, поляриметричні (еліпсометричні), інтерферометричні вимірювання наноструктурних систем [1.123, 1.154].



До другої групи належать дослідження, пов'язані з обробкою експериментальних даних шляхом розв'язання прямих і зворотних задач тих чи інших теорій оптичних властивостей нанодисперсних систем [1.101, 1.155-1.157]. Сучасні методи для визначення ЕМ параметрів нанодисперсних систем базуються на існуючих теоріях їх ЕМ властивостей, огляд та аналіз яких наведено в розділі 1.2. Показано, що для дослідження особливостей взаємодії ЕМ випромінювання з реальними нанодисперсними системами суттєво достовірними є моделі, які враховують ряд факторів [1.14, 1.15, 1.103]:

- 1) розмірні залежності ЕМ параметрів нанодисперсної компоненти (відмінність від значень, які характерні макроскопічним матеріалам);
- 2) реальна структура нанодисперсної системи (розмір нанодисперсної компоненти її концентрація, функція розподілу);
- 3) ефективне поле в ній.

При цьому в одних моделях встановлено зв'язок ЕМ параметрів наноконпонентів системи (наприклад, поляризованість) та параметри структури дисперсного середовища з доступними вимірюванню характеристиками електромагнітного відгуку (коефіцієнти пропускання  $T$  та відбивання  $R$  ЕМ випромінювання) нанодисперсної системи, в інших тільки з ефективною діелектричною проникністю системи. Тому при використанні останніх для зв'язку  $\varepsilon_{ef}$  з безпосередньо виміряними характеристиками  $T$ ,  $R$  дисперсного середовища як правило застосовують феноменологічну теорію оптичних властивостей плівок [1.122, 1.123].

Зокрема, ефективні параметри плівки (показник заломлення  $n_{ef}$ , показник поглинання  $\kappa_{ef}$ , товщина плівки  $d$ ) пов'язані з енергетичними оптичними характеристиками  $T$ ,  $R$  за допомогою виразів феноменологічної теорії [1.14, 1.123], які в формі операторів мають вигляд:

$$T = F_T\left(n_{эфф}, \kappa_{эфф}, \frac{d}{\lambda}\right), \quad R = F_R\left(n_{эфф}, \kappa_{эфф}, \frac{d}{\lambda}\right), \quad R' = F_{R'}\left(n_{эфф}, \kappa_{эфф}, \frac{d}{\lambda}\right), \quad (1.12).$$

де  $R$  – коефіцієнт відбивання з боку плівки,  $R'$  – коефіцієнт відбивання з боку підкладки,  $F_T, F_R, F_{R'}$  – оператори відображення.

Визначення  $T, R$  і  $R'$  за відомими значеннями оптичних параметрів на підставі системи рівнянь (1.12) з урахуванням співвідношення (1.6) називається прямою задачею спектрофотометрії дисперсної тривимірної металодіелектричної системи, а знаходження оптичних параметрів по вимірним значенням  $T, R, R'$  – зворотною задачею.

Слід зазначити, що для випадку двовірної нанодисперсної системи (моношари або островцеві плівки), як було показано в розділі 1.2, для визначення оптичних параметрів частинки доцільно застосовувати теорію Розенберга [1.14, 1.151]. В теорії Розенберга в якості характеристики оптичних властивостей частинки вибрано поляризованість, яка характеризується двома безрозмірними параметрами  $a$  і  $b$ . Зв'язок параметрів  $a$  і  $b$  з безпосередньо вимірюваними характеристиками острівкової плівки здійснюється через ефективну комплексну поляризацію плівки  $P = P_1 + iP_2$ . Спектрофотометричні вирази теорії Розенберга в формі операторів мають вигляд:

$$T = F'_T\left(P_1, P_2, \frac{R_0}{\lambda}\right), \quad R = F'_R\left(P_1, P_2, \frac{R_0}{\lambda}\right), \quad R' = F'_T\left(P_1, P_2, \frac{R_0}{\lambda}\right) \quad (1.13)$$

$$P_1 = F_{P1}\left(a, b, N_0, \frac{R_0}{\lambda}\right), \quad P_2 = F_{P2}\left(a, b, N_0, \frac{R_0}{\lambda}\right) \quad (1.14),$$

де  $R_0, N_0$  – радіус та концентрація НЧ відповідно,  $F'_T, F'_R, F'_{R'}, F_{P1}, F_{P2}$  – оператори відображення спектрофотометричних співвідношень Розенберга [1.14, 1.75].

На відміну від зворотної задачі феноменологічної теорії (1.21) в теорії Розенберга необхідно вирішувати дві системи рівнянь (1.22) і (1.23). Рішення прямої задачі, як феноменологічної теорії, так і теорії Розенберга не представляє принципових труднощів і є однозначним. В силу

трансцендентності систем рівнянь (1.12) вирішити їх аналітично щодо  $n_{ef}$  і  $\kappa_{ef}$  неможливо. Тому розв'язок зворотної задачі феноменологічної теорії представляє значні труднощі, особливо в разі, коли  $\frac{d}{\lambda} \ll 1$  [1.75].

Для вирішенні таких зворотніх задач, а саме визначення електромагнітних характеристик нанорозмірних частинок і наноструктурних шарів по експериментально визначеним значенням  $T$ ,  $R$ ,  $R'$  застосовуються методи [1.14, 1.75, 1.93-1.95, 1.100, 1.101, 1.157-1.159]:

- аналітичні,
- наближені графічні,
- чисельні методи.

При відсутності аналітичних методів вирішення зворотніх задач часто використовують стандартний чисельний метод мінімізації функції Ньютона-Рапсона [1.160 1.161]

$$F(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = |Y_{1p} - Y_{1e}| + |Y_{2p} - Y_{2e}| + |Y_{3p} - Y_{3e}| \quad (1.15),$$

де  $Y_{1p}$ ,  $Y_{2p}$ ,  $Y_{3p}$  – розраховані по співвідношенням (1.12)  $T$ ,  $R$ ,  $R'$ ,  $Y_{1e}$ ,  $Y_{2e}$ ,  $Y_{3e}$ , експериментально виміряні значення відповідно  $T$ ,  $R$ ,  $R'$ .

Недоліком стандартного методу Ньютона-Рапсона є його висока чутливість до малої похибки у вимірах  $T$  та  $R$ , а у випадку  $\frac{d}{\lambda} < 0.05$  визначити значення ЕМ параметрів взагалі не вдається [1.156, 1.75]. В [1.156] показано, що при  $\frac{d}{\lambda} \rightarrow 0$  система рівнянь зводиться до системи лінійних алгебраїчних рівнянь з детермінантом, рівним нулю. Такі рівняння є математично некоректними [1.157, 1.158]. Тому внаслідок сильної чутливості оператора відображення  $F_T$ ,  $F_R$ ,  $F_{R'}$  безлічі  $T$ ,  $R$ ,  $R'$  на безліч  $n_{ef}$ ,  $\kappa_{ef}$  до невеликих похибок вимірів  $T$ ,  $R$  або  $R'$  детермінант системи рівнянь при  $\frac{d}{\lambda} < 0.05$  буде близький до нуля, що і призводить до нестійкості зворотної задачі. В [1.75] відзначається, що для стійкості розв'язання зворотної задачі

(1.12) необхідно забезпечити точність вимірювань  $T, R \sim 10^{-6}$ , що неможливо реалізувати на практиці.

У роботах [1.103], застосовуючи обчислювальний метод до плівок срібла за умови  $R_0 \ll \lambda$ , було показано, що зворотня задача теорії Розенберга стає математично некоректною для випадку  $\frac{R_0}{\lambda} < 0.01$ . Причини некоректності розглянутої зворотньої задачі при  $\frac{R_0}{\lambda} \rightarrow 0$  ті ж, що і для зворотньої задачі феноменологічної теорії і пов'язані з тим, що при малій похибці вимірювань  $T, R, R', \frac{R_0}{\lambda} = 0$  і детермінант системи рівнянь (1.13), (1.14) стає рівним нулю.

Для вирішення некоректних задач зазвичай використовують методи регуляризації, які засновані на заміні вихідної системи рівнянь іншою системою, що має стійкість рішення. Вибір методу регуляризації визначається специфічними особливостями задачі [1.160, 1.161]. При вирішенні зворотних задач спектрофотометричних рівнянь феноменологічної теорії оптичних властивостей тонких плівок та теорії Розенберга був запропонований і застосований до острівцевих плівок метод безперервного диференціального спуску, який дає можливість уникнути вказаних вище недоліків [1.75, 1.95, 1.100, 1.103, 1.156, 1.159]. Суть методу [1.73-1.75] для систем рівнянь

$$\begin{cases} f_1(x_1, \dots, x_n) = 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ f_n(x_1, \dots, x_n) = 0 \end{cases} \quad \text{або} \quad F(x) = 0 \quad (1.16)$$

полягає в тому, що рішення одержують на підставі мінімізації функції  $u(x) = |F(x)|^2$  за системою безперервного диференціального спуску

$$\frac{dx_i}{dt} = - \left( \sum_{j=1}^n f_j^2 \right) \frac{\sum_{j=1}^n f_j \frac{\partial f_j}{\partial x_i}}{\sum_{k=1}^n \left( \sum_{j=1}^n f_j \frac{\partial f_j}{\partial x_k} \right)^2}, \quad (1.17)$$

де  $\frac{dx_i}{dt}$  – траєкторії безперервного спуску до мінімуму  $V(x_1, \dots, x_n)$ ,  $t$  – крок ітерації.

На прикладі острівцевих плівок срібла обґрунтовано показано, що метод забезпечує стійкість рішення в області  $\frac{R_0}{\lambda} < 0.01$  [1.75, 1.100].

У роботі [1.101] нами було одержано аналітичний розв’язок зворотної задачі системи спектрофотометричних рівнянь теорії Розенберга оптичних властивостей двовимірних систем. На основі якого розроблений і обґрунтований метод визначення дійсної  $\alpha_1$  та уявної  $\alpha_2$  частин комплексної питомої (безрозмірної) динамічної електричної поляризованості окремої нанорозмірної сферичної металеві частинки в системі із статистично однорідною структурою. Даний метод встановлює взаємозв’язок між відгуком двовимірної системи на електромагнітний вплив з параметрами мікроструктури системи (концентрація, розмір частинок) і електромагнітним параметром нанорозмірної частинки (електрична поляризованість). Слід відзначити, що застосування даного методу не потребує на відміну від інших відомих методів використовувати додаткові модельні уявлення про електромагнітний відгук нанорозмірної металеві частинки [1.162, 1.163]. В результаті застосування цього методу до острівцевих плівок нікелю та хрому на скляних підкладках із статистично однорідною структурою (відібраних по критерію нормального розподілу частинок за розмірами) визначені значення  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  сферичних часток нікелю та хрому в спектральному діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 0,4 \div 1,1$  мкм [1.94, 1.165]. Кількісні розбіжності між експериментальними значеннями  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  одержаними на основі аналітичного методу (див. [1.101]) та обчислювального методу з застосуванням ітераційного процесу (див. [1.100]) складали 10% [1.93]. Необхідно

відзначити, що в роботах [1.93, 1.94] мікроструктура нанодисперсної системи та розміри частинок оцінювались формально за умови нормального розподілу частинок за розмірами. Такий підхід цілком обґрунтований для систем зі статистично однорідною структурою, наприклад, для острівцевих плівок з ваговою товщиною до 1 нм та низькою концентрацією наноострівців [1.102]. У роботі [1.179] показано, що визначення ЕМ параметрів НЧ без урахування статистичного аналізу їх мікроструктурних параметрів призводить до значної похибки. Тому розглянуті методи визначення ЕМ параметрів НЧ, які не враховують статистичний розподіл НЧ за розміром можна коректно застосовувати до статистично однорідних систем. Відомо [1.14-1.19, 1.102], що для більшості реальних нанодисперсних систем, які використовуються на практиці для вирішення прикладних завдань як правило характерна статистично неоднорідна структура. У відомих нам публікаціях інших авторів не виявлені дослідження стосовно визначення ЕМ параметрів НЧ в статистично неоднорідній двомірній нанодисперсній системі. Тому одним із важливих завдань є розробка та вдосконалення вже існуючих методів визначення ЕМ характеристик НЧ в системах зі статистично неоднорідною структурою з довільним розподілом НЧ за розміром.

При вивченні тримірних нанодисперсних систем дослідження їх ЕМ характеристик засновані в наближенні ефективного середовища (шару) на підставі використання відомих теорій, розвинених Мі, Максвеллом-Гарнеттом, Бруггеманом, Ліхтнекером та їх модифікацій (див. розділ 1.2). При цьому, незважаючи на великий обсяг публікацій в даному напрямку досліджень, зворотні задачі експериментально аналітичного визначення ЕМ параметрів нанорозмірних компонент тривимірних дисперсних систем в обчислювальному аспекті достатньо розроблені не були [1.130-1.151, 1.166]. Слід наголосити, що необхідність залучення різних теорій ЕМ властивостей для експериментально аналітичного дослідження обумовлена різноманітністю таких систем по мікроструктурі (товщина, розмір, концентрація, форма НЧ і інш.) та їх дослідженню в широкому частотному

діапазоні [1.15-1.19]. Також відзначимо, що численні дослідження присвячені лише визначенню ефективних ЕМ характеристик дисперсних систем, виготовлених з різних матеріалів в різних умовах [1.14-1.21, 1.133-1.142, 1.167, 1.168]. Висновок, який можна зробити з їх аналізу, полягає в тому, що ці величини, що істотно варіюють залежно від технології виготовлення зразків, їх морфології, впливу на них зовнішніх факторів, від методу визначення ЕМ параметрів і мало інформативні про властивості самих нанорозмірних компонент дисперсної системи. Тому суттєвою проблемою при використанні нанодисперсних систем для розробки та виготовленні функціональних пристроїв різного прикладного призначення є визначення ЕМ параметрів нанорозмірних компонент дисперсної системи і відтворюваність їх в реальних нанорозмірних структур [1.165, 1.169, 1.170].

Необхідно відзначити, що важливою проблемою є визначення ЕМ параметрів наноструктурних шарів та нанорозмірних компонент дисперсної системи в багатошаровій структурі. Наприклад, такі структури мають місце в багатьох прикладних функціональних пристроях, а також при застосуванні захисних шарів в випадку використання матеріалів чутливих до впливу зовнішнього середовища [1.169-1.173]. Варто зауважити, що в реальних структурах наявність оксидних шарів на поверхні плівок вносять зміни в дані вимірювання електромагнітного відгуку та не дозволяє точно визначити ЕМ параметри структури. В відомих нам літературних джерелах розрахункові методи визначення ЕМ параметрів наноструктурних поглинаючих шарів у складі багатошарової структури недостатньо розроблені, а для нанорозмірних частинок в багатошаровій системі таких методів не існує. Зокрема в роботах [1.174-1.176] для визначення оптичних параметрів однорідного шару металу в двошаровій структурі представлений алгоритм розв'язку зворотної задачі методом Ньютона-Рапсона. У роботі [1.176] наголошується, що перевагою методу є можливість визначення оптичних параметрів шарів двошарової системи при відомих значеннях товщини її шарів. Проте самі автори відмічають, що запропонований метод не дозволяє

отримати високу відтворюваність у разі значень коефіцієнта відбивання більше 0,9.

Одним з важливих аспектів експериментально аналітичного підходу дослідження електрофізичних властивостей наноструктурних систем є визначення її мікроструктурних параметрів (товщини плівки, розміру, концентрації, форми НЧ та інш.). Для визначення мікроструктурних параметрів нанорозмірних плівок використовують інструментальні та розрахункові (оптичні) методи. Найбільш надійну інформацію про мікроструктуру можна одержати за допомогою електронно-мікроскопічних досліджень [1.177, 1.178]. Проте з практичної точки зору важливими є також оптичні методи досліджень (переважно спектрофотометричні) [1.4, 1.179, 1.180]. Наприклад, вони дозволяють оцінити деякі параметри нанодисперсних систем (розмір НЧ) з оптичних спектрів використовуючи теорію Мі [1.37, 1.49, 1.181-1.186]. Однак такі методи, які відповідні теорії на яких вони засновані, мають ряд обмежень, щодо застосування до конкретних дисперсних систем (див. розділ 1.2). Для визначення товщини нанорозмірної плівки, відповідно до [1.161], застосовують наступні варіанти розрахункових оптичних методів. Зокрема спектрофотометричний метод визначення товщини плівки заснований на положенні інтерференційних максимумів і мінімумів в спектрі коефіцієнта відбивання плівок в діапазоні спектру їх слабого поглинання [1.187]. В випадку тонких плівок, в яких відсутні інтерференційні екстремуми в спектральних залежностях  $T$ ,  $R$  і  $R'$  застосовується метод, заснований на мінімізації відхилень між експериментальними значеннями  $T$ ,  $R$  і  $R'$  та розрахованими за виразами (1.12) або Давида-Вольтера [1.188, 1.189]. При цьому можна використовувати будь-яку комбінацію експериментальних даних  $T$ ,  $R$  і  $R'$ . У роботі [1.190] розглядається визначення товщини структур метал-напівпровідник нанометрової товщини по виміряних спектрах  $R$  і  $T$  ЕМ випромінювання з використанням методу матриць переносу (характеристичних матриць).



Таким чином, суттєвою проблемою при використанні наноструктурних систем в розробці та виготовленні функціональних пристроїв різного прикладного призначення є визначення і прогнозування ЕМ параметрів в реальних нанодисперсних структурах. Проведений аналіз існуючих методів визначення недоступних безпосереднім вимірам ЕМ характеристик нанорозмірних частинок металів показав, що в літературі практично відсутня інформація про методи, які фізично коректно враховують реальну морфологію та структуру металодіелектричних нанодисперсних систем. Тому одним із важливих завдань є розробка нових та вдосконалення вже існуючих методів визначення ЕМ характеристик НЧ в реальних одношарових та багатшарових нанодисперсних системах зі статистично неоднорідною структурою без додаткових обмежень щодо неоднорідності їх мікроструктури, які більш детально враховують особливості структури таких систем шляхом урахуванням аналізу статистики розподілу НЧ в системі за розмірами. Це викликає необхідність розвитку експериментально аналітичного підходу, спрямованого на розробку зручних для практичного використання алгоритмів і підвищення точності визначення експериментальних значень ЕМ характеристик нанодисперсних компонент в одношарових та багатшарових нанодисперсних системах.

#### **1.4. Аналіз обчислювальних методів конструювання функціональних покриттів**

Завдання конструювання багатшарових функціональних покриттів полягає в визначенні оптимальних (максимально наближених до заданої величини) значень його відгуку на зовнішню ЕМ дію в необхідному спектральному діапазоні при заданих параметрах структури покриття та за відомими ЕМ характеристиками його елементів. Формування функціональних покриттів можна умовно розділити на два процеси [1.191]. На першій стадії визначається конструктивна схема покриття його геометрична конструкція (число та порядок чергування шарів, їх товщина) та

ЕМ параметри складових компонент, що забезпечують необхідні оптимальні значення пропускну́ї і відбиваючо́ї здатності покриття в заданому спектральному діапазоні ЕМ випромінювання. Другий етап полягає в виготовленні покриття та корекції попередніх розрахунків. При цьому необхідно враховувати залежність ЕМ властивостей та морфології компонентів покриття від специфіки технологічних режимів процесу їх формування, що особливо характерно при використанні в конструкції функціонального покриття наноструктурних дисперсних матеріалів. Ці аспекти обумовлюють необхідність використання аналітично-обчислювальних методик для аналізу ЕМ властивостей таких матеріалів, які враховують розмірні залежності їх параметрів та особливості мікроструктури.

Як відомо, при конструюванні покриттів необхідно вирішувати наступні задачі. По-перше задачу аналізу, яка полягає в знаходженні характеристик ЕМ відгуку багатошарової системи при заданих параметрах її геометричної конструкції, ЕМ параметрам матеріалів та частотному діапазону довжин хвиль [1.192, 1.193]. Проте для практики більший інтерес представляє рішення зворотної задачі, або задачі синтезу, а саме визначення конструктивних параметрів покриття, які забезпечують необхідні спектральні характеристики покриття з заданою точністю при ряді обмежень параметрів шарів [1.191-1.199]. Задачам синтезу характерні складності притаманні для зворотних задач, аналіз яких наведено в розділі 1.3 та зводяться до задач мінімізації нелінійної функції багатьох змінних, які визначені на обмеженій множині конструктивних параметрів [1.193-1.197]. Зокрема, ефективність використання оптимізаційних методів пов'язана з побудовою адекватної функції якості, вибором числового методу та оцінкою оптимальності одержаних результатів.

Нині для розрахунку багатошарових, градієнтних структур функціональних покриттів запропоновано та використовуються наступні традиційні методи: метод інваріантного занурення [1.200, 1.201], метод

швидкого перетворення Фур'є [1.202], метод єдиного виразу [1.203, 1.204], метод характеристичної матриці [1.205-1.206] та ін. Їх детальний опис представлений у загальновідомих монографіях [1.14, 1.192-1.198] та публікаціях [1.200-1.210]. Огляд та аналіз літературних джерел показав, що представлені обчислювальні методи розрахунку функціональних покриттів можуть бути виділені в дві групи. До першої групи відносяться методи, що засновані на використанні рекурентних формул для розрахунку монохроматичних коефіцієнтів  $T$ ,  $R$  шаруватої структури, врахування проходження випромінювання, через яку проводиться променевим методом. [1.195]. До другої групи можуть бути віднесені методи, ґрунтовані на співвідношеннях матричних обчислень (наприклад, матриці Мюллера, Джонса та інш.) [1.205-1.208]. Правочинність матричного підходу до опису ЕМ відгуку шаруватої системи забезпечується лінійністю рівнянь Максвелла. У монографії Розенберга [1.14] представлений огляд і аналіз цих методів та показано, що результати розрахунків параметрів покриттів на основі рекурентних і матричних методах еквівалентні між собою. Також відмічено, що методи першої групи можуть застосовуватися при невеликому числі шарів, проте із зростанням їх числа і при розробці багатошарових структур малоефективні для знаходження оптимальних конфігурацій їх структур (вирішення задач синтезу). Тому використання матричних методів для розрахунків багатошарових покриттів отримало ширше поширення через простоту і наочність процесу конструювання [1.193, 1.198]. На основі матричних методів для конструювання функціональних покриттів запропоновані наступні схеми:

- Схема згладжування, що полягає у визначенні приросту значень товщини плівок, які забезпечують наближення до необхідних значень шляхом обчислення (часткових) похідних по окремих змінним коефіцієнта пропускання по товщинам окремих плівок багатошарової системи [1.197].

- Схема ефективних меж, коли отримують характеристику цього багат шарового покриття шляхом обчислення коефіцієнта відбивання для ефективних меж усередині покриття [1.211].
- Схема еквівалентних шарів, коли багат шарове покриття розбивають на групи (комбінації) плівок, визначають їх еквівалентні параметри та проводять узгодження цих симетричних комбінацій плівок [1.192, 1.198].

У роботах [1.210] представлено методику єдиного виразу для розрахунку багат шарових метал-діелектричних структур, товщини шарів яких співрозмірні з довжиною ЕМ хвилі. Основою методу є представлення рішення рівняння Гельмгольца в кожному шарі даної структури у вигляді єдиного виразу, а не у вигляді зустрічних хвиль, що не потребує попереднього задання форми хвилі в кожному шарі структури та спрощує процес розрахунку [1.212]. Для таких пристроїв як тонкі і напівпрозорі екрани (системи із складним характером розсіяння ЕМ випромінювання) ефективним видається методика запропонована Литвиненко Л. Н. і інш. [1.213]. У основі його лежить узагальнений оператор відображення від напівнескінченної періодичної послідовності елементів, що враховує симетрію трансляції структури. Він може бути використаний для чисельного аналізу обмежених послідовностей в широкому частотному діапазоні [1.214]. Варто відзначити, що відсутність опису обчислювальних алгоритмів цих методів ускладнює їх практичне застосування. Більше того, усі використовувані нині методи не враховують особливостей мікроструктури матеріалів в нанометровому діапазоні розмірів.

З точки зору практичного застосування заслуговує уваги схема послідовного нарощування шарів, яка є основою матричних методів розвинених в роботах [1.14, 1.193, 1.198, 1.203] для розрахунку оптичних характеристик пристроїв. У основі цього підходу лежить розвинена Абелесом [1.215] теорія поширення плоских електромагнітних хвиль в шаруватих системах та заснована на введенні матриць другого порядку, що

дозволяє досить просто описати будь-яку шарувату систему. Суть схеми послідовного нарощування шарів полягає в тому, що розрахунок покриття виконується по схемі "від низу до верху", а саме розглядається проходження ЕМ випромінювання в шарі розташованому на підкладці, а потім у розміщеному вище. На кожній ітерації нарощування покриття сукупність шарів, що розташовані нижче, і підкладки вважається еквівалентним одному шару і характеризується коефіцієнтами  $T$ ,  $R$  на його верхній межі. Перевагами матричного методу послідовного нарощування шарів перед іншими є [1.14]:

- матриця, яка характеризує властивості кожного шару в системі визначається параметрами тільки самого шару і не залежить від параметрів попередніх шарів;
- може застосовуватися для будь-якого числа шарів та порядку їх розташування в системі;
- не використовуються попередні модельні уявлення про характер електромагнітного відгуку кожного шару;
- можна застосовувати в широкій спектральній області ЕМ випромінювання.

Необхідно відмітити, що у багатьох схемах конструювання функціональних покриттів використовується підхід, заснований на моделюванні реальних неоднорідних шарів в шаруватій системі за допомогою однорідної плоскопаралельної ізотропної пластини з ефективною комплексною діелектричною проникністю [1.193, 1.215]. При цьому ефективність (точність) конструювання при використанні таких моделей в значній мірі визначається відповідністю використовуваних для розрахунків ефективних значень ЕМ параметрів елементів покриття реальним. У роботах [1.14, 1.216] показано, що ЕМ властивості нанорозмірних металевих шарів відрізняються від властивостей макроскопічних об'ємів металу та залежать від багатьох чинників (морфологічної структури, мікроструктури підкладки,

товщина плівки і інш.) та визначаються технологічними процесами їх формування. Як свідчать численні публікації на практиці, як правило, задачі розрахунку і оптимізації характеристик функціональних покриттів, вирішуються за умови тотожності значень ЕМ параметрів нанорозмірних металевих шарів значенням їх параметрів характерним металам в макроскопічним об'ємах [1.217]. Між розрахованими таким чином і експериментальними ЕМ параметрами наноструктурних систем часто є значні невідповідності, що ставить під сумнів питання про адекватність їх прогнозування. Зокрема, виконані в роботі [1.218] дослідження структур на основі нанорозмірних плівок срібла показали, що різниця між розрахунковими і експериментальними спектрами  $T$ ,  $R$  значно збільшується при зменшенні значень товщини плівок срібла (менше 20 нм). Для підвищення достовірності прогнозування ЕМ відгуку реальних металодіелектричних наноструктурних систем, з метою більш детального врахування особливостей морфологічної структури таких систем, залучають моделі ефективного середовища [1.219-1.221]. Наприклад, у роботі [1.219] нанорозмірний шар золота (товщина до 15 нм з гранулярно перервною структурою) в багатошаровій металодіелектричній системі був представлений як двокомпонентний композит (повітря, золото). Варто зауважити, що використання параметрів повітря для розрахунку композитного середовища в багатошаровій металодіелектричній системі не виправдане. В роботі [1.221], щоб врахувати неоднорідний характер розподілу частинок металу в композитній плівці, вона була представлена модельною багатошаровою структурою. Проте, такий підхід не забезпечив можливості досягнути подібності між експериментальними і модельними спектрами коефіцієнтів  $T$ ,  $R$ .

Таким чином, у відомих нам літературних джерелах відсутня інформація про методики конструювання функціональних покриттів на основі наноструктурних систем, які дозволяли достовірно враховувати особливості морфологічної структури та реальні ЕМ характеристики

нанорозмірних компонент. Тому очевидно є необхідність розвитку методів, на основі яких на етапі технологічної розробки та корекції попередніх розрахунків функціонального покриття можна визначити ЕМ характеристики нанорозмірних шарів і компонент (НЧ) в тому числі, які являються елементами багатошарових структур. Власне такий підхід надає можливість враховувати залежність ЕМ характеристик та морфології елементів системи від специфіки технологічних режимів процесу їх формування, що є особливо важливим при використанні в конструкції функціонального покриття наноструктурних матеріалів.

### **1.5. Перспективи застосування металодіелектричних наноструктурних систем**

Сучасний етап розвитку техніки та технологій зумовлює необхідність в матеріалах із заданими властивостями. Металодіелектричні наноструктурні системи на основі нанорозмірних компонент відкривають ефективний та перспективний напрямок створення нових і розширення функціональних можливостей наявних матеріалів широким спектром застосування в різних галузях техніки, таких як оптоелектроніка, інформатика, радіотехніка, енергетика, архітектурна оптика та інші [1.223]. На їх основі представляється перспективним розробка різноманітних сучасних функціональних пристроїв, зокрема широкосмтові фільтри, модулятори, оптичні перемикачі, фоточутливі матеріали, селективні плівкові структури для оптичного запису та відображення інформації захисні, поглинаючі, просвітляючі та терморегулюючі покриття.

Проведемо аналіз особливостей та перспектив прикладного застосування металодіелектричних наноструктурних систем в сферах, яким останнім часом приділяється значна увага. А саме: інформаційні системи передачі, зберігання та захисту інформації [1.224-1.228]; захисні екрануючі та радіопоглинаючі покриття (сформовані на основі мікроелектронної технології) [1.229-1.237]; енергетично ефективні пристрої в оптичному

діапазоні спектру для використання в енергозберігаючих технологіях та просвітлюючі структури для фотоелектричних перетворювачів [1.238-1.240].

Суттєве місце у вирішенні проблеми ефективності використання енергетичних ресурсів за рахунок застосування відновлюваних джерел енергії, зокрема, сонячного випромінювання, та широкого впровадження в промисловий і побутовий комплекси енергозберігаючих технологій займає розробка і використання енергетично ефективних пристроїв, що представляють собою оптично селективні структури, або теплові фільтри [1.241, 1.242]. Залежно від практичного застосування розрізняють поглинаючі теплові фільтри і оптично прозорі теплові фільтри.

Поглинаючі теплові фільтри використовуються в фототермічних перетворювачах сонячної енергії. Для ефективного перетворення сонячної енергії поверхня перетворювача повинна володіти найбільшим коефіцієнтом поглинання в області сонячного спектру (0,3 - 2,0 мкм)  $A_c$  та найменшим коефіцієнтом випромінювання в інфрачервоному діапазоні, який відповідний власному тепловому перевипромінюванню (2 - 30 мкм)  $E$ . Суперечлива вимога створити хороший поглинач, який був би одночасно слабким випромінювачем, може бути виконана при використанні поверхні, яка володіє оптичною селективністю. Поверхня з ідеальною спектральною селективністю повинна мати перехід між областями з низькою і високою відбивними здібностями на довжині хвилі  $\lambda_p = 2$  мкм [1.243, 1.244].

Більшість селективних поглинаючих поверхонь для фототермічних перетворювачів формується на металевій основі. Застосування металів у фототермічних перетворювачах сонячної енергії обумовлено їх високою відбивною здатністю в інфрачервоному діапазоні, що забезпечує низький ступінь чорноти. Такі високопровідні метали, як Cu, Al, Ag, при температурах до 300 °C мають значення ступеня чорноти в інтервалі 0,02 - 0,04 [1.241, 1.245].



Для підвищення поглинальної здатності металів в області сонячного спектру на них необхідно нанести покриття, яке сильно поглинає сонячне випромінювання та високопрозоре в інфрачервоній області.

Прозорий теплової фільтр із низькоемісійними, або рефлекторними властивостями в загальному випадку представляє собою шарувату систему. Вона складається з підкладки, поверх якої різними фізичними або хімічними методами [1.246, 1.247] наносять один або декілька шарів тонких плівок різних речовин.

До цього часу забезпечити високу видиму прозорість фільтрів при високому інфрачервоному відбиванні вдавалося за допомогою двох принципово різних фізичних підходів [1.241, 1.245], заснованих на використанні специфічних оптичних властивостей одношарових покриттів, виготовлених з сильнолегованих напівпровідникових матеріалів, або багатошарових інтерференційних покриттів з почерговими шарами металів і діелектриків.

У разі фільтра на основі одношарових напівпровідникових покриттів висока прозорість у видимій частині спектру і високе відображення у інфрачервоному діапазоні можуть бути досягнуті за рахунок використання плівок широкозонних (з шириною забороненої зони понад 3 eV) сильнолегованих напівпровідників.

Разом з тим огляд літературних даних [1.241, 1.245-1.249] показує, що в цілому одношарові напівпровідникові покриття суттєво (на 20%) поступаються іншому типу фільтрів (багатошаровим інтерференційним покриттям) за рівнем досягнутої прозорості у видимій частині спектру та мають в середньому більш високі (в 1,5 - 3 рази), ніж у багатошарових інтерференційних фільтрів, значення випромінювальної здатності  $\varepsilon$ . При цьому навіть при максимально можливому ступені легування напівпровідникових плівок, що визначають положення різкого спаду  $T$  і підйому  $R$ , їх можна використовувати лише в якості фільтрів з  $\lambda_p = 1$  мкм.

Іншим недоліком одношарових напівпровідникових покриттів є наявність в них інтерференційного забарвлення. Разом з тим в роботах [1.245, 1.249] в якості переваги використання цих плівок відзначається більш висока стабільність до впливів зовнішнього середовища в порівнянні з багатошаровими інтерференційними плівками.

Багатошарові інтерференційні покриття, які використовуються в якості прозорих теплових фільтрів, складаються з по чергово розміщених тонких шарів високопровідних металів і прозорих для видимого та близького інфрачервоного діапазону ( $\lambda = 0,8 - 2,5$  мкм) діелектриків. Призначення металів: забезпечити високе відбивання фільтру в інфрачервоній області спектру, а діелектриків – зменшити досить високе відбивання системи у видимому діапазоні спектру. За рахунок останнього ефекту стає можливим підвищити світлове пропускання фільтру.

Згідно з літературними джерелами [1.241, 1.249-1.251], при виготовленні інтерференційних теплових фільтрів в наш час в якості відбивачів інфрачервоного випромінювання використовуються напівпрозорі для видимого світла нанорозмірні плівки металів з високою провідністю: мідь, золото, срібло та їх сплавів, наприклад срібла з нікелем.

На практиці в наноструктурних металодіелектричних системах найбільш широке застосування мають благородні метали, зокрема срібло і золото, завдяки їх електрофізичним властивостям. З точки зору оптичних властивостей перспективним і близьким до зазначених металів є мідь [1.250]. При цьому мідь технологічно сумісна з процесами застосовуваними в мікроелектроніці, що дозволяє реалізовувати оптоелектронні пристрої на кремнієвій технології. Тому можливість застосування міді замість золота або срібла дозволяє зменшити собівартість створюваних пристроїв. З огляду на ці особливості мідь представляється одним з основних матеріалів для масового виробництва пристроїв вище зазначених прикладних задач. Однак слід зазначити, що суттєвим недоліком міді є недостатня хімічна стійкість. В

результаті це веде до зміни оптичних параметрів плівки [1.246, 1.251]. Цю проблему можна вирішити використовуючи в нанокompозитних системах хімічно стійкі діелектричні компоненти, наприклад діоксид кремнію, оксинітрид алюмінію [1.239, 1.244, 1.246]. В роботі [1.14] показано, що при цьому також можна підвищити і оптимізувати параметри оптичної селективності таких металодіелектричних структур.

Просвітлюючі діелектричні шари, в принципі, можуть бути виготовлені з найрізноманітніших діелектричних матеріалів (область прозорості яких припадає на видиму і ближню інфрачервону області спектру): оксидів, нітридів, сульфідів металів. Зокрема, це можуть бути діоксид кремнію  $\text{SiO}_2$ , оксид кремнію  $\text{SiO}$ , оксид хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , оксид індію  $\text{In}_2\text{O}_3$ , оксид цинку  $\text{ZnO}$ , оксид цирконію  $\text{ZrO}$ , оксид церію  $\text{CeO}_2$ , оксид алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , діоксид титану  $\text{TiO}_2$ , оксид ніобію  $\text{NbO}_3$ , оксид гафнію  $\text{HfO}_3$ , оксид вісмуту  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , нітрид кремнію  $\text{SiN}$ , сульфід цинку  $\text{ZnS}$ , флюорид магнію  $\text{MgF}_2$ . Крім цього, відомі спроби використання в якості просвітлюючого діелектрика композитних плівок, які представляють собою тверді розчини наночастинок металів в діелектричній матриці, наприклад системи: золото/оксид кремнію та срібло/оксид кремнію. Необхідно відзначити, що до останнього часу в якості просвітлюючих діелектричних шарів в прозорих теплових фільтрах використовувалися лише суцільні за своєю структурою діелектричні плівки, виготовлені із зазначених матеріалів, включаючи нанокompозити.

Обговорення різних типів існуючих селективних покриттів та методів їх отримання проведено в оглядових роботах [1.239-1.249]. Селективні поверхні, що використовуються на практиці, крім селективно-спектральних властивостей, повинні володіти високою стабільністю параметрів при підвищених температурах, довговічністю, технологічністю. Проведемо аналіз відомих типів селективних покриттів з точки зору можливості забезпечення

цих вимог. Для покриттів перерахованих вище, співвідношення  $\frac{A_c}{E}$

зменшується при збільшенні температури. Зазвичай при 300 °С значення  $\frac{A_c}{E}$  зменшується в 2 рази у порівнянні з його значенням при кімнатній температурі [1.245-1.302, 1.252]. Крім того, для багат шарових покриттів характерні і інші недоліки: вони не володіють достатньою стійкістю до механічних впливів; деградація характеристик при тривалій роботі в умовах підвищеної температури внаслідок дифузії між шарами; залежність характеристик від кута падіння випромінювання. А також, в багат шарових покриттях на основі срібла можуть відбуватися складні фотохімічні та просто хімічні реакції, що призводять до “цвітіння” (утворення темно-сірих або рудих мікроскопічних плям на поверхні та в об’ємі зразків), зменшення прозорості під дією сонячної радіації, агресивних газових та вологих компонентів атмосфери.

Більш перспективними є покриття, що складаються з нанодисперсних металевих включень, розподілених в діелектричному середовищі, або острівцеві плівки металів [1.238-1.241, 1.245]. Характеристики таких нанодисперсних систем багато в чому визначаються властивостями металевих частинок, з яких вони утворені. Багато властивостей нанорозмірних частинок обумовлені взаємодією та колективною поведінкою частинок в ансамблі. В результаті такої взаємодії в нанодисперсних системах, наприклад, можуть реалізуватися стани з аномально сильною поляризацією, що викликають специфічно сильне розсіювання електромагнітних хвиль та поглинання їх енергії. У металодіелектричних нанодисперсних системах поєднуються розмірні ефекти в окремій частинці та колективні властивості ансамблю частинок, що забезпечує унікальний комплекс їх оптичних, теплових та електрофізичних властивостей [1.14-1.19].

Такі нанодисперсні системи володіють значними піками поглинання, які можуть з’являтися в діапазоні від видимої до інфрачервоної області довжин хвиль [1.16-1.18, 1.100]. Положення піку цього поглинання ( $\lambda'$ ) для окремого металу може змінюватися при зміні ступеня дисперсності

(концентрації та розміру частинок) ультрадисперсної структури і відповідно до [1.307] визначається співвідношенням:

$$\lambda' \approx \lambda_p [(1+q)/(1-q)]^{1/2} \quad (1.26)$$

де  $\lambda_p$  – плазмова довжина хвилі електронного газу. З рівняння (1.26) випливає, що коли фактор заповнення  $q \rightarrow 1$ ,  $\lambda'$  зміщується в інфрачервону область. Коли  $q = 0$ ,  $\lambda'$  прагне до  $\lambda_p$ , яка зазвичай лежить в ультрафіолетовій області спектру. Таким чином, варіюючи  $q$  (змінюючи концентрацію частинок та їх розмір) можна створювати системи на основі одного і того ж металу з різними значеннями  $\lambda'$ . Отже, регулюючи концентрацію та розмір часток, а також значення їх оптичних констант і вибираючи матеріал діелектрика, в якому вони розподілені, можна підібрати  $\lambda'$  так, щоб вона виявлялася в спектральному діапазоні, відповідному максимуму сонячного спектру [1.241].

Відзначимо, що оскільки температура Фермі електронів в металевих частинках зазвичай набагато перевершує температури характерні для поверхні фототермічних перетворювачів, а середня довжина вільного пробігу електрона обмежується розмірами частинок, то оптичні властивості металевих частинок не залежать від температури. Отже, параметри селективних покриттів, що складаються з металевих частинок також не залежатимуть від температури [1.245, 1.254]. Незалежність параметрів металодіелектричних нанодисперсних покриттів від температури та підвищення їх стабільності викликає великий інтерес з точки зору їх практичного використання.

Слід зазначити, що благородні метали, леговані частинками нікелю мають корозійну стійкість в 6 - 10 разів більшу в хімічно чистому стані, а легування благородних металів хромом, нікелем різко збільшує стійкість їх до стирання [1.309]. У роботах [1.256, 1.257] показано, що підвищити механічну та хімічну міцність багат шарових покриттів на основі срібла можливо шляхом захисту його по обидва боки від сусідніх діелектричних

шарів тонкими острівковими плівками титану або хрому. Проблема підвищення стійкості таких покриттів по відношенню до сонячної радіації поки в науковій літературі не піднімалася, а механізми впливу сонячного випромінювання, що призводять до деградації (“цвітіння”), не вивчались. Разом з тим, очевидно, що процеси виникнення під дією сонячної радіації деградаційних центрів в матеріалах, що містять срібло (срібних фотоемульсіях, галоїдно-срібних фотохромних стеклах і розглянутих багатошарових покриттях), подібні. Зокрема, результати ряду досліджень процесів утворення первинних джерел фотодеградації (“центрів забарвлення”) в срібних фотоматеріалах та галоїдно-срібних фотохромних стеклах, свідчать про те, що ці процеси стимулюються ультрафіолетовою частиною сонячного випромінювання, що припадає на область власного поглинання в сріблі з довжинами хвиль  $\lambda$ , меншими 0,38 мкм [1.251]. В роботі [1.312] показано, що стабільність срібних та мідних фотоматеріалів до ультрафіолетового опромінювання можна підвищити, покривши срібні та мідні агломерати в них моношарами нікелю, хрому. Можна очікувати, що такий же ефект матиме місце і при використанні захисних моношарів і острівкових плівок вищевказаних металів в селективних металодіелектричних покриттях.

В роботі [1.258] розглядаються фільтри на основі плівок оксиду цинку, які використовуються в якості просвітлюючих шарів. Автори стверджують, що світлову стійкість трьохшарових фільтрів, виготовлених з оксиду цинку та срібла (система  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}$ ), можна істотно поліпшити при нанесенні на верхній (зовнішній) шар оксиду хрому  $\text{Cr}_x\text{O}_y$  ( $x \leq 2$ ;  $y < 5$ ). Товщина таких плівок оксиду хрому становить 2 нм.

В роботі [1.256] відзначається, що істотно підвищити стійкість фільтрів до стирання можна, використовуючи в якості проміжних шарів (між основними суцільними за своєю структурою діелектричними і металевими шарами) дуже тонкі острівкові плівки титану або хрому з товщиною,

меншою 1 нм, які не впливають, однак, на оптичну якість фільтрів. Призначення цих острівкових шарів полягає також в запобіганні шарів металу від оксидування в процесі нанесення діелектрика.

Слід також відзначити, що нанорозмірні металеві частинки та нанокомпозитні структури на їх основі володіють рядом нелінійних оптичних ефектів. Це обумовлює прикладне застосування таких структур для керування світлом в оптоелектроніці, в інформаційних системах передачі, зберігання та захисту інформації [1.223-1.226]. Зокрема, в наслідок проблем з тепловідводом, частота сучасних мікропроцесорів, не перевищує декількох гігагерц, що обумовило перехід на багатоядерні технології. Це дозволяє продовжувати збільшувати продуктивність мікропроцесорів без збільшення їх тактової частоти. Значною мірою продуктивність мікропроцесорів визначається ефективністю комунікацій між ядрами. Це в свою чергу, визначає важливу роль міжз'єднань на кристалі, які повинні мати високу пропускну здатність, високу міру інтеграції та низьке енергоспоживання. Проте електричні міжз'єднання використовуються на межі своєї пропускну здатності, що тим не менше, не задовольняє вимогам сучасної багатоядерної архітектури [1.259]. Відповідно необхідний перехід на нові технології комунікації на кристалі, що б задовольняло ряду вимог, основними з яких є масштабованість, відтворюваність та планарність.

Ефективним вирішенням даної проблеми є впровадження оптичних міжз'єднань на верхніх рівнях інтегральних схем, з використання наноструктурних металодіелектричних систем [1.260]. При цьому в металодіелектричному шарі формуються електрооптичні приймачі і випромінювачі, що конвертують електричні сигнали в світлові. Такі інтегровані оптоелектронні пристрої дозволяють прискорити передачу інформації на два порядки і значно знизити споживання енергії [1.261, 1.262].

Перспективними структурами для реалізації таких пристроїв є металодіелектричні нанокомпозитні структури на основі нанорозмірних металевих включень. Аналіз основних типів плазмонних хвилеводів показав,

що на основі наноструктурних систем пропонуються наступні існуючі варіанти конструкцій: діелектрик-метал-діелектрик хвилеводи [1.263], метал-діелектрик-метал хвилеводи [1.264], навантажені діелектриком плазмонні хвилеводи [1.265], каналні плазмонні хвилеводи [1.266], гібридні оптичні хвилеводи [1.267], ланцюжки металевих наночасток [1.268].

У ряді робіт по поширенню плазмонів пропонується структура, що складається з ланцюжка срібних або золотих наночасток, розміром менше 100 нм [1.268, 1.269]. Перевагою даної конструкції є те, що в наночастинках на певних частотах поле досить добре локалізоване. До основних особливостей цієї структури можна віднести: високу дисперсію та дисперсію групових швидкостей внаслідок її періодичності, довжина пробігу поверхневого плазмону менше довжини хвилі світла або порівнянна з нею [1.268]. Гібридний оптичний хвилевід складається з нанодроту з високим показником заломлення, відокремленого від металевої поверхні нанорозмірним діелектричним проміжком з малим показником заломлення. Особливістю цієї структури являється діелектричний проміжок: електромагнітне поле виштовхується з середовища з високим показником заломлення і концентрується в проміжку, що дозволяє досягти менших втрат в порівнянні з іншими типами хвилеводів [1.267, 1.270].

Плазмонні хвилеводи типу діелектрик-метал-діелектрик та метал-діелектрик-метал реалізуються на нанорозмірних структурах, наприклад  $\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  [1.271]. Хвилеводи метал-діелектрик-метал на оптичних частотах мають глибину проникнення електромагнітного поля в метал всього 20-25 нм, тобто розмір моди по одному виміру можна знизити практично до розміру самого хвилеводу [1.264].

Незважаючи на те, що металодіелектричні системи на основі нанорозмірних компонент знаходять практичне застосування та є перспективними для вирішення широкого спектру прикладних завдань, властивості їх ще недостатньо вивчені. Вкрай обмежена достовірна інформація про взаємозв'язок характеристик металодіелектричних



нанодисперсних систем з властивостями окремої частинки, структурою та технологічними параметрами не дозволяє проводити розробку таких матеріалів із прогнозованими характеристиками і оптимізацію технологічного процесу їх синтезу.

Тому основні завдання в даній роботі спрямовані на вивчення електромагнітних властивостей металів (зокрема, міді, нікелю та хрому) в нанодисперсному стані та розробці на їх основі металодіелектричних систем з заданими характеристиками.

### **1.6. Висновки по розділу та постановка задачі**

Аналіз сучасного стану досліджень електромагнітних властивостей металодіелектричних наноструктурних систем та нанорозмірних металевих частинок показав, що розробку та широке прикладне застосування таких структур стримує наявність ряду принципових проблем. Основні з них, без вирішення яких неможливий розв'язок фундаментальних та прикладних задач в даному напрямку, можна виділити в три групи.

1 *Методологічного характеру.* ЕМ параметри нанорозмірних частинок недоступні вимірам прямими методами. Для отримання експериментальної інформації необхідно залучати методи, засновані на розв'язку зворотних задач теорій електромагнітних властивостей нанодисперсних структур за результатами вимірювань електромагнітного відгуку та структурних параметрів ансамблю частинок. Такі задачі для випадку нанорозмірних частинок є математично некоректними. При цьому, відомі методи вирішення зворотних задач характеризуються великою трудомісткістю (ітераційні методи), складністю (не завжди дозволяють одержати результат) або приблизною оцінкою даних (обчислювально-графічні методи). Крім того відсутні методи, які фізично коректно враховують морфологію та структуру в реальних одношарових та багатшарових нанодисперсних системах зі статистично неоднорідною структурою (аналіз статистики розподілу частинок в системі за розмірами).

*2 Фундаментального характеру.* Експериментальні дані про розмірні і частотні залежності електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок неоднозначні та обмежені, як за матеріалами частинок так і по спектральному діапазону. Досвід результатів досліджень та синтезу наноструктурних систем носить фрагментарний характер. При цьому відомі теорії електромагнітних властивостей нанодисперсних частинок вкрай суперечливі і неоднозначно описують їх характеристики.

*3 Прикладного характеру.* Відсутність достовірної інформації про електромагнітні характеристики нанорозмірних частинок не дозволяє достовірно прогнозувати властивості новостворених металодіелектричних структур і функціональних пристроїв на їх основі та проводити оптимізацію вже відомих. Не вирішені питання виробництва таких пристроїв з точки зору зниження вартості, зменшення числа технологічних операцій, збільшення надійності та терміну їх використання. При цьому не вивчений аспект впливу мікроструктури нанодисперсних систем, на їх електромагнітні параметри.

Перераховані аспекти (невирішені завдання) методологічного, фундаментального, прикладного характеру обумовлюють неможливість створення функціональних пристроїв з прогнозованими електромагнітними характеристиками на основі наноструктурних систем без врахування достовірної інформації про особливості електромагнітних властивостей її нанорозмірних компонент. А також визначають актуальну та важливу науково-прикладну проблему в галузі технічних наук (твердотільної електроніки) – розробка методів для оцінки, дослідження і аналізу особливостей зміни електромагнітних параметрів матеріалів в нанорозмірних об'ємах та створення функціональних елементів з прогнозованим комплексом електромагнітних властивостей на основі наноструктурних металодіелектричних систем.

На основі аналізу вказаної проблеми поставлено мету та завдання досліджень, зокрема підвищення достовірності оцінки електромагнітних

параметрів металодіелектричних наноструктурних систем та їх нанорозмірних компонент шляхом розробки наукових основ, аналітично-обчислювальних методів для аналізу та формування металодіелектричних систем та створення на цій основі функціональних пристроїв із прогнозованим комплексом електромагнітних характеристик та удосконалення технології їх формування.

Для реалізації поставленої мети необхідно вирішити наступні основні задачі:

- Провести комплексний аналіз фізико-технологічних, аналітично-обчислювальних основ та теоретичних, експериментальних досліджень електромагнітних властивостей нанорозмірних металевих частинок, а також сформованих на їх основі наноструктурних композитних систем.
- Розробити підходи, способи опису електромагнітного відгуку металодіелектричних наноструктурних систем з урахуванням розмірних залежностей електромагнітних параметрів їх складових компонентів.
- Розвинути моделі електромагнітного відгуку двовірних (*моношарів*) та трьохвірних МДНС систем з урахуванням статистики розподілу наноконпоненти за розмірами.
- Розробити експериментально-аналітичні методи визначення електромагнітних параметрів нанорозмірних металевих частинок з урахуванням функції їх розподілу за розмірами.
- Розробити методики технологічних процесів отримання нанорозмірних металевих плівок з розмірами частинок меншими 10 нм, діелектричних плівок оксинітрида алюмінію, полімерних композитів та провести їх комплексне експериментальне дослідження мікроструктурних, оптичних, електрофізичних параметрів.
- Вивчити вплив фізико-технологічних параметрів на мікроструктуру, (статистичні функції розподілу наночастинок за розмірами), склад,

електрофізичні параметри металодіелектричних наноструктурних систем.

- Провести експериментальні та теоретичні дослідження розмірних та спектральних електромагнітних характеристик нанорозмірних частинок в ближньому УФ, видимому, ближньому ІЧ діапазоні спектру.
- Розробити композитні наноструктурні металодіелектричні системи та практичні рекомендації по їх застосуванню в якості функціональних пристроїв з прогнозованими спектральними характеристиками.

## **РОЗДІЛ 2. ОСНОВИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-АНАЛІТИЧНОГО ПІДХОДУ ДО АНАЛІЗУ ТА ФОРМУВАННЯ МЕТАЛОДІЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОСТРУКТУРНИХ СИСТЕМ. МОДЕЛІ, АЛГОРИТМИ, МЕТОДИ**

Даний розділ присвячено опису подальшого розвитку експериментально-аналітичного підходу, який направлений на врахування реальної мікроструктури наноструктурних систем та підвищення достовірності оцінки електромагнітних характеристик їх нанорозмірних компонент та металодіелектричних систем, сформованих на їх основі. Наведена класифікація наноструктурних систем за їх структурою та морфологією.

Задачами даного розділу є: розвиток моделей електромагнітного відгуку металодіелектричних наноструктурних систем з різною структурою та морфологією; розробка експериментально-аналітичних методів визначення експериментальних значень електромагнітних характеристик нанорозмірних частинок в неоднорідних металодіелектричних системах з врахуванням їх морфології та структури; проведення числової оцінки точності визначення експериментальних значень електромагнітних характеристик нанорозмірних компонент в нанодисперсних системах.

### **2.1. Експериментально-аналітичний підхід**

Огляд сучасного стану досліджень електромагнітних властивостей металодіелектричних наноструктурних систем та нанорозмірних металевих частинок (див. розділ 1) показав, що значною проблемою при застосуванні наноструктурних систем в розробці і виготовленні функціональних пристроїв різного прикладного призначення є оцінка та прогнозування електромагнітних характеристик реальних нанодисперсних структур. Це обумовлено тим, що електромагнітні характеристики нанорозмірних частинок недоступні безпосередньому виміру, а оцінюють їх, як правило, за

допомогою досліджень відгуку системи (ансамблю частинок) на зовнішній електромагнітний вплив. Аналіз методів визначення електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок показав, що в літературі практично відсутня інформація про методи, які фізично коректно враховують реальну морфологію та структуру металодіелектричних нанодисперсних систем. Тому одним із важливих завдань є розробка та вдосконалення існуючих підходів до визначення електромагнітних характеристик нанорозмірних частинок в реальних нанодисперсних системах зі статистично неоднорідною структурою без додаткових обмежень щодо неоднорідності їх мікроструктури. Це викликає необхідність розвитку експериментально аналітичного дослідження, спрямованого на більш детальне врахування особливостей структури нанодисперсних систем з метою підвищення достовірності оцінки електромагнітних параметрів нанорозмірних компонент та зменшення собівартості та підвищення точності розробки функціональних пристроїв на їх основі. Власне, експериментально аналітичний підхід полягає в безпосередніх експериментальних дослідженнях мікроструктури та електромагнітного відгуку наноструктурної системи і обробкою експериментальних даних шляхом розв'язку прямих і зворотних задач моделей електромагнітних властивостей системи. Отже, експериментально аналітичний підхід складається з блоку експериментального та аналітичного забезпечення і встановлює взаємозв'язок між електромагнітними параметрами компонентів металодіелектричних наноструктурних систем та їх мікроструктурою.

З метою подальшого розвитку експериментально-аналітичного підходу до визначення експериментальних значень електромагнітних параметрів нанорозмірних компонент в наноструктурних системах необхідно розвинути та вдосконалити теоретичні моделі електромагнітного відгуку нанодисперсних систем, шляхом врахування їх реальної мікроструктури та морфології. На основі вдосконалених моделей розробити експериментально-аналітичні методи визначення експериментальних значень електромагнітних

характеристик нанорозмірних частинок в металодіелектричних наноструктурних системах з різною структурою та морфологією. Загальна блок-схема подальшого розвитку експериментально-аналітичного підходу для аналізу та оцінки електромагнітних властивостей нанорозмірних частинок в металодіелектричних системах представлена на рис. 2.1.

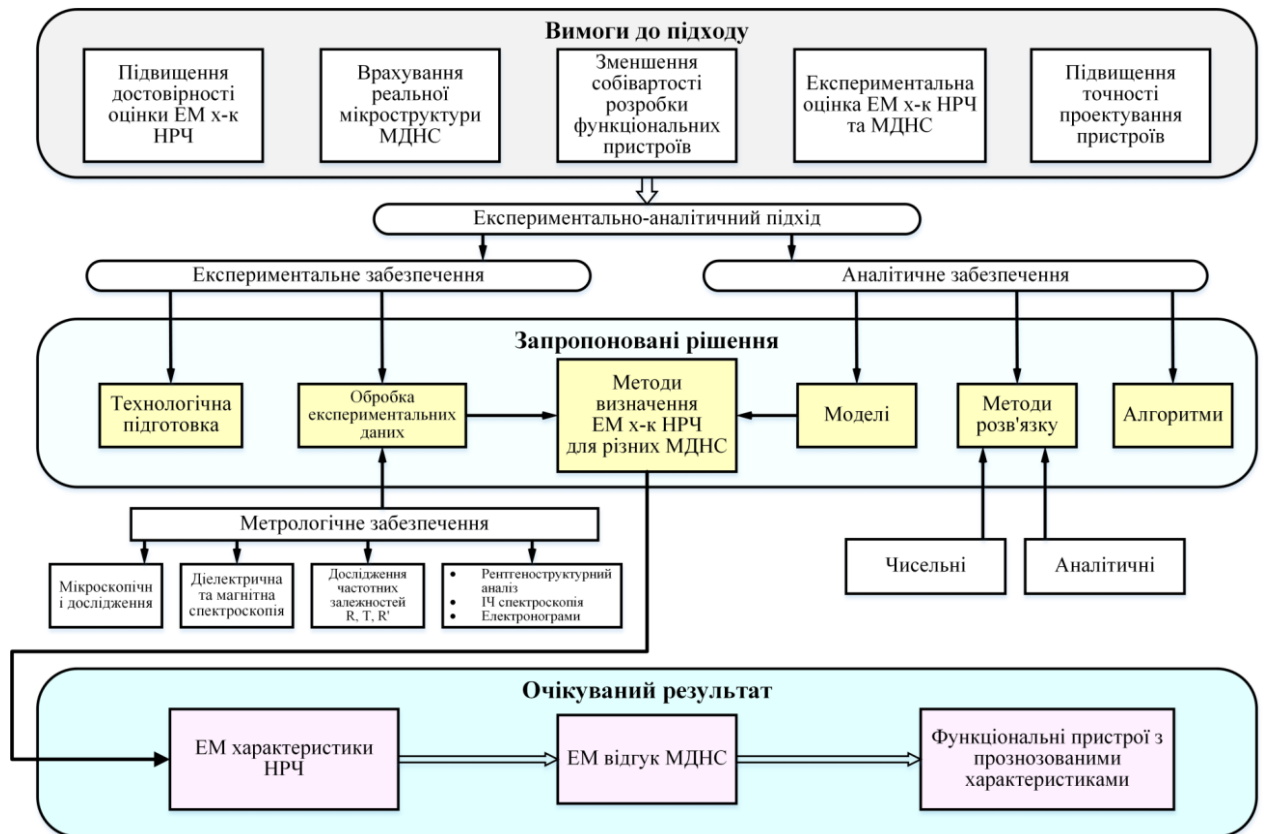


Рис. 2.1. Загальна блок-схема подальшого розвитку експериментально-аналітичного підходу до аналізу та оцінки електромагнітних властивостей нанорозмірних частинок в металодіелектричних системах

Слід відзначити, що в зв'язку з сильною чутливістю електромагнітного відгуку наноструктурних систем до її особливостей мікроструктури (товщина та морфологія зразка, концентрація частинок, тип матеріалу ін.) для проведення експериментально аналітичних досліджень в широкому діапазоні спектру необхідно використовувати різні зразки таких систем та відповідні

теорії їх опису. На рис. 2.2 наведені приклади металодіелектричних наноструктурних систем.

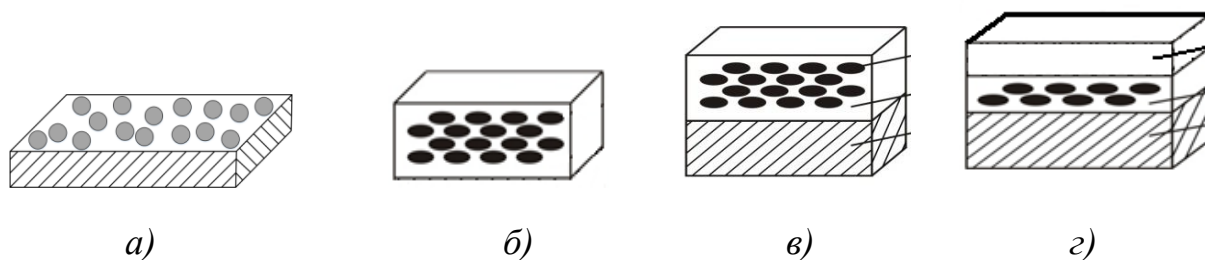


Рис. 2.2. Види металодіелектричних наноструктурних систем: а) двовірна; б) трьохвірна одношарова; в), г) трьохвірна багатошарова

## 2.2. Класифікації металодіелектричних наноструктурних систем

Для однозначного аналізу та розробки моделей опису електромагнітних характеристик металодіелектричних наноструктурних систем, враховуючи їх складну та різноманітну структуру (різняються топологією, морфологією, шаруватістю) необхідно встановити класифікацію та критерії для їх систематизації. В якості критеріїв класифікації металодіелектричних наноструктурних систем пропонуються наступні:

- кількість компонент (матеріалів), які включає система (однокомпонентна, багатокомпонентна);
- кількість координат, в яких спостерігається розподіл окремих компонент (частинок, неоднорідностей) (двовірні, трьохвірні);
- шаруватість системи (одношарові, багатошарові).

Враховуючи ці критерії реальні металодіелектричні наноструктурні системи можна виділити в наступні групи: одновірні, двовірні, трьохвірні.

Одновірні системи – наприклад, металеві компоненти (частинки) по одній координаті в просторі (в вигляді «ланцюга») розміщені в діелектричному середовищі. Двовірні системи мають різновиди: окремі частинки в вільному просторі; багатошарові, наприклад – моношар частинок речовини на підкладці (острівцева плівка рис. 2.2 а). Трьохвірні системи, наприклад: одношарові (рис. 2.2 б) – одна, або більше компонент системи, які



розподілені по трьох координатах у вільному просторі (багаторядне розміщення частинок по товщині зразка); багат шарові (рис. 2.2 в, г) – шарувата структура, яка включає набір одношарових структур в т.ч. підкладки.



Рис. 2.3. Структурна схема класифікації видів металодіелектричних наноструктурних систем

Таким чином, очевидно подальший розвиток експериментально-аналітичного підходу, зокрема вдосконалення методів, моделей, зручних для практичного використання алгоритмів оцінки електромагнітних властивостей нанорозмірних компонент в різних за структурою та морфологією наноструктурних системах дозволить достовірно враховувати особливості реальної морфологічної структури та реальні характеристики нанорозмірних компонент. А також дає можливість на етапі конструкторської, технологічної розробки визначити електромагнітні характеристики нанорозмірних шарів і компонент (в тому числі, які є елементами багат шарових структур) та проводити корекцію попередніх розрахунків характеристик функціональних

структур. Власне такий підхід надає можливість враховувати залежність електромагнітних характеристик та морфології нанорозмірних компонентів системи від специфіки технологічних режимів в процесу їх формування.

### **2.3. Моделі опису електромагнітного відгуку металодіелектричних наноструктурних систем з врахуванням статистичного аналізу розподілу частинок за розмірами**

Властивості наноструктурних систем визначаються їх мікроструктурою, морфологією та ефектами, які зумовлені розміром, формою, концентрацією нанорозмірних компонент їх взаємодією, впливом на них зовнішніх факторів навколишнього середовища та іншим [1.1, 1.43, 1.54]. Аналіз моделей опису електромагнітних властивостей нанокомпозитних середовищ (див. розділ 1) свідчить про те, що вони не в повній мірі враховують зазначені фактори, зокрема розмірні ефекти, властиві нанорозмірним структурам та статистику розподілу наночасток за розмірами. При цьому чисельні експериментальні та електронно-мікроскопічні дослідження вказують на визначальний вплив реальної функції розподілу наночастинок за розмірами на їх властивості [1.14-1.19, 1.100]. Необхідно також відмітити, що при використанні експериментально-аналітичного підходу для дослідження електромагнітних властивостей нанорозмірних частинок в широкому спектральному діапазоні, враховуючи особливості спектрофотометричних вимірювань, необхідно залучати різні за структурою зразки нанодисперсних систем. Водночас ці зразки можуть бути однозначно адекватно описані лише відповідними моделями їх електромагнітних властивостей, які враховують особливості структури зразків та обмеження методів експериментальних вимірювань.

Тому важливим завданням є врахування вказаних аспектів в моделях електромагнітних властивостей наноструктурних систем, відповідно до запропонованої класифікації металодіелектричних наноструктурних систем.

### 2.3.1. Модель опису електромагнітного відгуку двовимірної металодіелектричної наноструктурної системи з урахуванням статистики розподілу нанорозмірних частинок за розмірами

Модель описує електромагнітний відгук двовимірної металодіелектричної системи, яка представляє діелектричну підкладку, на поверхні якої нанесено моношар з статистично неоднорідною структурою ізольованих між собою металевих частинок. Схема модельної структури двовимірної металодіелектричної наноструктурної системи наведена на рис. 2.3. а. Модель встановлює взаємозв'язок між енергетичними параметрами (коефіцієнт пропускання електромагнітного випромінювання  $T$ , коефіцієнт відбивання зі сторони плівки  $R$  і підкладки  $R'$ ), з параметрами структури системи з статистично неоднорідною структурою і електромагнітним параметром наночастинки (питомою комплексною електричною поляризованістю  $\alpha = \alpha_1 - i\alpha_2$ ). Математична модель заснована на основі спектрофотометричної системи рівнянь Розенберга, яка розвинута для опису оптичних властивостей двовимірних моношарів частинок металу (однорідних за розміром) на прозорій в оптичному діапазоні спектру діелектричній підкладці.

Модель застосовується при наступних наближеннях:

- нормальний кут падіння електромагнітної хвилі на поверхню наноструктурної системи;
- поверхнева концентрація частинок  $N_0$  досить велика, так що відстань між ними набагато менша довжини електромагнітної хвилі;
- частинки мають форму сфери з радіусом  $R_0$  (діаметром  $D$ ), хаотично розподілені на поверхні підкладки;
- розмір частинки менший довжини електромагнітної хвилі;
- орієнтація дипольних моментів частинок – довільна;
- ефективне електричне поле в плівці визначається сумою зовнішнього поля падаючої хвилі та хвилі розсіяної усіма частинками;

- електромагнітні властивості окремої частки визначаються середньою об'ємною електричною поляризованістю частинки  $\alpha$ , яка визначається двома безрозмірними параметрами  $a$  і  $b$  [1.14].

Відповідно до класичної електромагнітної теорії середня об'ємна поляризованість частинки або питома динамічна поляризованість у дипольному наближенні виражається формулою [1.10 – 1.12]:

$$\alpha = \frac{4\pi\alpha'}{V}, \quad (2.1)$$

де  $V$  – об'єм частинки,  $\alpha'$  – поляризованість частинки.

В теорії Розенберга  $\alpha$  характеризується двома безрозмірними параметрами  $a$  і  $b$ . Для випадку сферичної частинки між ними має місце співвідношення [1.14]:

$$a + ib = \frac{3}{\alpha}. \quad (2.2)$$

Спектрофотометрична система рівнянь Розенберга зв'язує параметри  $T$ ,  $R$ ,  $R'$  з  $\alpha$  частинки через ефективну комплексну поляризацію системи  $P = P_1 + iP_2$  та в формі операторів має вигляд [1.14, 6.13]:  $T = F'_T\left(P_1, P_2, \frac{R_0}{\lambda}\right)$ ,

$$R = F'_R\left(P_1, P_2, \frac{R_0}{\lambda}\right), \quad R' = F'_T\left(P_1, P_2, \frac{R_0}{\lambda}\right), \quad P_1 = F_{P1}\left(a, b, N_0, \frac{R_0}{\lambda}\right), \quad P_2 = F_{P2}\left(a, b, N_0, \frac{R_0}{\lambda}\right).$$

Оператори відображення  $F'_T$ ,  $F'_R$ ,  $F'_R$ ,  $F_{P1}$ ,  $F_{P2}$  спектрофотометричних співвідношень представлено виразами:

$$\begin{aligned} F_T &= (1 - r_0^2) \frac{1 + 2P_1 + (P_1^2 + P_2^2)}{1 + 2r_0(P_1 + 2P_2KR_0) + r_0^2(P_1^2 + P_2^2)}; \\ F_R &= \frac{r_0^2 - 2r_0(1 - 2r_0)P_1 + 4r_0KR_0 + (1 - 2r_0)(P_1^2 + P_2^2)}{1 + 2r_0(P_1 + 2P_2KR_0) + r_0^2(P_1^2 + P_2^2)}; \\ F_{R'} &= \frac{r_0^2 + 2r_0(P_1 + 2P_2KR_0) + (P_1^2 + P_2^2)}{1 + 2r_0(P_1 + 2P_2KR_0) + r_0^2(P_1^2 + P_2^2)}; \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$F_{P_1} = - \frac{\left(b + \frac{3}{2}kt_0\right) \frac{3}{2}kt_0}{\left(b + \frac{3}{2}kt_0\right)^2 + \left(a - \frac{3}{4\sqrt{2}}\eta^{1/2}kt_0\right)^2};$$

$$F_{P_2} = - \frac{\left(a - \frac{3}{4\sqrt{2}}\eta^{1/2}kt_0\right) \frac{3}{2}kt_0}{\left(b + \frac{3}{2}kt_0\right)^2 + \left(a - \frac{3}{4\sqrt{2}}\eta^{1/2}kt_0\right)^2}.$$

$$\text{де } r = (n_0 - 1)/(n_0 + 1); \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}; \quad \eta = \frac{2\pi N_0}{k^2}; \quad t_0 = \frac{4\pi N_0 R_0^3}{3},$$

$n_0$  – показник заломлення підкладки.

В моделі мікроструктура металодіелектричної нанодисперсної системи характеризується параметрами: розмір частинок та їх поверхнева концентрація на поверхні підкладки. У випадку системи з статистично неоднорідною структурою її структурні параметри необхідно оцінювати з урахуванням аналізу їх статистичного розподілу. Розподіл частинок за розміром описується функцією розподілу  $f(D)$ . Аналіз статистики розподілу нанорозмірних частинок за розміром проводиться на основі критерію узгодження Пірсона ( $\chi^2$ ) [2.1]. Запропоновано обчислювальний алгоритм оцінки структурних параметрів металодіелектричної нанодисперсної систем з статистично неоднорідною структурою на основі критерію узгодження Пірсона та приклади реалізації обчислень для досліджених наноструктурних систем.

### **2.3.2. Модель опису електромагнітного відгуку трьохмірної металодіелектричної наноструктурної системи з урахуванням статистики розподілу нанорозмірних частинок за розмірами**

Модель призначена для опису електромагнітного відгуку шаруватих систем, які включають наноструктурні композитні трьохмірні шари (нанорозмірні вclusions розподілені по трьох координатах композитного шару), приклади модельних схем яких представлені на рис. 2.2 б, в, г. Модель

встановлює зв'язок електромагнітних характеристик компонент трьохмірних композитних наноструктурних систем та їх структурних параметрів з відгуком системи  $(T, R, R')$  на електромагнітне збурення. Зокрема, у випадку металодіелектричних шарів на основі нанорозмірних металевих частинок встановлено взаємозв'язок  $T, R, R'$  з електромагнітними параметрами частинки  $(\varepsilon_i)$ , діелектричного середовища, в якому вони зосереджені  $(\varepsilon_m)$ , розміром  $(D_0)$  та концентрацією  $(N_V)$  частинок та товщиною шарів  $(d_i)$ . Мікроструктура наноструктурних шарів із статистично неоднорідною структурою оцінюється з урахуванням статистичного аналізу розподілу нанорозмірних частинок за розмірами.

Математична модель опису електромагнітних властивостей трьохмірних композитних матеріалів заснована на наближенні ефективного середовища, відповідно до якого для розгляду електромагнітного відгуку реальної нанодисперсної композитної системи на зовнішнє електромагнітне поле вона моделюється однорідним "ефективним середовищем" (в окремому випадку однорідним ізотропним плоско-паралельним шаром [1.14, 1.103, 1.112]) та характеризується, зокрема, ефективною діелектричною проникністю  $\varepsilon_{ef}$ . Аналіз особливостей різновидностей теорій ефективного середовища наведений в розділі 1. Для моделювання трьохмірних металодіелектричних (бінарних) нанодисперсних систем застосовано модифіковану теорію Бруггемана, відповідно до якої ефективна комплексна діелектрична проникність середовища  $\varepsilon_{ef} = \varepsilon_{ef1} - i\varepsilon_{ef2}$  дається співвідношенням [2.2, 2.3]:

$$\varepsilon_{ef} = \frac{\varepsilon_i \varepsilon_\delta + 2\varepsilon_h (q\varepsilon_i + (1-q)\varepsilon_\delta)}{2\varepsilon_h + q\varepsilon_\delta + (1-q)\varepsilon_i}, \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_h = z\varepsilon_i + (1-z)\varepsilon_\delta,$$

де  $q$  – фактор заповнення середовища,  $\varepsilon_h, z$  – структурний параметр металодіелектричного середовища,  $\varepsilon_i = \varepsilon_{i1} - i\varepsilon_{i2}$  – комплексна діелектрична проникність металевої частинки;  $\varepsilon_\delta$  – діелектрична проникність матриці. Слід

зауважити, що в теорії ефективного середовища структура характеризується тільки фактором об'ємного заповнення, і не враховується залежність властивостей частинок від їх розміру. Тому для опису розмірних особливостей нанодисперсних систем доцільно в модель ефективного середовища замість фактора  $q$  ввести структурний параметр  $w$ , який характеризує структуру нанорозмірних металевих включень з урахуванням їх розміру та концентрації. Зокрема,  $w_2$  для двовірних систем та  $w_3$  для трьохвірних систем В загальному  $w$  описуються співвідношенням:

$$w_2 = 0,78D_0^2N_0, \quad (2.5)$$

$$w_3 = 0,52D_0^3N_0.$$

Співвідношення (2.4) в граничних випадках при відповідних параметрах мікроструктури зводиться до відомих виразів теорії Максвелла-Гарнетта та теорії Бруггемана. Зокрема, в випадку  $\varepsilon_h = \varepsilon_0$ ,  $z = 0$  структура металодіелектричної системи представляє ізольовані металеві частинки хаотично розподілені в діелектричному середовищі та моделюється виразом (1.11) теорії Максвелла-Гарнетта. У випадку значень параметрів,  $\varepsilon_h = \varepsilon_i$ ,  $z = 1$  металодіелектрична система характеризується перервною неоднорідною структурою, що відповідає високій концентрації металевої компоненти та описується співвідношенням теорії Бруггемана [1.124]:

$$q \frac{\varepsilon_h - \varepsilon_B}{\varepsilon_h + 2\varepsilon_B} + (1 - q) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_B}{\varepsilon_0 + 2\varepsilon_B} = 0. \quad (2.6)$$

Таким чином, модифікована теорія Бруггемана дозволяє більш детально враховувати мікроструктуру в реальних металодіелектричних системах. Власне однорідна структура по розмірах представляє більший інтерес при фундаментальних дослідженнях, тоді як в практичних застосуваннях реальних металодіелектричних систем характерна неоднорідна структура по розмірах металевих включень.

Оскільки в теоріях ефективного середовища не отримані співвідношення, що зв'язують параметри електромагнітного відгуку  $T$ ,  $R$ ,  $R'$  з  $\varepsilon_{ef}$ , тому для цього можна використати вирази (1.12) феноменологічної теорії електромагнітних властивостей тонких плівок [2.4]. Перевагою цього підходу є те, що в його рамках для аналізу взаємодії електромагнітного випромінювання з композитним дисперсним середовищем немає необхідності вирішувати рівняння Максвелла в кожній точці простору. Для випадку нормального падіння електромагнітної хвилі на поверхню поглинаючого композитного шару в припущенні, коли поглинаючий шар товщиною  $d$  знаходиться між двома однорідними ізотропними середовищами з показниками заломлення  $n_1$  і  $n_2$  співвідношення феноменологічної теорії, що зв'язують  $n$  і  $k$  (ефективні параметри) шару з коефіцієнтами пропускання  $I_T$ , відбивання з боку шару  $I_R$  і підкладки  $I_{R'}$  мають вигляд [2.5]:

$$\begin{aligned} I_T &= \frac{16n_1n_2(n^2 + k^2)}{u \cdot \tau e^{k\gamma} + x \cdot \sigma e^{-k\gamma} + 2s \cdot \cos n\gamma + 2t \cdot \sin n\gamma}, \\ I_R &= \frac{x \cdot \tau e^{k\gamma} + u \cdot \sigma e^{-k\gamma} + 2q \cdot \cos n\gamma + 2r \cdot \sin n\gamma}{u \cdot \tau e^{k\gamma} + x \cdot \sigma e^{-k\gamma} + 2s \cdot \cos n\gamma + 2t \cdot \sin n\gamma}, \\ I_{R'} &= \frac{\sigma \cdot \mu e^{k\gamma} + \tau \cdot x e^{-k\gamma} + 2\mu \cdot \cos n\gamma - 2r \cdot \sin n\gamma}{u \cdot \tau e^{k\gamma} + x \cdot \sigma e^{-k\gamma} + 2s \cdot \cos n\gamma + 2t \cdot \sin n\gamma}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

де

$$\begin{aligned} x &= (n - n_1)^2 + k^2; & u &= (n + n_1)^2 + k^2; \\ \sigma &= (n - n_2)^2 + k^2; & \tau &= (n + n_2)^2 + k^2; \\ \mu &= (n^2 + k^2)(n_1^2 + n_2^2) - (n^2 + k^2) - n_1^2 n_2^2 - 4n_1 n_2 k^2, \\ s &= (n^2 + k^2)(n_1^2 + n_2^2) - (n^2 + k^2) - n_1^2 n_2^2 + 4n_1 n_2 k^2, \\ r &= 2k(n_2 - n_1)(k^2 + n^2 + n_1 n_2), \\ t &= 2k(n_2 + n_1)(k^2 + n^2 - n_1 n_2), \\ \gamma &= \frac{4\pi d}{\lambda}. \end{aligned}$$



$n_1, n_2$  – відповідно показники заломлення повітря та підкладки.

Для того, щоб врахувати кінцеві розміри підкладки і багаторазове відбивання в ній, використовують співвідношення, що зв'язують  $I_T, I_R, I_{R'}$  з експериментально вимірюваними енергетичними коефіцієнтами  $T, R, R'$  [2.6]:

$$\begin{aligned} R &= I_R + \frac{\theta}{1 - \theta I_{R'}} I_T^2, \\ T &= \frac{1 - \theta}{1 - \theta I_R} I_T, \end{aligned} \quad (2.7.a)$$

$$R' = \frac{I_{R'} + \theta - 2\theta I_{R'}}{1 - m\theta I_{R'}},$$

де 
$$\theta = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2.$$

Показник заломлення  $n$  та поглинання  $k$  пов'язані з її діелектричної проникністю співвідношеннями [1.30]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = (n - ik)^2,$$

або 
$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (2.8)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk.$$

Для випадку багат шарової системи використано для опису  $T, R, R'$  за відомими значеннями електромагнітних параметрів шарів та їх товщини використано матричні співвідношення, зокрема послідовного нарощування шарів [1.11, 1.14, 1.193, 1.215, 2.7]. Задаючи параметри шару і переходячи послідовно від одного шару до іншого, можна отримати результуючу матрицю передачі для усієї системи у вигляді добутку матриць:

$$M = \prod_{j=1}^N M_j, \quad (2.9)$$

де  $j$  – номер шару в шаруватій системі. Зокрема, для нормального падіння електромагнітного випромінювання матричне рівняння, яке описує повну матрицю  $W$  системи, має вигляд [1.14, 2.8]:

$$M = \begin{vmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{vmatrix} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{n_1} \\ 1 & -\frac{1}{n_1} \end{vmatrix} \left\{ \prod_{j=1}^N \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi \tilde{n}_j d_j}{\lambda} & i \frac{1}{\tilde{n}_j} \sin \frac{2\pi \tilde{n}_j d_j}{\lambda} \\ i \tilde{n}_j \sin \frac{2\pi \tilde{n}_j d_j}{\lambda} & \cos \frac{2\pi \tilde{n}_j d_j}{\lambda} \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ n_2 & -n_2 \end{bmatrix}; \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} M_{11} &= 1/t; & M_{12} &= -r'/t; \\ M_{21} &= r/t; & M_{22} &= (t^2 - rr')/t. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Тут  $M_{11}$ ,  $M_{12}$ ,  $M_{21}$ ,  $M_{22}$  – елементи повної матриці;  $r$ ,  $r'$ ,  $t$  – монохроматичні френелівські коефіцієнти відбивання з боку покриття і підкладки та пропускання;  $n_j$  і  $d_j$  – показник заломлення і товщина кожного шару;  $n_1$  і  $n_2$  – показник заломлення матеріалів, що межують з шаруватою системою. Тоді коефіцієнтами  $T$ ,  $R$  можна представити виразами:

$$T = \frac{n_2}{n_1 |M_{11}|^2}; \quad R = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2. \quad (2.12)$$

Таким чином, математична модель заснована на наближенні ефективного середовища та застосуванні феноменологічної теорії електромагнітних властивостей плівок або матричного методу. Структурна схема моделі представлена на рис. 2.4.

Модель застосовується при наступних припущеннях:

- багат шарова структура включає  $N$  ізотропних, однорідних, плоскопаралельних шарів;
- кожен шар визначається ефективними спектральними комплексними електромагнітними параметрами ( $n_j$ ,  $\varepsilon$ ,  $\mu$ ), ефективною товщиною ( $d_j$ ,  $j$  – індекс шару);

- у випадку одношарової структури металодіелектрична система розташована між двома напівнескінченими однорідними та ізотропними середовищами.

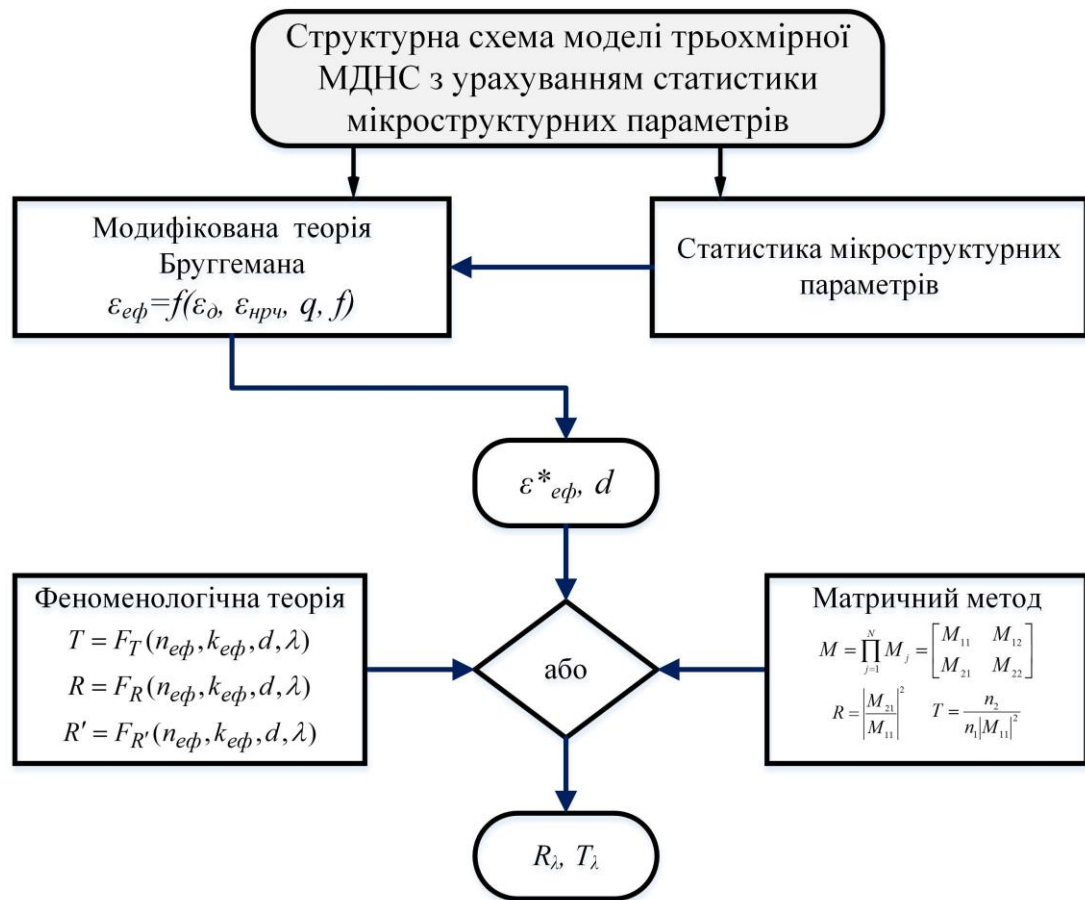


Рис. 2.4. Структурна схема моделі трьохмірної металодіелектричної наноструктурної системи

Перевагою представленої моделі є те, що вона дозволяє оцінити відгук на електромагнітне збурення одношарових і багатошарових трьохмірних металодіелектричних наноструктурних систем. Зокрема, як у випадку вільних від підкладки шарів (класична система рівнянь феноменологічної теорії електромагнітних властивостей плівок), так і шаруватих структур на підкладці (матричний метод). Слід зазначити, що електромагнітний відгук металодіелектричних наноструктурних систем в значній мірі залежить від її мікроструктури, що ускладнює їх моделювання. Наведена модель в разі використання матричного методу не наклада яких-небудь обмежень на

кількість шарів та дає можливість враховувати неоднорідність металодіелектричної системи шляхом розділення її на окремі шари та описати особливості кожного шару характеристичною матрицею. У випадку шаруватій системи, що включає металодіелектричні нанодисперсні шари з статистично неоднорідною структурою, структурні параметри таких шарів оцінюються з урахуванням функції розподілу частинок за розмірами (визначається на основі критерію узгодження Пірсона).

#### **2.4. Загальна методологія експериментально-аналітичного аналізу електромагнітних характеристик нанорозмірних частинок**

На практиці достовірна інформація про електромагнітні властивості наноструктурних шарів в шаруватій системі та нанорозмірних частинок речовини представляє значний практичний інтерес для формування наноструктурних металодіелектричних систем, розробки функціональних пристроїв на їх основі та вирішення фундаментальних авдань сучасної електродинаміки [1.1-1.7]. Пов'язано це з тим, що електромагнітні властивості реальних наноструктурних систем, як відомо [1.14-1.17], сильно залежать від способів їх формування і зазвичай апріорі невизначені. Крім того, в процесі формування наноструктурних шаруватих систем в них можуть утворюватися проміжні шари, які також необхідно враховувати для достовірного прогнозування електромагнітних властивостей всієї системи.

Але, як видно з аналізу літератури (див. розд. 1.3), достовірність наявних експериментальних даних про дисперсійні та розмірні зміни електромагнітних параметрів частинок та шарів на їх основі в оптичному діапазоні спектра викликає серйозні сумніви. Так як вони були отримані без точного обліку мікроструктури системи, або за грубими методиками аналізу їх електромагнітних властивостей. В інших випадках, в роботах [1.14, 1.19, 1.100] мікроструктура нанодисперсних систем і розміри частинок оцінюються формально за умови нормального розподілу частинок за розмірами. Такий підхід цілком обґрунтований для систем зі статистично

однорідною структурою, представляє найбільший інтерес для фундаментальних досліджень, але має обмежене застосування для практичних технічних рішень. Для систем зі статистично неоднорідною структурою, яка як правило, характерна на практиці для більшості прикладних застосувань, важливе значення має розробка методик їх аналізу з урахуванням неоднорідності структурних параметрів.

Загальна методика аналізу електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок в системах із статистично неоднорідною структурою в рамках експериментально-аналітичного підходу складається з експериментального та аналітичного блоків. Блок-схема методології експериментально-аналітичного аналізу електромагнітних характеристик нанорозмірних компонентів в наноструктурних системах наведена на рис. 2.5.

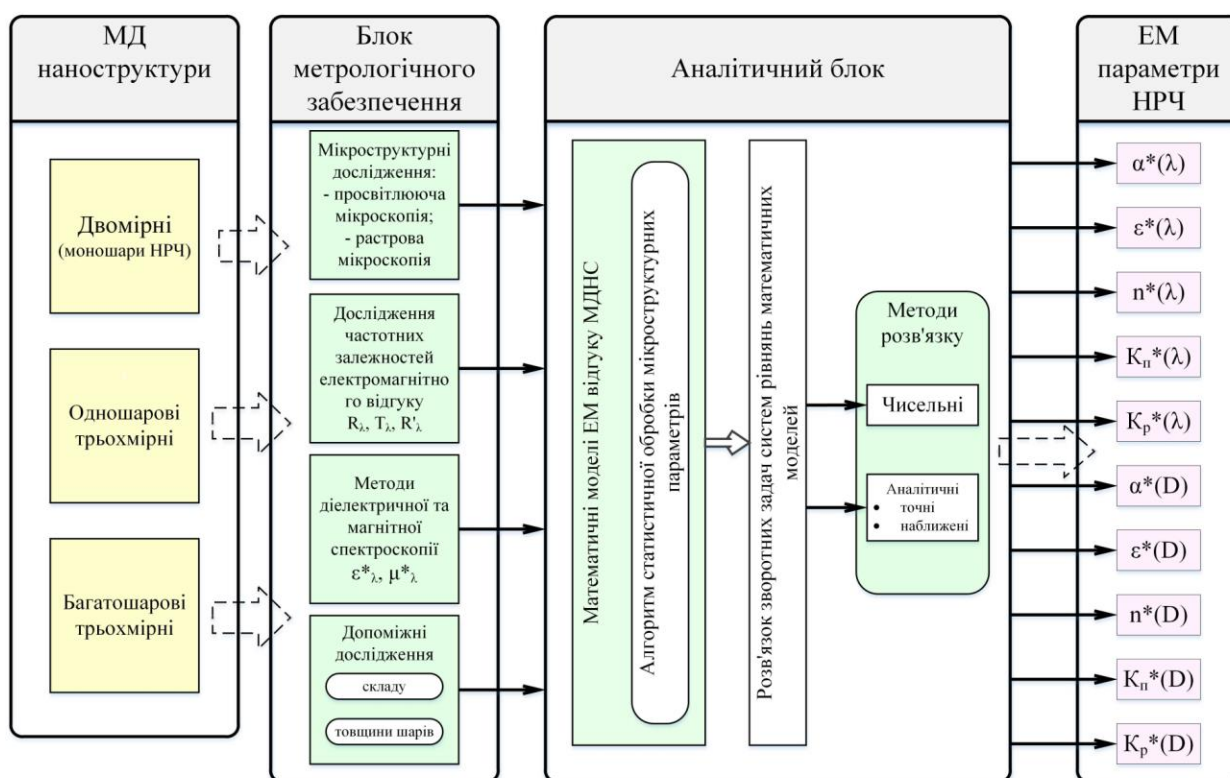


Рис.2.5. Блок-схема методології експериментально-аналітичного аналізу електромагнітних характеристик компонентів в наноструктурних системах

Блок метрологічного забезпечення заснований на використанні стандартних експериментальних методів дослідження мікроструктури та електромагнітного відгуку металодіелектричних наноструктурних систем, основні з яких вказані на блок-схемі. Аналітичний блок ґрунтується на рішенні зворотніх задач систем рівнянь, закладених у математичні моделі, які описують електромагнітний відгук металодіелектричної наноструктурної системи з відповідною структурою.

Слід зазначити, що представлена методологія надає можливість тестувати технологічне устаткування та удосконалювати технологію формування наноструктурних систем. Знання особливостей електромагнітних властивостей реальних наноструктурних систем та їх залежність від морфології елементів системи та специфіки технологічних режимів процесу їх формування, забезпечує можливість створення наноструктурних систем функціональних пристроїв із прогнозованими електромагнітними характеристиками.

Тому очевидною задачею є необхідність розвитку методів на основі яких при проектуванні та корекції попередніх результатів на етапі технологічної розробки наноструктурних систем можна одержати достовірну експериментальну інформацію про дисперсійні і розмірні залежності електромагнітних параметрів реальних нанорозмірних шарів і компонент в тому числі, які являються елементами багат шарових структур.

## **2.5. Експериментально-аналітичні методи визначення електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок**

В даній частині роботи описані запропоновані експериментально-аналітичні методи визначення експериментальних значень електромагнітних параметрів нанорозмірних шарів та частинок з врахуванням статистики їх розподілу за розмірами для різних за структурою металодіелектричних систем відповідно до наведеної класифікації в розділ 2.1.1.

Необхідність розробки та використання різних методів визначається також особливостями проведення експериментально-аналітичних досліджень на наноструктурних системах. А саме:

- різні за структурними параметрами системи не можуть бути описані одним аналітичним апаратом (моделлю);
- для проведення експерименту в широкому діапазоні спектру необхідно залучати різні зразки наноструктурних систем, тому що для спектрофотометричних досліджень характерна висока чутливість до таких структурних параметрів, як товщина зразка, концентрація нанорозмірних частинок та інші.

### **2.5.1. Метод визначення питомої комплексної електричної поляризованості нанорозмірних частинок двовірних металодіелектричних наноструктурних систем**

Експериментально-аналітичний метод визначення питомої комплексної електричної поляризованості включень в металодіелектричних наноструктурних системах з неоднорідною структурою оснований на електронно-мікроскопічних дослідженнях і спектрофотометричних вимірах на двовірних металодіелектричних нанодисперсних системах та модифікованої моделі електромагнітного відгуку двовірної металодіелектричної наноструктурної системи з урахуванням статистичного аналізу їх мікроструктурних параметрів (див. розділ 2.2.1). Блок-схема методу наведена на рис. 2.6.

В якості вхідних даних для визначення експериментальних даних питомої комплексної електричної поляризованості наночастинок в металодіелектричних системах з неоднорідною структурою використовуються результати спектрофотометричних вимірів спектральних залежностей  $T$ ,  $R$  і  $R'$  та електронно-мікроскопічних досліджень параметрів мікроструктури двовірних металодіелектричних нанодисперсних систем. Зокрема, параметри мікроструктури визначаються на основі аналізу

статистики їх розподілу з застосуванням критерію узгодження Пірсона за допомогою обчислювального алгоритму.

Слід відмітити, що визначення  $T$ ,  $R$  і  $R'$  за відомими значеннями електромагнітних параметрів (пряма задача) систем рівнянь (1.13), (1.14), (2.3) не представляє принципових труднощів і є однозначним. Проте, як було відзначено в розділі 1, зворотна задача, визначення питомої електричної поляризованості наночастинки за відомими значеннями  $T$ ,  $R$ ,  $R'$ , для випадку  $\frac{R_0}{\lambda} < 0.01$  є математично некоректною.

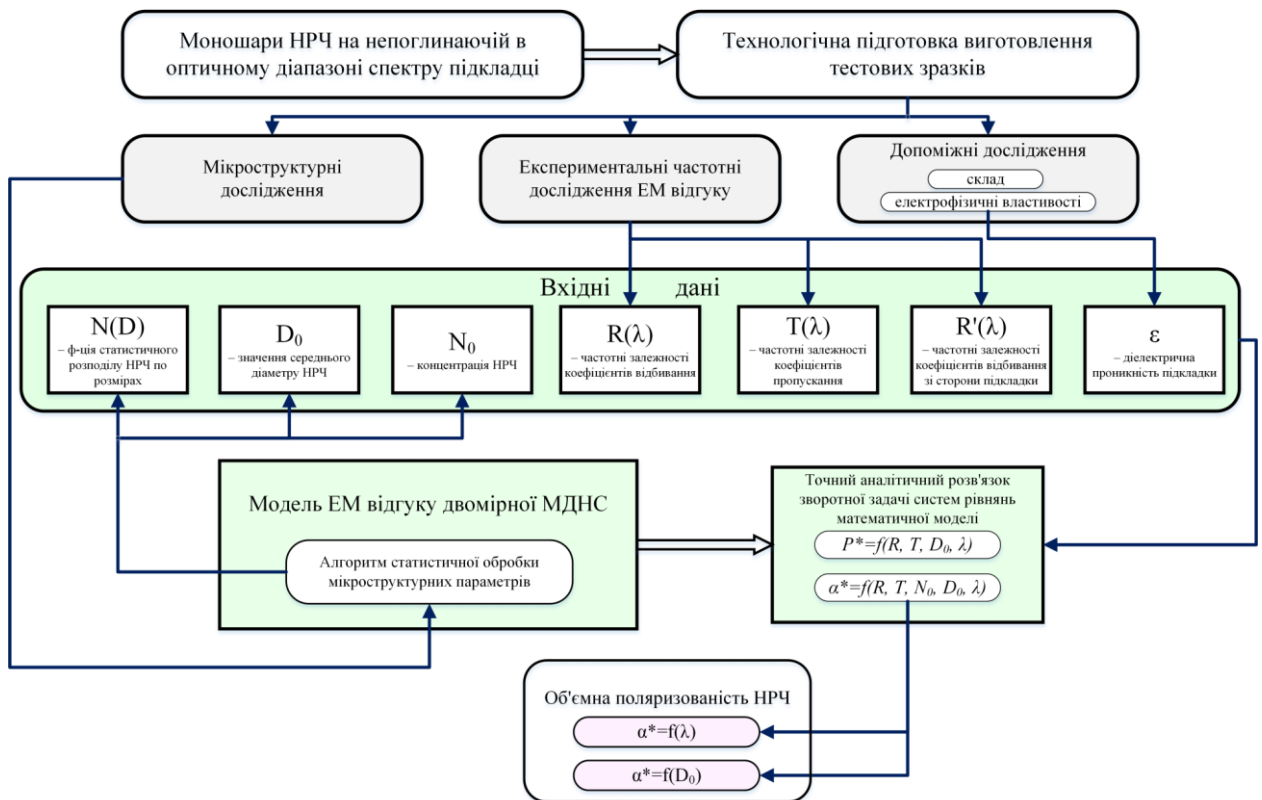


Рис. 2.6. Блок-схема методу визначення питомої комплексної електричної поляризованості нанорозмірних частинок на основі експериментальних досліджень двовірних металодіелектричних наноструктурних систем

У [1.101] нами було проведено аналіз спектрофотометричних систем рівнянь теорії Розенберга [1.14], яка була розвинута для опису оптичних властивостей моношару однорідних за розміром частинок металу та



одержано аналітичний розв'язок їх зворотних задач. З використанням аналітичний розв'язку зворотних задач спектрофотометричних систем рівнянь теорії Розенберга розроблено обчислювальний алгоритм визначення питомої комплексної електричної поляризованості нанорозмірних частинок в системах зі статистично неоднорідною структурою [2.18]. Блок-схема алгоритму розв'язку зворотних задач систем рівнянь моделі електромагнітного відгуку двовірної металодіелектричної системи з статистично неоднорідним розподілом ізолюваних між собою нанорозмірних металевих частинок представлена на рис. 2.7. Необхідно зазначити, що оскільки  $\alpha$  у разі металеві частинки є комплексною величиною  $\alpha = \alpha_1 - i\alpha_2$ , то для її визначення достатньо використати будь яких два з трьох параметрів  $T, R, R'$ .

Вибір з двох математичних коренів рішення системи рівнянь (1.13), (1.14, (2.3), що відповідає фізичному змісту здійснюється на підставі загальноприйнятого принципу (умови аномальної дисперсії ефективної діелектричної проникності поблизу смуги дипольного резонансу в окремій частинці) [1.18, 5.9]. Відповідно до [1.16]  $\varepsilon_{1ef} > 0, \varepsilon_{2ef} > 0$  в області  $\lambda > \lambda_R$  і  $\varepsilon_{1ef} < 0, \varepsilon_{2ef} > 0$  для  $\lambda < \lambda_R$ ,  $\lambda_R$  – резонансна довжина хвилі. Для знаходження умови аномальної дисперсії  $P_1, P_2$  поблизу  $\lambda_R$  доцільно скористатися встановленим в [1.14] співвідношенням між  $\varepsilon_{ef}$  і  $P$ .

$$\varepsilon_{ef} - 1 = i \frac{\lambda}{2\pi R_0} P$$

З особливостей дисперсії  $\varepsilon_{ef}$  поблизу  $\lambda_R$  витікає, що в області  $\lambda \leq \lambda_R$  фізичний сенс має математичний корінь зі значеннями  $P_1 < 0, P_2 > 0$ , а в діапазоні  $\lambda > \lambda_R$  корінь  $P_1 < 0, P_2 < 0$  ( $\lambda_R$  – точка зшивання математичних рішень). Необхідно відмітити, що в системі спектрофотометричних рівнянь Розенберга поняття  $\varepsilon_{ef}$  для двовірних систем не вводиться. В той же час, зіставляючи результати досліджень [1.14, 1.93, 1.94] оптичних властивостей трьох- і двовірних систем, можна зробити висновок, що отримані умови

аномальної дисперсії  $P_1$  і  $P_2$  поблизу  $\lambda_R$ , зберігаються і у разі двовимірних систем.

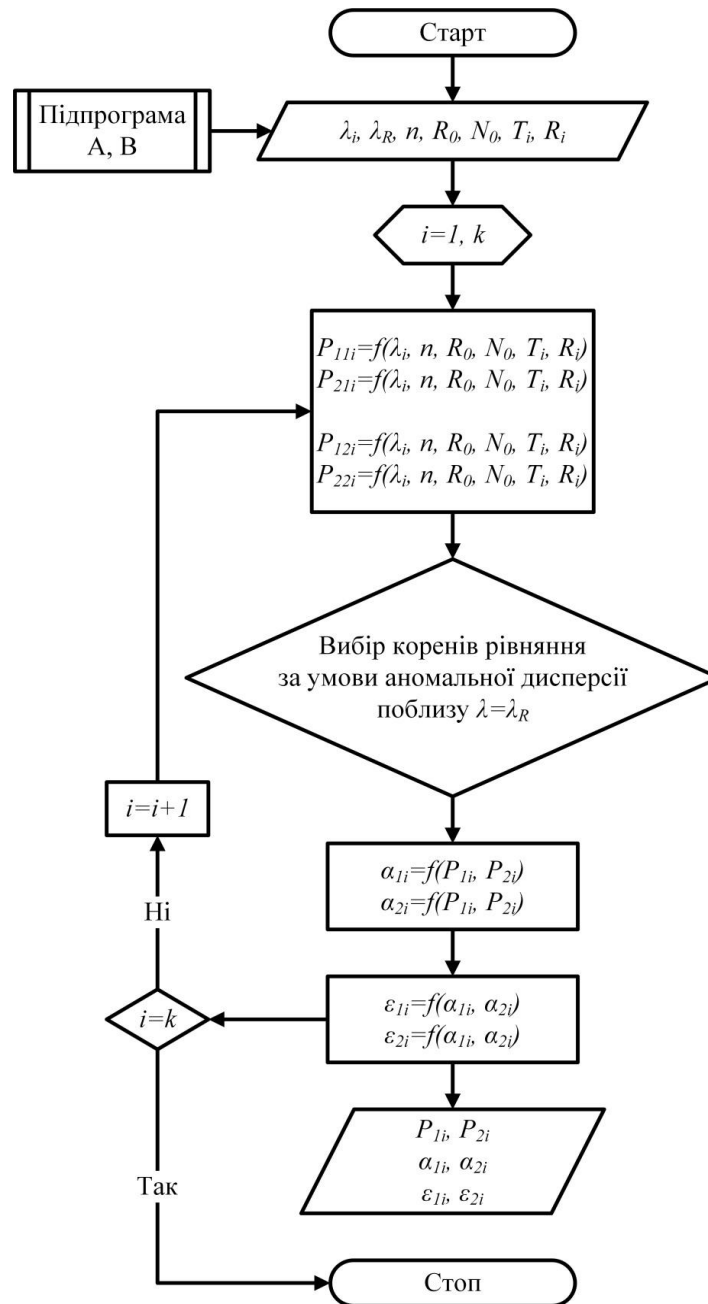


Рис.2.7. Блок-схема алгоритму розв'язку зворотних задач систем рівнянь моделі електромагнітного відгуку двовірної металодіелектричної системи з статистично неоднорідним розподілом ізолюваних між собою нанорозмірних металевих частинок

Резонансна довжина хвилі визначається з умов [1.18]:

$$\varepsilon_1(\lambda_R) = -2\varepsilon_a, \quad \varepsilon_2(\lambda_R) = 0, \quad (2.14)$$

де  $\varepsilon_a$  – діелектрична проникність навколишнього середовища. Як правило [1.18], при оцінці  $\lambda_R$  за виразами (2.5) використовується апроксимація  $\varepsilon = \varepsilon_m$ . Значення  $\varepsilon_m$  може бути визначено за значеннями показників заломлення  $n$  і поглинання  $k$  матеріалу в макроскопічних об'ємах за допомогою виразів (2.7), (2.8).

Відзначимо, що внаслідок високої прозорості та низьких значень відбивання моношарів нанорозмірних частинок металу в металодіелектричній системі в інфрачервоному діапазоні спектру та спектральних особливостей вибору матеріалу підкладки (непоглинаюча, прозора в досліджуваному діапазоні спектру) застосування запропонованого методу визначення експериментальних значень питомої комплексної електричної поляризованості нанорозмірних частинок металу обмежено інтервалом спектру  $\lambda=0,2-1,1$  мкм.

### **2.5.2. Метод визначення комплексної діелектричної та магнітної проникності нанорозмірних компонент трьохмірних металодіелектричних систем на основі експериментальних досліджень діелектричної та магнітної спектроскопії**

Метод визначення комплексної діелектричної та комплексної магнітної проникності нанорозмірних компонент трьохмірних металодіелектричних систем засновано на наближенні ефективного середовища та експериментальних вимірювань спектрів ефективної комплексної діелектричної проникності і ефективної комплексної магнітної проникності та електронно-мікроскопічних дослідженнях. Блок-схема методу представлена на рис. 2.8.

В наближенні ефективного середовища для опису електромагнітних властивостей нанодисперсного середовища воно моделюється ізотропною однорідною плоскопаралельною пластинкою з ефективними електромагнітними параметрами (комплексна діелектрична –  $\varepsilon_{ef}$  та комплексна магнітна проникність –  $\mu_{ef}$ ). В розділі 1 відзначено, що в

наближенні ефективного середовища структура нанодисперсної композитної системи характеризується тільки відносною долею об'ємного заповнення і не враховується залежність властивостей компонент від їх розміру. Для встановлення цих залежностей введемо в модель ефективного середовища співвідношення (2.5), яке включає структурні параметри компонент нанокompозитної системи, зокрема розмір та концентрацію нанодисперсної компоненти. Структурні параметри нанодисперсної системи оцінювали на основі електронно-мікроскопічних досліджень з урахуванням статистичного аналізу розподілу частинок за розмірами (на основі критерію узгодження Пірсона). Для реалізації методу проведено аналіз зворотних задач моделей ефективного середовища та одержано їх аналітичні розв'язки. Зокрема алгоритм рішення зворотної задачі теорії Бруггемана можна представити в вигляді:

$$\varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = \frac{ac + cd}{c^2 + d^2} - i \frac{ad - bc}{c^2 + d^2}, \quad (2.15)$$

де

$$\begin{aligned} a &= 2(\bar{\varepsilon}_1^2 - \bar{\varepsilon}_2^2) - \bar{\varepsilon}_1 \varepsilon_2 (3f - 2), \\ b &= -4\bar{\varepsilon}_1 \bar{\varepsilon}_2 - \bar{\varepsilon}_2 \varepsilon_2 (3f - 2), \\ c &= \varepsilon_2 - \bar{\varepsilon}_1 (1 - 3f), \\ d &= \bar{\varepsilon}_2 (1 - 3f). \end{aligned}$$

Експериментальні спектри ефективної комплексної діелектричної проникності та ефективної комплексної магнітної проникності наноструктурних композитних систем вимірюються методом діелектричної та магнітної спектроскопії. Приклад модельної схеми композитних структур з нанорозмірними включеннями наведений на рис. 2.2 б. Вимоги та обмеження, які висуваються до досліджуваних зразків обумовлені фізичними та інструментальними вимогами протоколів вимірювань в певних частотних діапазонах методами діелектричної та магнітної спектроскопії (приклади вимог до зразків наведені в розділі 3).

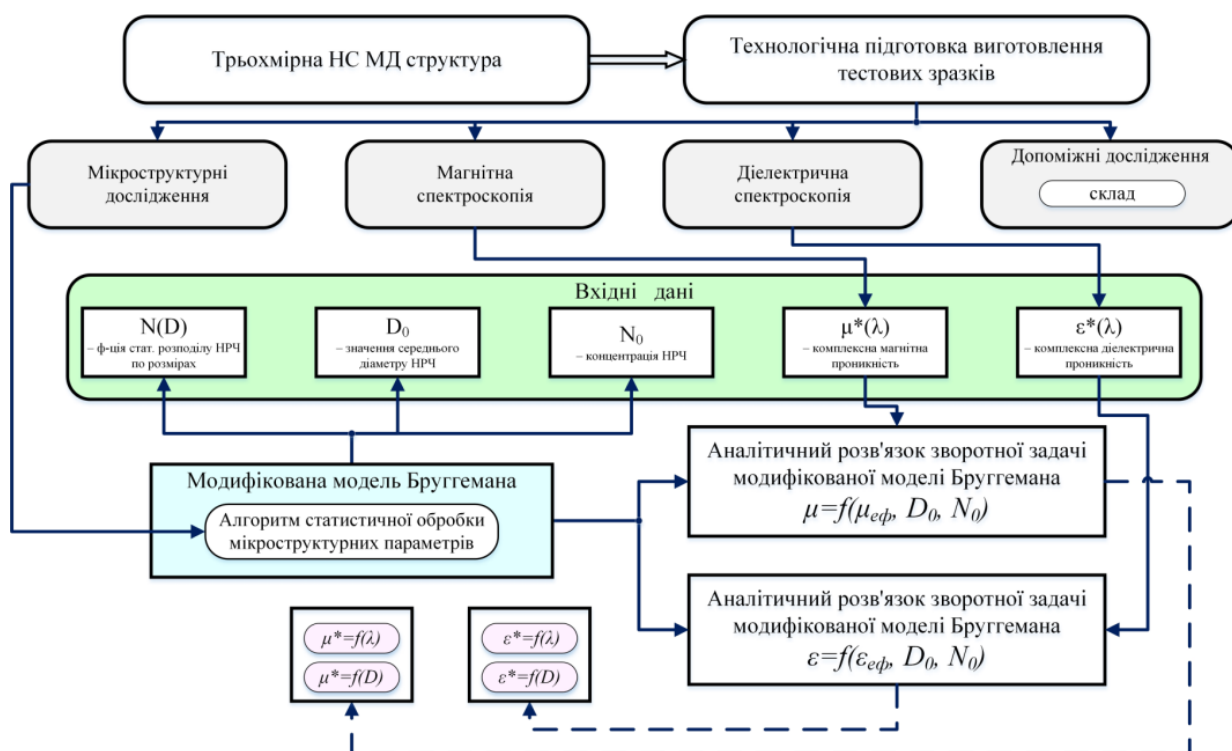


Рис. 2.8. Блок-схема методу комплексної діелектричної та магнітної проникності нанорозмірних компонент трьохмірних композитних систем на основі експериментальних досліджень діелектричної та магнітної спектроскопії

Необхідно зазначити, що метод забезпечує можливість визначення експериментальних значень електромагнітних характеристик нанорозмірних металевих частинок в широкому частотному діапазоні, який визначається можливостями експериментальної діелектричної та магнітної спектроскопії.

### 2.5.3. Метод визначення комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок на основі спектрофотометричних досліджень одношарових трьохмірних металодіелектричних наноструктурних систем

Експериментально-аналітичний метод визначення комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок ґрунтується на підставі спектрофотометричних вимірів та електронно-мікроскопічних досліджень на одношарових структурах тримірних металодіелектричних наноструктурних

систем і застосуванні модифікованої теорії Бруггемана. Блок-схема методу представлена на рис. 2.9. Теорія Бруггемана (співвідношення 2.4) встановлює взаємозв'язки лише між ефективною комплексною діелектричною проникністю системи та комплексною діелектричною проникністю її компонент і структурними параметрами. Тому істотною особливістю цього методу є те, що окрім рішення зворотної задачі теорії Бруггемана необхідно вирішувати ще зворотню задачу феноменологічної теорії оптичних властивостей тонких плівок. Остання базується на класичних формулах Френеля для амплітудних коефіцієнтів пропускання і відбивання електромагнітного випромінювання поверхнею. Представлено дві схеми реалізації експериментально-аналітичного дослідження – на основі використання точної і наближеної системи рівнянь спектрофотометричної феноменологічної теорії. Для випадку нормального падіння електромагнітного випромінювання системи спектрофотометрій рівнянь (2.6) та (2.7) дозволяють зв'язати відомі з експерименту енергетичні коефіцієнти пропускання  $T$  і відбивання  $R$  поглинаючої плівки з її ефективною комплексною діелектричною проникністю. Як було відзначено в розділі 1.3, рішення оберненої задачі феноменологічної теорії в силу трансцендентності систем рівнянь (2.6) представляє значні труднощі. Проте для досить тонких плівок ( $d_{эф} \ll \lambda$ ) в області прозорості матриці (підкладки) співвідношення феноменологічної теорії істотно спрощуються [2.19].

В силу цього, зворотна задача феноменологічної теорії, під якою розуміють визначення  $\varepsilon_{ef} = \varepsilon_{1ef} - i\varepsilon_{2ef}$  по виміряним  $T$ ,  $R$ ,  $d_{ef}$  має наступне аналітичне рішення:

$$\varepsilon_{1ef} = 1 - 2m \left[ \frac{R}{T} - \frac{1}{4} \left( \left( (1 + 2m^2)^2 + 4m^2 \frac{1-T-R}{T} \right)^{1/2} - (1 + 2m^2) \right)^2 \right]^{1/2},$$

$$\varepsilon_{2ef} = m \left[ \left( (1 + 2m^2)^2 + 4m^2 \frac{1-T-R}{T} \right)^{1/2} - (1 + 2m^2) \right], \quad (2.16)$$

де 
$$m = \frac{\lambda}{2\pi d_{ef}}.$$

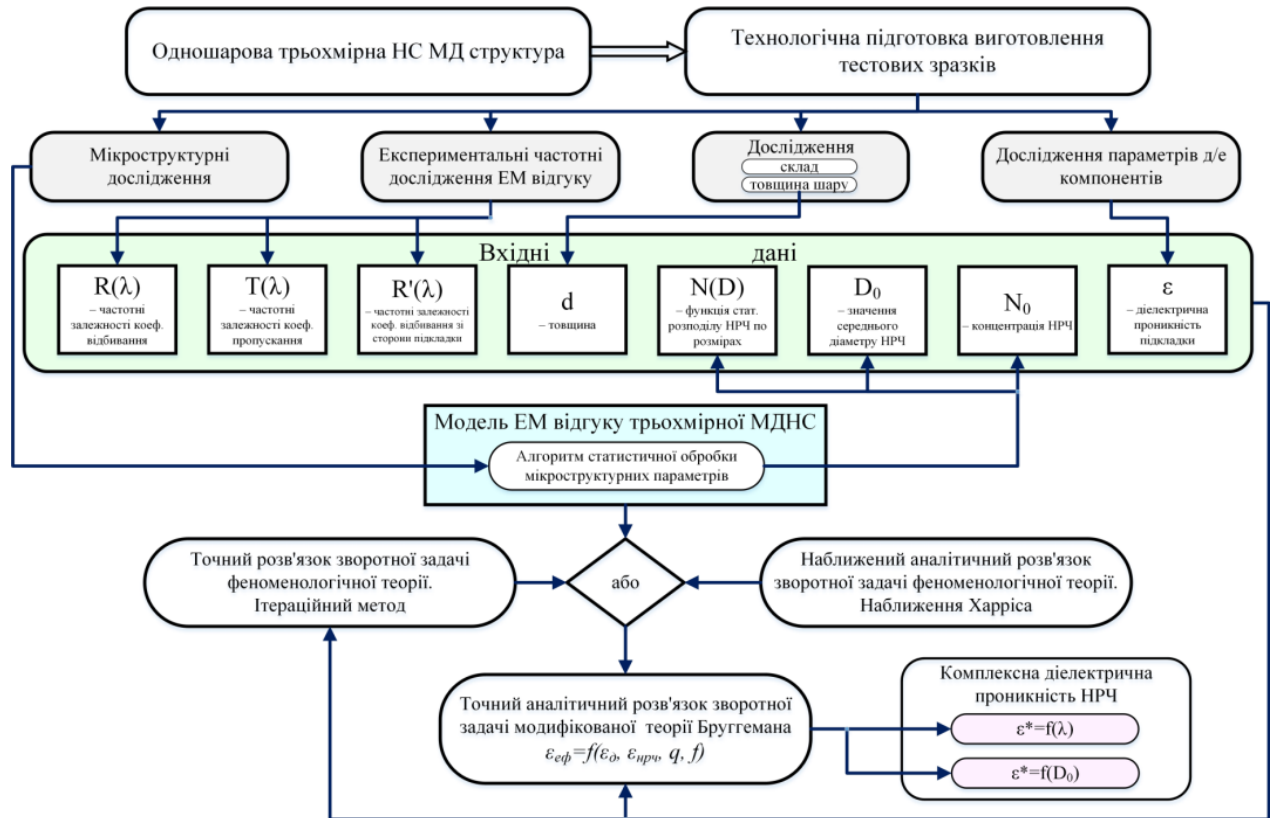


Рис. 2.9. Блок-схема метод визначення комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок на основі експериментальних досліджень одношарових структур тримірних металодіелектричних наноструктурних систем

Точна спектроскопічна система рівнянь феноменологічної теорії в випадку нанорозмірних плівок є математично некоректною. Це виражається в крайній нестійкості (чутливості) результатів її рішення до невеликих (але неминучих) похибок вимірів  $T$  і  $R$  і, як наслідок, в неможливості рішення даної системи рівнянь звичайними чисельними методами. В якості регуляризаційного обчислювального методу її розв'язку використано метод безперервного диференціального спуску, який запропоновано та апробовано для нанодисперсних систем у роботах [1.157, 1.158, 2.9]. Суть цього методу полягає в заміні початкової математичної некоректної системи рівнянь (2.7)

еквівалентною їй системою диференціальних рівнянь безперервного спуску [1.75]:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{f_1 \frac{\partial f_1}{\partial n} + f_2 \frac{\partial f_2}{\partial n}}{\left( f_1 \frac{\partial f_1}{\partial n} + f_2 \frac{\partial f_2}{\partial n} \right)^2 + \left( f_1 \frac{\partial f_1}{\partial k} + f_2 \frac{\partial f_2}{\partial k} \right)^2},$$

$$\frac{dk}{dt} = -\left( f_1^2 + f_2^2 \right) \frac{f_1 \frac{\partial f_1}{\partial k} + f_2 \frac{\partial f_2}{\partial k}}{\left( f_1 \frac{\partial f_1}{\partial n} + f_2 \frac{\partial f_2}{\partial n} \right)^2 + \left( f_1 \frac{\partial f_1}{\partial k} + f_2 \frac{\partial f_2}{\partial k} \right)^2}, \quad (2.17)$$

$$f_i = Y_{ip} - Y_{ie}, \quad (i = 1, 2, 3)$$

де  $Y_{1e}, Y_{2e}, Y_{3e}$  – експериментально виміряні значення з варіацій  $T, R, R'$ ;  $Y_{1p}, Y_{2p}, Y_{3p}$  – розраховані значення з варіацій  $T, R, R'$ , по співвідношенням (2.7.a) та (2.7),  $n$  і  $k$  – ефективні показники заломлення і поглинання досліджуваного нанодисперсного шару;  $dn/dt$  і  $dk/dt$  – траєкторії безперервного диференціального спуску до мінімумів функцій  $|f_i|^2$ ;  $t$  – крок ітерації.

Система рівнянь (2.8) вирішується чисельним методом Рунге-Кутта [2.21].

#### **2.5.4. Метод визначення комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок на основі експериментальних досліджень багатошарових трьохмірних металодіелектричних наноструктурних систем**

Слід зазначити, що в реальних нанорозмірних шаруватих МДНС системах мікроструктура залежить від багатьох факторів, а саме – матеріалу компонентів, методів і режимів формування шарів, від їх товщини і мікроструктури підкладки. Крім того, в процесі виготовлення шаруватих систем між різними шарами в ній в результаті дифузійних процесів і дії атмосферних факторів можуть утворюватися бар'єрні або поверхневі шари,



що змінюють їх характеристики. Знання реальних експериментальних електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок та шарів в шаруватих системах дозволяє адекватно проводити прогнозування їх електромагнітних властивостей.

Для того щоб врахувати всі особливості формування тонких металевих шарів в складі шаруватих металодіелектричних систем, що впливають на їх оптичні та електрофізичні параметри, нами був розроблений метод визначення ефективних показників заломлення  $n$ , поглинання  $k$  та товщини  $d$  поглинаючої плівки в складі багатшарової тонкоплівкової системи (наприклад, типу діелектрик/метал/діелектрик) та окремих нанорозмірних компонент в ній по вимірним спектрах пропускання  $T$  і відбивання  $R$  (з боку покриття),  $R'$  (з боку підкладки) шаруватої системи. Він заснований на вирішенні зворотних задач моделі ефективного середовища та матричних рівнянь для шаруватої системи. Блок-схема методу представлена на рис. 2.10.

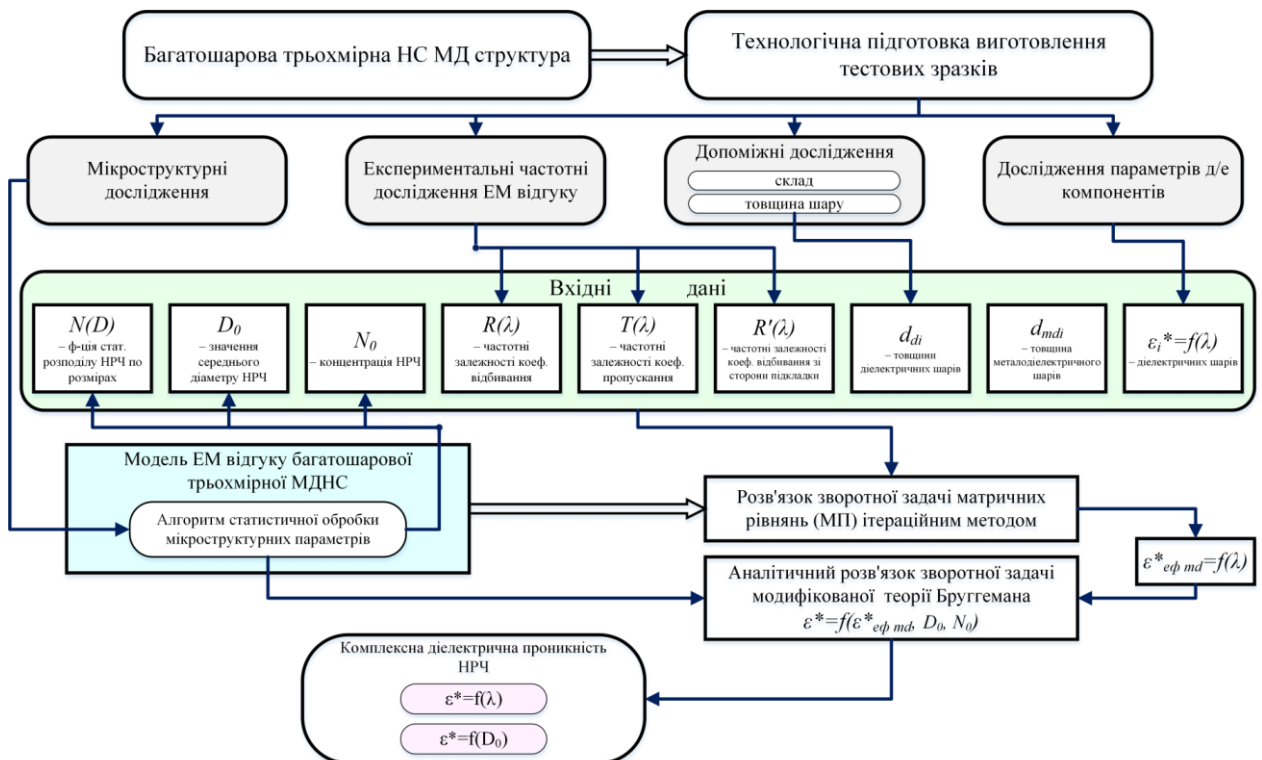


Рис. 2.10. Блок-схема методу визначення комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок на основі експериментальних досліджень шаруватих тримірних металодіелектричних наноструктурних систем

Для реалізації методу розроблений алгоритм на основі зворотної задачі теорії Бруггемана (співвідношення 2.6) та рівнянь матриць переносу. Багат шарову тонкоплівкову систему зручно описувати за допомогою співвідношень матричної оптики шаруватих середовищ [2.22]. Розрахунок спектрів пропускання ( $T$ ) і відбивання ( $R, R'$ ) таких систем за відомими оптичними постійними складових шарів та їх товщини на основі матричних співвідношень може розглядатися як пряма спектрофотометрична задача матричної оптики шаруватих середовищ. Це пов'язано з тим, що спектрофотометричні матричні співвідношення записані так, що виражають  $T$  і  $R, R'$  всієї системи через  $n, k$  та  $d$  кожного шару. Рішення прямої задачі може бути реалізовано за допомогою різних матричних схем, найбільш зручною з яких є схема послідовного нарощування шарів [1.14]. В загальному випадку зворотна спектрофотометрична задача матричної оптики – знаходження  $n$  та  $k$  всіх шарів, що входять в шарувату систему по відомим для неї  $T$  і  $R$ , математично нерозв'язна. Вибіркова зворотна задача визначення  $n$  та  $k$  одного поглинаючого шару в складі багат шарової системи по виміряним для неї значенням коефіцієнтів пропускання і відбивання, в принципі, допускає чисельне рішення за умови, що відомі товщина цього шару, а також оптичні параметри та товщини інших шарів. Разом з тим, очевидно, що для вирішення вибіркової зворотної задачі також зручно використовувати матричну схему послідовного нарощування шарів. Дійсно, в ній повна матриця шаруватої системи виражається через добуток матриць кожного шару, а матриця окремого шару залежить лише від характеристик ( $n, k, d$ ) самого шару. Це суттєво полегшує вирішення даної вибіркової зворотної задачі за допомогою тих чи інших обчислювальних ітераційних методів. Встановлено, що зворотна задача матричних рівнянь як і в випадку феноменологічної теорії для нанорозмірних плівок є математично некоректною. По аналогії з методом на основі феноменологічної теорії оптичних властивостей (див. розділ 2.4.3) для розв'язку зворотної задачі

матричних рівнянь в якості методу регуляризації її рішення застосовується метод безперервного диференційного спуску.

В рамках даної зворотної задачі перехід від напівнеобмеженої підкладки до підкладки кінцевої товщини може бути проведений з використанням отриманих в [2.19] співвідношень для коефіцієнтів пропускання і відбивання, що враховують багаторазові відбивання в підкладці.

У цьому випадку розрахункові значення  $Y_{1p}$ ,  $Y_{2p}$ ,  $Y_{3p}$  у функціях (2.8)  $f_1$  і  $f_2$  замінюються на  $\tilde{F}_T$  і  $\tilde{F}_R$ :

$$\tilde{F}_T = \frac{TT_0}{1-RR_0}, \quad \tilde{F}_R = R + \frac{T^2T_0}{1-RR_0} \quad (2.18)$$

де  $T$  і  $R$  обчислюються за формулами (2.3), і коефіцієнти пропускання і відбиття на границі розділу "вільна" підкладка-повітря,  $R'$  – коефіцієнт відбивання на межі плівка-підкладка. В свою чергу  $T_0$  і  $R_0$  описуються співвідношеннями [8]:

$$R = \left| \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right|^2, \quad T_0 = n_2 \left| \frac{2}{n_2 + n_1} \right|^2 \quad (2.19)$$

При цьому з (2.2) слідує:  $R' = \left| \frac{M_{12}}{M_{11}} \right|$

Відзначимо, що представлення  $T$ ,  $R$ ,  $R'$  через відповідні елементи повної матриці (2.1) зручно для проведення розрахунків.

## **2.6. Достовірність та точність результатів визначення електромагнітних параметрів нанодисперсних шарів та їх нанорозмірних компонент експериментально-аналітичними методами**

Для перевірки достовірності та точності результатів визначення електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок та нанодисперсних шарів та їх основі за допомогою запропонованих експериментально-

аналітичних методів були виконані обчислювальні експерименти [1.220, 2.22-2.24]:

- чисельний експеримент, що моделює появу випадкової помилки вимірювань при визначенні  $\alpha$ ;
- оцінка впливу реальної мікроструктури в статистично неоднорідній нанодисперсній системі на результат визначення електричної поляризованості нанорозмірних частинок;
- достовірність результатів визначення електромагнітного відгуку металодіелектричних наноструктурних систем.

Оцінимо точність визначення динамічної поляризованості нанорозмірних частинок на основі аналітичного розв'язання оберненої задачі теорії Розенберга (представленому в розділі 2.4.1) і порівняємо її з точністю обчислень за алгоритмом розв'язання оберненої задачі теорії Розенберга заснованому на використанні ітераційного методу безперервного диференціального спуску. Для визначення точності обчислень  $\alpha$ , проведено моделювання появи випадкової помилки вимірювань. В якості моделі використано систему з параметрами  $R_0 = 2,0$  нм,  $N_0 = 5 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>,  $n_0 = 1.52$  і  $\alpha^I$ , розрахованими за допомогою ітераційного методу безперервного диференціального спуску. "Точні" значення енергетичних оптичних коефіцієнтів  $T_T$ ,  $R_T$ ,  $R_T$  отримані при вирішенні прямої задачі для такої системи. При вирішенні оберненої задачі, використовувалися як "точні" значення  $T_T$ ,  $R_T$ ,  $R_T$  так і збурені ("експериментальні") значення  $T_{екс}$ ,  $R_{екс}$ ,  $R_{екс}$ , отримані з точних шляхом моделювання в них появи випадкової помилки з нормальним законом розподілу реально досяжної точності вимірювань  $T$  (1%) і  $R$ ,  $R'$  (2%).

Рішення прямої та зворотної (за алгоритмом рис. 2.4) задачі для цієї модельної плівки на прикладі використання математичного кореня  $P_1 < 0$ ;  $P_2 < 0$  і відповідного йому кореня  $\alpha = \alpha_1 - i\alpha_2$  (має фізичний сенс для острівцевих плівок срібла в розглянутому діапазоні довжин хвиль)

ілюструється в таблиці 2.1. З таблиці 2.1 випливає, що вихідні значення  $\alpha_1^{IT}$  і  $\alpha_2^{IT}$ , і обчислені по  $T_T$ ,  $R_T$ ,  $R_T$  та виразів (2.1) і практично (в межах неминучої точності заокруглень чисел при проміжних розрахункових операціях  $\sim 1\%$ ) збігаються. Для урахування похибки вимірювань  $T$ ,  $R$  їх точні значення ( $T_T$ ,  $R_T$ ,  $R_T$ ) коректували на можливу похибку вимірювань 1% для  $T$  і 2% для  $R$ . "збурені" значення  $\alpha_1^{зб}$ ,  $\alpha_2^{зб}$  відрізнялися від вихідних  $\alpha_1^{IT}$  і  $\alpha_2^{IT}$  на 3%.

Порівняння значень питомої динамічної поляризованості ультрадисперсної частки (для розглянутої модельної системи) отримане на основі аналітичного розв'язку оберненої спектрофотометричної задачі теорії Розенберга і з результатами розв'язання оберненої задачі теорії Розенберга ітераційним методом безперервного диференціального спуску, показало, що кількісні розбіжності між значеннями, складають до 10%.

Таблиця 2.1

Результати чисельного експерименту, що моделює поява появи випадкової помилки вимірювань при визначенні  $\alpha$

$\lambda$ , мкм	Вихідні дані $\alpha$ ]		Розв'язок прямої задачі з значеннями $\alpha^{IT}$		Збурені значення (з урахуванням випадкової похибки)		Розв'язок зворотної задачі з значеннями $T_T$ , $R_T$		Розв'язок зворотної задачі з "збуреними" значеннями $T_B$ , $R_B$		Розв'язок зворотної задачі з значеннями $T_{експ}$ , $R_{експ}$	
	$\alpha_1^{вих}$	$\alpha_2^{вих}$	$T_T$	$R_T$	$T_{зб}$	$R_{зб}$	$\alpha_1^T$	$\alpha_2^T$	$\alpha_1^{зб}$	$\alpha_2^{зб}$	$\alpha_1^{АН}$	$\alpha_2^{АН}$
0.4	54.43	44.58	0.749	0.094	0.756	0.096	54.43	44.58	56.06	45.92	58.85	48.59
0.6	73.90	54.59	0.745	0.090	0.752	0.092	73.89	54.64	75.37	55.73	67.84	50.38
0.8	77.20	56.70	0.781	0.082	0.789	0.084	77.20	56.73	78.74	58.86	82.44	61.16
1.0	80.80	60.65	0.807	0.074	0.815	0.075	80.79	60.93	82.40	62.6	87.67	65.02

Таким чином, запропонований метод спектрофотометрії на основі аналітичного розв'язання оберненої задачі теорії Розенберга дозволив

забезпечити точність визначення експериментальних значень  $\alpha$  нанорозмірних металевих частинок, що визначається похибками експериментальних вимірювань.

Для дослідження впливу реальної мікроструктури в статистично неоднорідній нанодисперсній системі на точність результату визначення електричної поляризованості нанорозмірних частинок проведено обчислювальний експеримент, який враховував різні гіпотези виду функцій розподілу частинок за розмірами, що спостерігаються в реальних статистично неоднорідних металодіелектричних системах.

На рис. 2.11, рис. 2.13 наведені приклади оцінки спектральних та розмірних залежностей  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  нанорозмірних частинок досліджуваних металів (зокрема, нікелю та міді) визначених при різних гіпотезах виду функцій розподілу частинок за розмірами в металодіелектричних системах і показаний можливий інтервал розкиду значень  $\alpha$ , визначених при різних гіпотезах виду функцій розподілу частинок за розмірами.

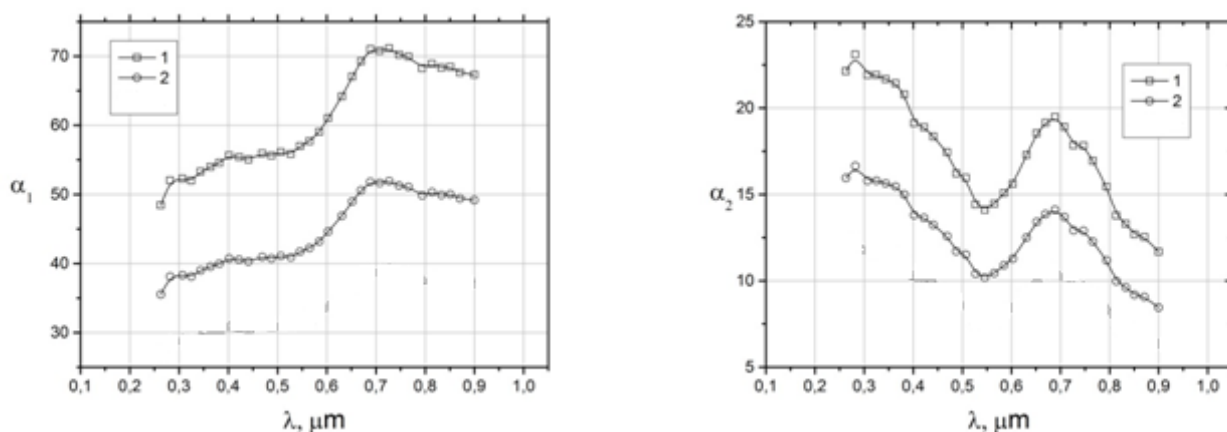


Рис. 2.11. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин питомої комплексної електричної поляризованості НРЧ міді при значеннях розміру  $D_0$  НРЧ  $D_0 = 5,6$  нм; з різним розподілом за розмірами

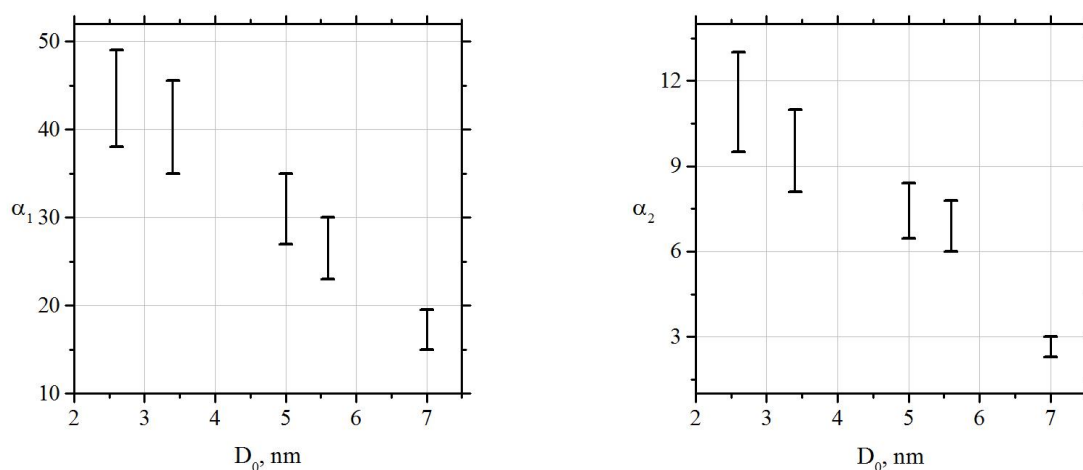


Рис. 2.12. Розкид значень дійсної (а) та уявної (б) частин питомої комплексної електричної поляризованості наночастинок нікелю на їх розмірних залежностях визначених при різних гіпотезах виду функцій розподілу частинок за розмірами на довжині хвилі  $\lambda = 0,4$  мкм

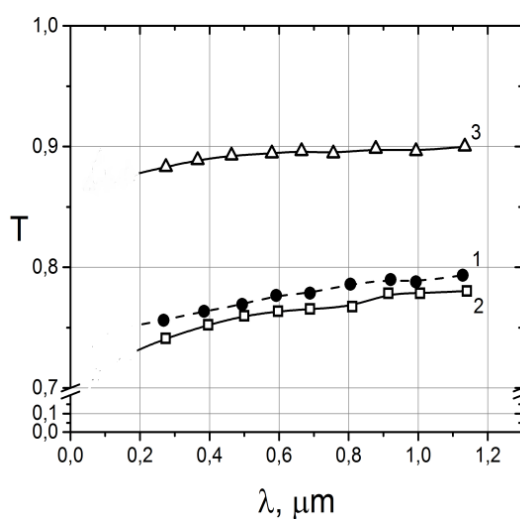


Рис. 2.13 Спектральна залежність коефіцієнта пропускання ( $T$ ) статистично неоднорідної системи  $\text{Cr-SiO}_2$ : 1 – експериментальна крива; 2 – розрахована за значеннями оптичних параметрів частинок хрому визначених за гіпотезою логарифмічно-нормального розподілу; 3 – за гіпотезою нормального розподілу

Порівняльний аналіз результатів модельних розрахунків з експериментальними даними показав, що застосування вдосконалених експериментально-аналітичних методів, які враховують статистику розподілу

нанорозмірних частинок за розмірами в нанодисперсній системі дозволило підвищити точність до 30% одержаних експериментальних значень електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок в статистично неоднорідній системі.

З метою з'ясування питання про залежність оптичних параметрів наноструктурних металодіелектричних покриттів від властивостей окремої частинки нами проведено порівняння вимірних спектрів пропускання керметні системи  $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$  з розрахованими  $T(\lambda)$  на підставі визначених експериментальних  $\alpha$  нанорозмірних частинок хрому і  $T(\lambda)$  розрахованими з використанням оптичних констант хрому в макроскопічних об'ємах. Розрахунок проводився для структури прозора підкладка плівка  $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$  з параметрами:  $q = 0.009$ ,  $d = 8$  мкм,  $R_0 = 2,5$  нм за аналогією з плівкою, отриманої в [1.145] височастотним розпиленням хрому в атмосфері аргон-повітря. Результати таких чисельних розрахунків представлені на рис. 2.14.

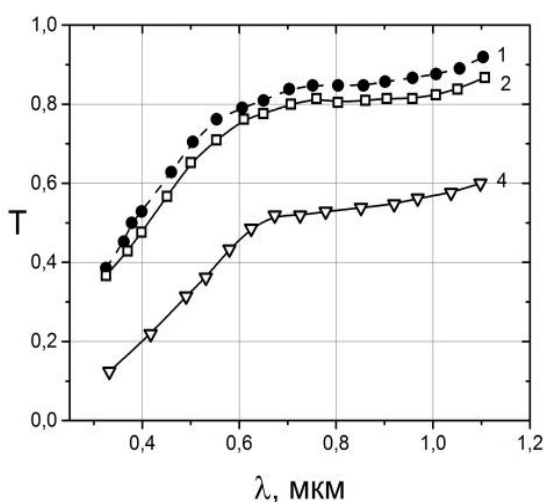


Рис. 2.14 Спектральні залежності коефіцієнта пропускання структури  $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$  на прозорій підкладці: 1 – експериментальна крива; 2 – розрахунок по електромагнітним параметрам нанорозмірних частинок хрому; 3 – результати розраховані по значенням оптичних параметрів хрому в макроскопічних об'ємах



Порівняння експериментальної спектральної залежності  $T$  з результатами чисельних розрахунків (крива 3, рис. 2.1) з використанням значень  $n$  і  $k$  хрому в макроскопічних обсягах показує, що між ними є значні розбіжності, які зберігаються в усьому інтервалі  $\lambda$ , в той же час спостерігається відповідність між експериментальною залежністю і розрахованою на підставі експериментальних значень  $\alpha$  ультрадисперсних частинок хрому з  $R_0 = 2,5$  нм. На підставі отриманого результату можна зробити висновок, що облік експериментальних розмірних залежностей оптичних характеристик нанорозмірних частинок, істотно підвищує точність визначення оптичних параметрів наноструктурних металодіелектричних систем.

Таким чином, результати виконаних досліджень підтверджують і обґрунтовують достовірність та надійність визначення за допомогою запропонованих експериментально-аналітичних методів значень електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок в реальних нанодисперсних системах зі статистично неоднорідною структурою.

## 2.7. Висновки по розділу 2

Удосконалено та досліджено теоретичні моделі електромагнітного відгуку двовірної (моношари НРЧ) та трьохвірної МДНС з статистично неоднорідною структурою шляхом урахування статистичного аналізу функції розподілу НРЧ в системі за розміром, що підвищило узгодження експериментальних результатів з розрахунком на основі даних моделей Побудовані моделі встановлюють зв'язок електромагнітних характеристик компонент та морфологічних параметрів мікроструктури системи з її відгуком на електромагнітне збурення.

Набув подальшого розвитку експериментально-аналітичного підходу для визначення експериментальних значень електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок в металодіелектричній нанодисперсній системі. Запропоновано і розроблено ряд експериментально-аналітичних методів

визначення експериментальних значень електромагнітних характеристик нанорозмірних частинок в системах зі статистично неоднорідною структурою по спектрофотометричних і електронно-мікроскопічних вимірах на трьохмірних одношарових та багат шарових системах на основі розв'язку зворотних задач теорій електромагнітних властивостей таких систем (феноменологічної, матриць переносу, модифікована Бруггемана, Мі). Запропоновані методи забезпечують можливість одержати достовірні експериментальні дані про електромагнітні властивості нанорозмірних компонент в складі різних МДНС систем. Розроблено аналітико обчислювальний апарат методів.

Удосконалено експериментально-аналітичний метод визначення експериментальних значень електромагнітних характеристик нанорозмірних частинок в системах зі статистично неоднорідною структурою по спектрофотометричних і електронно-мікроскопічних вимірах на двовимірних металодіелектричних нанодисперсних системах і застосуванні аналітичного розв'язку зворотної задачі системи спектрофотометричних рівнянь Розенберга з урахуванням аналізу функції розподілу частинок за розмірами.

Обґрунтована достовірності та точності результатів визначення електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок та нанодисперсних шарів та їх основі за допомогою запропонованих експериментально-аналітичних методів. Показана прерогатива використання у високочастотній області спектру спектроаналітичних методів, що базуються на теорії Розенберга і вимірах на острівкових металевих плівках, в порівнянні з іншими. Показано, що застосування розробленого методу в системах зі статистично неоднорідною структурою дозволяє досягти підвищення точності до 30 відсотків визначення експериментальних значень електромагнітних характеристик в порівнянні з відомими.

За результатами досліджень, наведених у даному розділі, автором опубліковано роботи [1.105, 1.220, 1.239, 2.4, 2.7-2.18, 2.22-2.26].

### РОЗДІЛ 3.

#### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Вибір матеріалів і методики їх формування та досліджень обумовлені прикладними і фундаментальними завданнями застосування металодіелектричних систем. Як відзначалося в розділі 1, металодіелектричні системи представляються ефективними для створення терморегулювальних захисних та екрануючих пристроїв. А також застосування в інформаційних системах передачі, зберігання, відображення та захисту інформації. Значна увага останнім часом приділяється розробці енергоефективних оптичних фільтрів для фототермічних і фотоелектричних перетворювачів енергії для застосування в енергозберігаючих технологіях.

У таких пристроях в якості нанодисперсної металевої компоненти металодіелектричних систем перспективними матеріалами являється золото, срібло, мідь, нікель, хром (див. розд.1). Доцільність використання цих матеріалів обумовлена з огляду на наступні особливості.

Наприклад, вибір нікелю і хрому, обумовлений їх використанням в якості нанорозмірних плівок для стабілізуючих елементів в функціональних пристроях, зокрема металодіелектричних енергетично ефективних покриттях [1.241, 1.245].

Зокрема для міді оптичні властивості ідентичні властивостям золота і срібла [3.1, 3.2]. При цьому мідь технологічно сумісна з процесами застосовуваними в мікроелектронній технології, що дозволяє реалізовувати оптичні пристрої на кремнієвому чіпі. Можливість використання міді взамін срібла або золота дає можливість знизити вартість пристроїв. Тому з даної позиції, мідь є важливим матеріалом для застосування в масовому виробництві. Однак, використання міді обмежене недостатньою хімічною стійкістю, що може призводити до її окислення. В результаті це призводить до зміни оптичних параметрів плівки [3.3, 3.4]. Цю проблему можна вирішити, розмістивши дисперговані частинки міді в хімічно стійкому діелектричному середовищі, або нанесенням на нанорозмірні шари міді

захисних діелектричних шарів [1.19]. Слід зазначити, що в даному випадку зростають значення параметрів оптичної селективності металодіелектричних структур на їх основі [3.5]. Забезпечити експлуатаційну стабільність нанорозмірних металевих частинок є актуальним завданням розробки нанорозмірних систем. У роботах [3.6] показано, що стабільність таких композитних систем визначається властивостями діелектричної компоненти (матриці). В якості таких хімічно стійких діелектричних компонент особливий інтерес представляють матеріали, які використовують в електронній технології завдяки їх властивостям наприклад, оксинітрид алюмінію [3.7, 3.8], діоксид кремнію та інші.

У зв'язку з цим, наведена методика отримання нанорозмірних шарів означених металів (міді, нікелю, хрому) і плівок оксинітриду алюмінію та проведено їх електронно-мікроскопічні та оптичні дослідження. А також сформовано та комплексно досліджено металодіелектричні системи – метал-полімер. Результати таких експериментальних досліджень представлені в даному розділі.

### **3.1. Одержання та дослідження нанорозмірних металевих плівок та металодіелектричних структур**

Для визначення електромагнітних характеристик нанорозмірних компонент в наноструктурних системах на основі експериментально-аналітичного підходу у рамках блоку експериментального забезпечення виготовлені серії експериментальних зразків нанорозмірних структур та проведені їх спектрально-фотометричні і мікроструктурні дослідження.

#### **3.1.1. Методики технологічних процесів формування нанорозмірних металевих плівок**

##### ***Вакуумне осадження нанодисперсних конденсатів металів***

Як відзначалося в роботах [3.9-3.12], мікроструктура нанорозмірних систем і їх властивості залежать від способу їх отримання. Тому одним з важливих завдань є вибір методу виготовлення нанорозмірних плівок,

придатний як для наукових досліджень так і для практичного застосування. Такий метод повинен задовольняти наступним вимогам:

- забезпечувати можливість управління і контролю параметрами технологічного процесу;
- дозволяти отримувати нанорозмірні системи з різною мікроструктурою і прогнозованим розподілом частинок за розміром;
- забезпечувати можливість отримувати плівки стабільні по хімічному складу;
- бути технологічно сумісним з процесами застосовуваними в мікроелектронній технології;
- бути придатним до умов серійного масового виробництва пристроїв зазначених прикладних застосувань (див. розд.1).

Для формування наноструктурних шарів, зокрема острівцевих структур, використовують різні технології, з яких можна виділити наступні методи [3.13]. Перший полягає в постійному контролі та управлінні часом осадження парів металу на підкладку. Другий варіант заснований на придушенні процесів коалісценції і зрощення частинок-острівців; а також осадженні парів металу з гранично низьким пересиченням. У зв'язку з цим, найбільш доцільним є використання методу вакуумного осадження конденсатів металів, а саме методу магнетронного розпилення. При іонному розпиленні зародження конденсату відбувається при малих пересиченнях осаджуваних парів, в порівнянні з методом термічного випаровування [3.12]. В процесі магнетронного розпилення можливе отримання постійного за часом парового потоку металу і точне управління параметрами вирощуваної плівки шляхом зміни потужності магнетрона та складу газової суміші в камері. У той же час, метод магнетронного розпилення дозволяє використовувати в якості підкладок різні матеріали, в тому числі і полімерні (гнучкі) підкладки, що є перспективними для багатьох прикладних застосувань [3.14]. В той же час слід зазначити, що метод вакуумного термічного випаровування дозволяє максимально зменшити вплив

залишкових газів на процес утворення плівок і таким чином отримувати плівки стабільні по хімічному складу.

Слід звернути увагу на те, що нині для серійного виробництва є великогабаритні установки вакуумного напилення дискретної і безперервної дії, які дозволяють наносити покриття на поверхні площею в декілька кв. м і складні об'ємні вироби. Такі установки одночасно оснащуються джерелами термічного випаровування, магнетронного і електродугового розпилення, що дає можливість в одному вакуумному циклі наносити покриття з різних матеріалів (метали, напівпровідники і діелектрики) і синтезувати складні металодіелектричні структури.

У ряді робіт [3.9, 3.10] показано, що оптичні та електричні властивості нанорозмірних плівок металів залежать від багатьох факторів (товщини плівки, морфології структури, розміру та форми зерна та ін.), які визначаються параметрами режимів технологічних процесів їх формування.

### ***Формування нанорозмірних плівок міді***

Для формування нанорозмірних шарів міді використовувалася система магнетронного розпилення на постійному струмі з плоскою мішенню. В якості мішені використовувалася мідь марки «м.в.». Діапазон робочих тисків після напуску аргону становив 0,6 Па – 15 Па. Процес формування нанорозмірних шарів міді визначався варіюванням наступними технологічними параметрами: температурою підкладки, відстанню «мішень – підкладка», тиском робочого газу, потужністю магнетрона.

Для отримання плівок з прогнозованими параметрами у вакуумній камері контролювалася товщина плівок і швидкості їх осадження. Оскільки поняття "товщина" стосовно гранульованих плівок втрачає свій фізичний сенс, то надалі нами використовується поняття "ефективної" або вагової товщини  $t_v$ . Вагова товщина плівки; це деяка умовна товщина, яку б мала плівка за умови рівномірного розподілу конденсату по усій поверхні підкладки з щільністю, рівної щільності початкового матеріалу [1.14, 3.15]. Вагова товщина плівок і швидкість їх осадження контролювалася методом

кварцового резонатора) [3.12, 3.15]. Чутливість методу складає  $2 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>, а точність визначення вагової товщини плівки – 5%.

Важливим етапом в отриманні нанорозмірних металевих плівок є вибір підкладки. Як матеріал підкладки використовувалися: покривне скло, плавлений кварц, монокристалічний кремній і поліровані мідні пластини. Вибір таких матеріалів підкладок визначався вимогами до їх прозорості в досліджуваних спектральних діапазонах електромагнітного випромінювання. Поліровані мідні підкладки застосовувалися для дослідження властивостей нанорозмірних конденсатів металів при використанні їх як селективних пристроїв фототермічних перетворювачів. Перед нанесенням плівок підкладки піддавалися стандартній хімічній і термічній обробці.

Для дослідження впливу температури на морфологічну структуру плівок частина зразків піддавалася додатковій термічній обробці при 300° С у вакуумі при тиску залишкових газів  $10^{-4}$  Па протягом 90 хвилин.

### ***Формування нанорозмірних плівок нікеля та хрому***

Острівцеві плівки хрому і нікелю з ваговою товщиною  $d \sim 0.3 \div 2.0$  нм отримували з початкового матеріалу з чистотою 99.99%, при тиску залишкових газів  $(3 \div 7) \times 10^{-4}$  Па в модернізованій установці на базі UBM-15. Осадження плівок проводилося після стабілізації температури підкладки  $T_n$ , яка встановлювалася дискретно в межах 300÷780 К. Після додаткової термічної обробки при 350 °С в вакуумі при тиску залишкових газів  $10^{-4}$  Па і охолодженні до кімнатної температури зразки виносилися на повітря. Нагрів і охолодження в вакуумі здійснювалися зі швидкістю 5 °С/хв. Після проведення термообробки спостерігаються структурні зміни в нанорозмірних плівках, що також підтверджують результати досліджень наведених в [3.16]. Після напилення і охолодження у вакуумі до кімнатної температури зразки виносили з камери на повітря.

При отриманні плівок хрому і нікелю необхідно було врахувати їх особливості. Ці матеріали відносяться до металів з високою температурою плавлення. Для хрому це 1900 °С, а для нікелю 1450 °С [3.17]. Проте, при

хорошому тепловому контакті між випарником (конічна вольфрамова спіраль) і хромом, сублімація хрому починається при температурі  $\sim 1200$  °C. Для забезпечення теплового контакту ми використали хром не у вигляді цілісного зразка, а у вигляді дисперсних навісок невеликого об'єму, що істотно збільшує площу зіткнення навіски та випарника. Внаслідок того, що між окремими частинками навішування є проміжки, їх нагрів відбувається повільніше ніж навіски у вигляді цілісного зразка. Це дозволяє, міняючи електричну потужність випарника, регулювати швидкість випару хрому. Швидкість осадження конденсатів хрому можна було змінювати в межах 0,1-0,5 нм/с. У відмінності від хрому випар нікелю здійснювався за стандартною методикою з вольфрамового випарника. Для отримання чистих плівок нікель заздалегідь випаровували на заслінку, а досягши режиму, що встановився, випаровуваний потік направляли на підкладку. При досягненні плівкою необхідної вагової товщини потік перекривався за допомогою заслінки. Перед установкою у вакуумну камеру проводили очищення поверхні випарника за допомогою електролітичного травлення в 20% розчині гідроокису натрію. Після обробки випарник ретельно промивали в дистильованій воді.

Необхідно відзначити, що модернізована УВМ-15 додатково окрім системи термічного випаровування оснащена магнетронно-розпилювальною системою (MPC), що дозволяло наносити нанорозмірні плівки досліджуваних металів як методом магнетронного розпилення, так і термічного випаровування та порівняти їх особливості для формування нанорозмірних структур. Слід також відмітити, що використання MPC дозволяло в одному технологічному циклі синтезувати діелектричні компоненти [3.18] при формуванні металодіелектричних структур на основі нанорозмірних включень металу.

Приклад параметрів зразків острівцевих плівок нікелю і хрому для варіанту застосування вакуумного термічного випаровування, в залежності від умов їх осадження представлені в таблиці 3.1. Узагальнений аналіз



режимів технологічних процесів та мікроструктурних досліджень одержаних зразків показав, що змінюючи технологічні параметри (тиск залишкових газів, швидкість випару, температуру підкладки) одержано експериментальні зразки нанорозмірних плівок з різними структурними параметрами.

Таблиця 3.1

Параметри та умови осадження нанорозмірних плівок нікелю, хрому

Матеріал	Вагова товщина плівки $d_g$ , нм	Умови отримання плівок		
		Тиск залишкових газів, Па	Температура підкладки $T_p$ , К	Швидкість нанесення плівки, нм/с
Нікель	0.3	$7 \cdot 10^{-4}$	335	0.3
	0.5	$8 \cdot 10^{-4}$	325	0.2
	0.7	$5 \cdot 10^{-4}$	330	0.3
	0.9	$6 \cdot 10^{-4}$	335	0.3
	1.2	$5 \cdot 10^{-4}$	370	0.5
	1.5	$3 \cdot 10^{-4}$	480	0.3
	2.0	$3 \cdot 10^{-4}$	485	0.5
Хром	0.5	$8 \cdot 10^{-4}$	490	0.5
	0.6	$7 \cdot 10^{-4}$	255	0.2
	0.8	$7 \cdot 10^{-4}$	595	0.4
	1.0	$5 \cdot 10^{-4}$	645	0.2
	1.2	$5 \cdot 10^{-4}$	680	0.4
	1.7	$5 \cdot 10^{-4}$	675	0.2

Після вакуумного напилення і охолодження до кімнатної температури зразки нанорозмірних плівок металів виносилися з вакуумної камери для проведення електронно-мікроскопічних і оптичних вимірювань.

### 3.1.2. Електронно-мікроскопічні дослідження нанорозмірних плівок

Оптичні властивості нанорозмірних плівок металів в основному визначаються їх мікроструктурою. Тому при вивченні оптичних властивостей плівок одним з основних завдань являється визначення їх мікроструктури. Визначення параметрів структури дисперсних плівок

(розміру, форми, поверхневої концентрації частинок), проводилося методом статистичної обробки результатів електронно-мікроскопічних досліджень. Морфологічна структура і фазовий склад конденсатів металів вивчалися методом просвічуючої та растрової електронної мікроскопії, а також дифракції електронів. Складність таких досліджень полягала в тому, що для кожного конкретного матеріалу, зокрема нікелю, хрому та міді, необхідно вибирати свою методику препарування, щоб виключити зміни структури плівки. Зокрема, використано метод реплік [3.19, 3.20]. Метод полягав в тому, що на нанорозмірну плівку металу наносилася плівка вуглецю завтовшки 20-30 нм, яка прозора для електронів з енергією 80-100 КэВ. Ця вуглецева плівка розрізана на квадрати розміром в декілька міліметрів і відділялася від скляної підкладки при зануренні у дистильовану воду. Вуглецева плівка із закріпленими частинками металу виловлювалася з поверхні води на стандартні об'єктні сітки. Із-за великої адгезії хрому [3.21], не завжди вдавалося відокремити плівки від підкладки. В цьому випадку здійснювалося одночасне осадження нанодисперсних плівок хрому, як на предметні підкладки, так і на стандартні об'єктні сіточки з вугільним покриттям. Для дослідження використовувалися плівки з ваговою товщиною, що перевищує 0,5 нм, щоб в процесі приготування реплік не відбувалася часткова втрата інформації про мікроструктуру плівки.

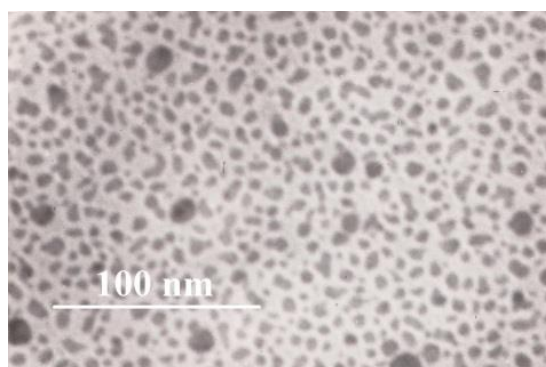
### ***Результати мікроструктурних досліджень нанорозмірних плівок міді***

Узагальнення результатів мікроструктурних досліджень нанорозмірних плівок міді, сформованих методом магнетронного розпилення, показало, що плівки з ваговою товщиною близько до 18 нм мають гранульовану (перервну) структуру, а при товщині менше 4 нм – острівцеву структуру. При подальшому зростанні вагової товщини в плівках спостерігалася суцільна структура. Ці результати корелюють з даними, наведеними в роботі [3.22].

На рис. 3.1 наведено приклад електронно-мікроскопічного знімка мікроструктури зразка нанорозмірної острівкової плівки міді. Типові зображення мікроструктури поверхні нанорозмірних плівок міді,

сформованих методом магнетронного розпилення при різних технологічних режимах представлені на рис. 3.2 та рис. 3.3.

Аналіз електронно-мікроскопічних знімків отриманих плівок конденсатів міді з ваговими товщинами більше 20 нм показав, що при зниженні тиску від 15 Па до 0,6 Па шорсткість шарів зменшується. Плівки з ваговою товщиною 60 нм, сформовані при робочому тиску 5,3 Па, мали зерно з видимим контуром і розміром 30-50 нм. Крім того, плівки осаджені при 0,6 Па були більш однорідні.



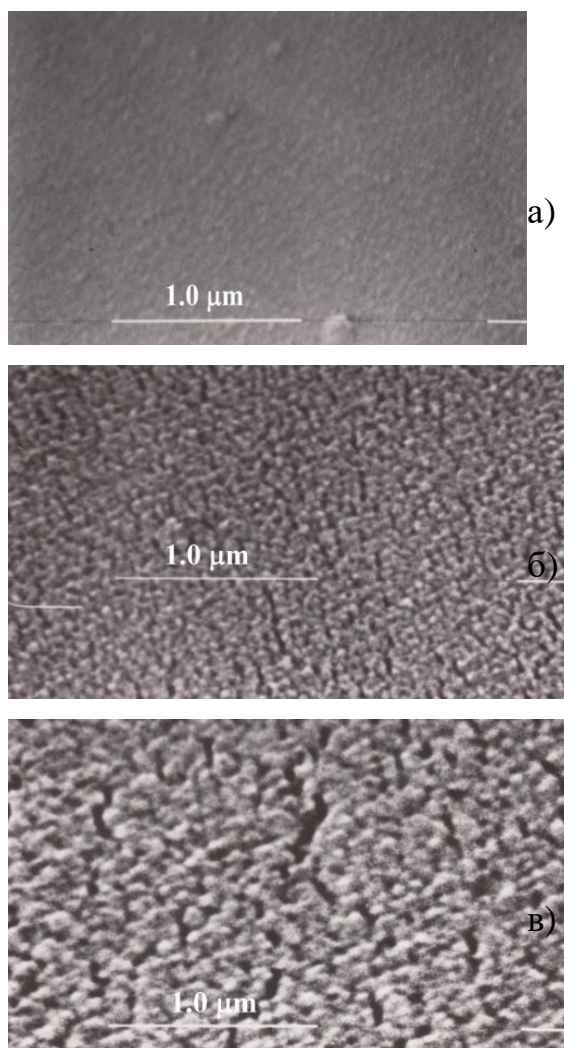
*Рис.3.1. Електронно-мікроскопічні знімки зразка островкової плівки міді на кварцовій підкладці з ваговою товщиною 1,5 нм*

Відзначимо, що при всіх використовуваних потужностях розпилення швидкість осадження плівок міді лінійно залежала від потужності магнетрона. При цьому зразки, сформовані на малих потужностях розпилення, мають порівняно гладку поверхню, що пояснюється малою рухливістю осаджуваних частинок на поверхні підкладки. Подібна тенденція мала місце при магнетронному осадженні металу на малих потужностях і при низькій температурі в дослідженнях, наведених у роботі [3.23].

При дослідженні впливу температури на морфологічну структуру плівок міді встановлено, що збільшення температури підкладки в діапазоні від 100 до 300 °C призводить до збільшення розміру зерна. А після додаткової термічної обробки при 300 °C у вакуумі спостерігалось збільшення щільності упаковки зерен. Таким чином, відпал зразків дозволяє отримувати щільну дрібнозернисту поверхневу структуру нанорозмірних

шарів міді, що призводить до збільшення відбивальної здатності в ближній інфрачервоній області спектру.

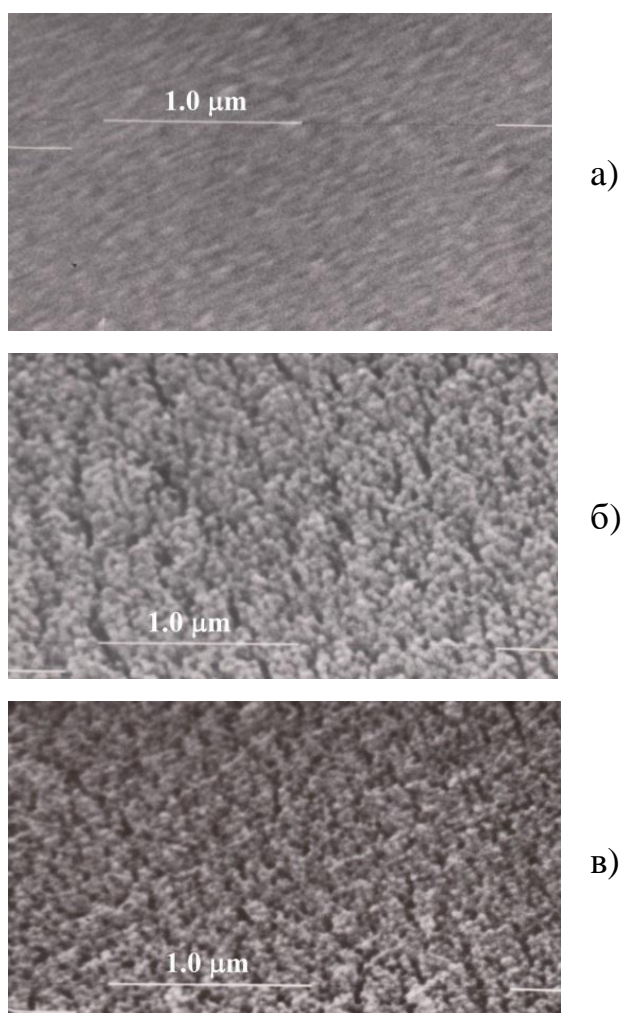
Аналіз результатів проведених досліджень морфологічної структури виявив вплив на формування мікроструктури острівцевих плівок міді діелектричного шару (підкладки). Перш за все встановлено, що нанорозмірні острівцеві плівки міді на кварцових підкладках мають статистично неоднорідну структуру.



*Рис. 3.2 Зображення мікроструктури поверхні зразків нанорозмірних плівок міді з ваговою товщиною 65 нм, сформованих при питомій потужності розпилення  $4,8 \text{ Вт} / \text{см}^2$  і різних робочих тисках: (а) - 0,6 Па; (б) - 5,3 Па; (в) - 13 Па.*

У зв'язку з цим слід зазначити, що для визначення оптичних характеристик наноструктурних систем необхідна оцінка параметрів

мікроструктури (розмір, концентрація частинок). Як правило, параметри мікроструктури оцінюються формально за відомою функцією розподілу островців за розмірами, наприклад роботи [1.14, 1.94, 1.95, 1.100]. Такий підхід є цілком обґрунтованим для систем зі статистично однорідною структурою. Для систем зі статистично неоднорідною структурою, визначення мікроструктурних параметрів без урахування їх статистичного аналізу призводить до великої похибки [2.22, 2.23]. Тому достовірну оцінку параметрів мікроструктури островкових плівок необхідно проводити з урахуванням статистичного аналізу розподілу частинок за розмірами.



*Рис. 3.3 Зображення мікроструктури поверхні нанорозмірних плівок міді з ваговою товщиною 50 нм, сформованих при тиску 2,6 Па, 4,8 Вт / см<sup>2</sup> і різній питомій потужності розпилення: (а) – 4,2 Вт/см<sup>2</sup>; (б) – 5,6 Вт/см<sup>2</sup>; (в) – 6,3 Вт/см<sup>2</sup>.*

Приклади функцій розподілу за розмірами частинок-острівців міді на кварцових підкладках і характер їх зміни в залежності від вагової товщини плівки показані на рис. 3.4.

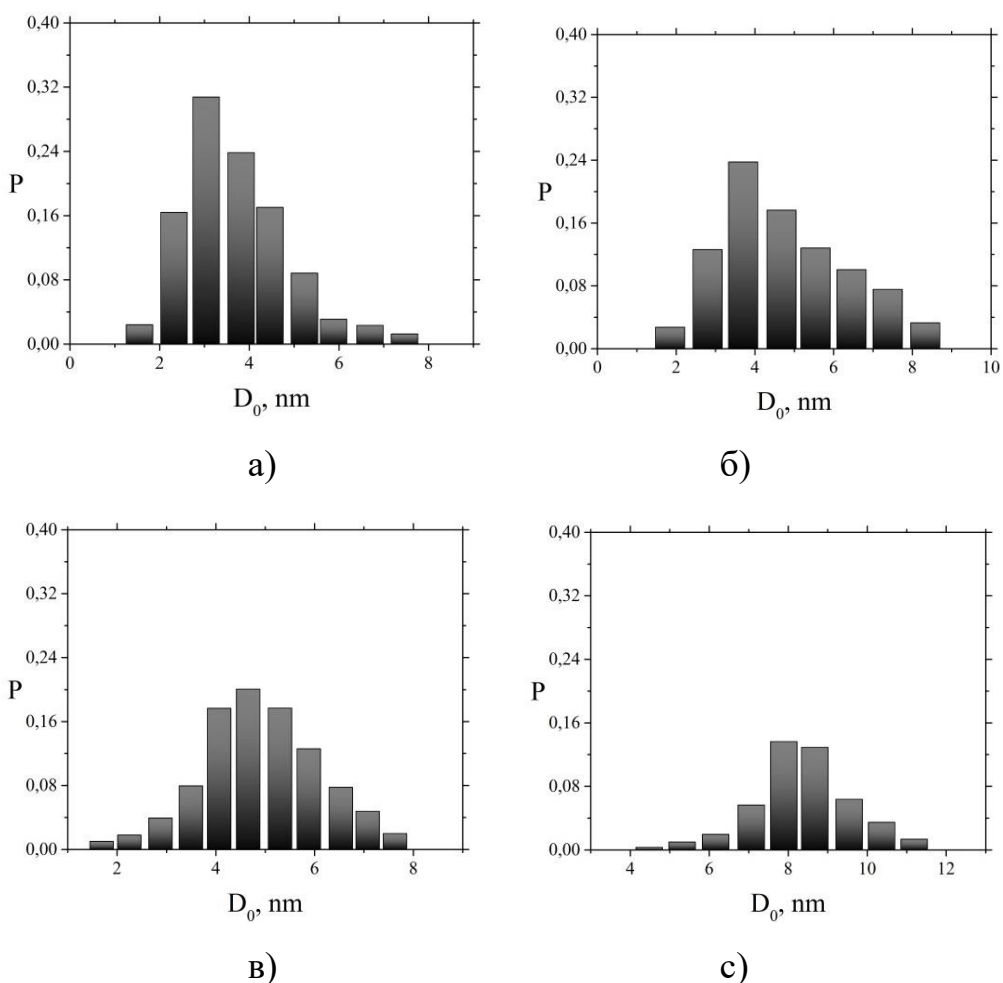


Рис. 3.4 Розподіл за розміром частинок міді для острівкових плівок на кварцовій підкладці при різних значеннях вагової товщини: а) - 1,0нм; б) - 1,5нм; в) - 1,7нм; с) - 2,0нм

Наведені гістограми мають в загальному випадку куполоподібну форму з асиметрією в області малих або великих розмірів частинок. На отриманих гістограмах спостерігаються наступні тенденції. Для нанорозмірних плівок міді товщиною до 1 нм є асиметрія з «хвостом» з боку малих розмірів. Для зразків товщиною плівки більше 1,0 нм на гістограмах спостерігався «хвіст» в області великих розмірів. Таким чином, вид функції розподілу залежить від товщини плівки та механізмів вирощування плівки на різних стадіях.

Як відомо [1.14, 3.12, 3.16] формування острівцевих металевих плівок проходить в декілька етапів. Спочатку на поверхні підкладки утворюються зародки. Надалі відбувається зростання цих зародків за двома механізмами. Перший – це приєднання окремих атомів в результаті зіткнень або поверхневої дифузії, другий – коалісценція. Як зазначалося в [1.14], розподіл часток за розмірами в острівцевих плівках є накладанням різних механізмів, які беруть участь в зростанні плівки. Наприклад, згідно з [3.24], логарифмічно нормальний розподіл визначається явищем коалісценції. У той же час, для деяких зразків спостерігався експериментальний розподіл, який не узгоджується з теоретичними гіпотезами (має характер проміжного типу). Пояснення такого характеру розподілу на нашу думку слід шукати в механізмах формування плівок. З цього випливає, що в залежності від стадії росту плівки і технологічних умов процесу осадження плівок переважний внесок у процес зростання частинок буде вносити один з розглянутих вище механізмів.

Аналіз функцій розподілу частинок-острівців за розмірами для нанорозмірних острівцевих плівок міді на кварцових підкладках показав, що вони мають статистично неоднорідну структуру зі значною флуктуацією розмірів. При цьому статистично однорідну структуру мали тільки острівцеві плівки міді на скляній підкладці з ваговою товщиною до 1 нм і низькою концентрацією наноостровців. У зв'язку з цим необхідно проаналізувати внесок різних механізмів зростання частинок-острівців за видом функцій розподілення частинок за розмірами при різних умовах осадження острівкових плівок міді. Результати такого аналізу в залежності від вагової товщини плівки міді на кварцовій і скляній підкладці наведені в таблиці 3.2

Видно, що для плівок товщиною до 1 нм найбільш імовірним є логарифмічно нормальний розподіл. З урахуванням того, що логарифмічно нормальний розподіл визначається коалесценцією, можна зробити висновок, що цей механізм росту плівок є визначальним для вагових товщини до 1 нм.

На гістограмах для зразків з товщиною плівки більше 1 нм спостерігалася асиметрія в розподілі частинок за розмірами з боку малих розмірів. Такий тип розподілів в даному діапазоні розмірів можна уявити як накладання двох механізмів росту частинок, як за рахунок поодиноких атомів, так і коалесценції.

Таблиця 3.2

Частина логарифмічно-нормального розподілу частинок за розміром від загальної кількості досліджених острівцевих плівок міді на різних підкладках

Довірча імовірність	Матеріал підкладки			
	<i>кварц</i>		<i>скло</i>	
	<i>Товщина плівки</i>		<i>Товщина плівки</i>	
	Менше 1.0 нм	Більше 1.0 нм	Менше 1.0 нм	Більше 1.0 нм
0.95	0.71	0.9	0.26	0.55
0.99	0.8	0.92	0.3	0.4

Слід зазначити, що для зразків плівок на скляній підкладці з товщиною менше  $\sim 1$  нм характерний нормальний або проміжний розподіл. З цього випливає, що в даному діапазоні товщин механізм росту плівок за рахунок коалесценції несуттєвий, а збільшення товщини плівки йде за рахунок приєднання частинок поодиноких атомів металу з парової фази. Однак, для плівок на підкладці з кварцу з товщиною близько  $\sim 1$  нм переважає логарифмічно нормальний розподіл.

Таким чином, встановлено, що для острівцевих плівок міді, отриманих методом магнетронного розпилення на скляних підкладках на початкових стадіях росту переважають процеси приєднання окремих атомів, що характеризується нормальним розподілом частинок-острівців за розмірами. При подальшому збільшенні товщини плівок до  $\sim 1$  нм, як на скляній, так і на кварцовій підкладці зростання частинок йде за домінуючим впливом процесу коалісценції, і переважна кількість розподілів частинок за розмірами має



логарифмічно нормальний закон. Для плівок з товщиною більше 1 нм внесок процесу коалісценції в їх зростання пригнічений. Ці результати дозволяють визначити технологічні методи управління процесом зростання частинок в острівковій плівці міді. У свою чергу, посилити процес коалісценції і, відповідно, регулювати розмір частинок можна за рахунок:

- нанесення плівки на нагріту підкладку;
- збільшення відстані між підкладкою і мішенню;
- зміни тиску в робочій камері шляхом напуску інертних газів;
- потужності розряду.

### ***Результати мікроструктурних досліджень нанорозмірних плівок нікелю та хрому***

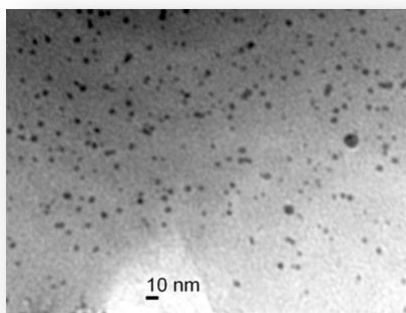
Мікроскопічні дослідження структурно фазового складу плівок нікелю виконані за допомогою електронного мікроскопа BS - 613. Електронно-мікроскопічні знімки показали, що нанорозмірні плівки нікелю мають острівцеву статистично неоднорідну структуру, а форма острівців близька до сферичної.

Параметри мікроструктури острівцевих плівок нікелю – функція розподілу частинок по розмірах, найбільш ймовірний (середній) розмір  $D_0$  частинок-острівців, середня поверхнева концентрація  $N_0$  визначалися за допомогою статистичного аналізу розподілу наночастинок нікелю за розмірами. Зі збільшенням ефективної товщини зразків нанорозмірних плівок значення  $D_0$  росли від 2,5 нм до 7 нм, а  $N_0$  падали відповідно в межах інтервалу  $0,8 \div 2,0 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що нанорозмірні плівки хрому мають острівцеву статистично неоднорідну структуру, а форма частинок-острівців близька до сферичної. Визначено, що нанорозмірні частинки хрому мають найбільш ймовірний діаметр  $D_0 = 2,5 \div 6,5 \text{ нм}$  та поверхневу концентрацію  $N_0 = (1 \div 4,6) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

На рис. 3.5. наведено приклад типових електронно-мікроскопічних знімків структури досліджених металевих плівок. Знімки показали, що

досліджувані плівки нікелю і хрому мають острівцеву структуру. У нанодисперсних плівках нікелю і хрому для інтервалу вагової товщини 0,3-2,0 нм, геометрична модель частинок близька до сфери. Частинки нікелю розміром більше 7,0 нм і хрому – більше 6,0 нм за формою відхиляються від сферичної. Тому говорячи про розмір частинки маємо на увазі діаметр сфери. Аналіз електронно-мікроскопічних знімків показав, що плівки нікелю і хрому стають суцільними при ваговій товщині більше 3,0 нм.



*Рис. 3.5 Мікрофотографія нанодисперсної плівки нікелю з ваговою товщиною 1,2 нм*

Типові дані про  $N_0$ ,  $R_0$ , середньому квадратичному відхиленні  $\sigma$  ( $\sigma_a$  – арифметичне,  $\sigma_g$  – геометричне), вид функції розподілу розміру частинок для плівок міді, нікелю і хрому з ваговою товщиною  $t_g$  представлені в таблиці 3.3. З результатів досліджень виходить, що для частинок нікелю при зміні вагової товщини від 0,3 нм до 2,0 нм спостерігається зменшення концентрації частинок  $N_0$  з  $3.5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$  до  $2.0 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , а для часток хрому при зміні вагової товщини від 0,5 нм до 1,7 нм,  $N_0$  зменшується від  $4.8 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$  до  $3.6 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

Для наочності отримані результати представлені у вигляді гістограм. На рис. 3.6 та рис. 3.7 показані приклади функцій розподілу по розмірах нанодисперсних частинок нікелю і хрому і характер їх зміни залежно від вагової товщини плівки.

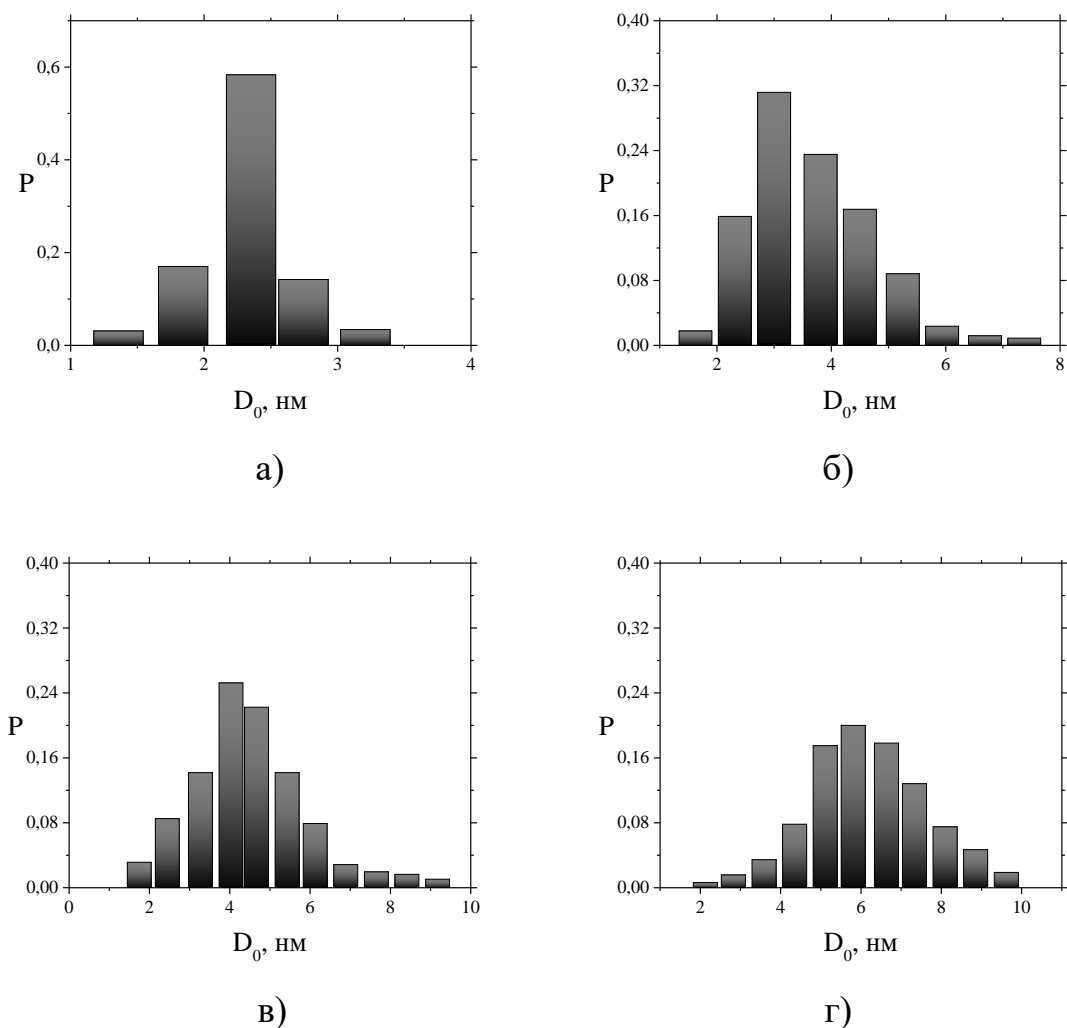


Рис. 3.6 Розподіл за розміром частинок хрому для острівцевих плівок на кварцовій підкладці при різних значеннях вагової товщини: а) -  $0,4$  нм; б) -  $0,8$  нм; в) -  $1$  нм; г) -  $1,8$  нм

Вид функції розподілу, як і в випадку нанорозмірних плівок міді, залежить від вагової товщини плівки і від вкладу різних механізмів, що визначають зростання частинок. Крім того, щоб досліджувати властивості нанодисперсних середовищ, в першу чергу їх розмірних ефектів, необхідно забезпечити достовірність оцінки структурних параметрів. Отже, аналіз функцій розподілу частинок по розмірах в процесі їх зростання дозволяє визначити способи управління технологічним процесом з метою отримання частинок з необхідним розміром і їх статистичним розподілом.

Статистична обробка результатів експерименту показала, що важлива інформація про механізм утворення нанодисперсних плівок можна отримати з аналізу закону розподілу частинок за розмірами. Результати такого аналізу для типових зразків плівок нікелю і хрому наводяться в табл. 3.3. Видно, що для представлених зразків найчастіше зустрічається логарифмічно нормальний розподіл, а отже, переважаючий механізм росту процес коалесценції. Оцінімо кількість логарифмічно нормальних розподілів від загального числа досліджуваних розподілів, в залежності від середнього розміру частинок, а отже внесок механізму коалісценції в процес росту частинок.

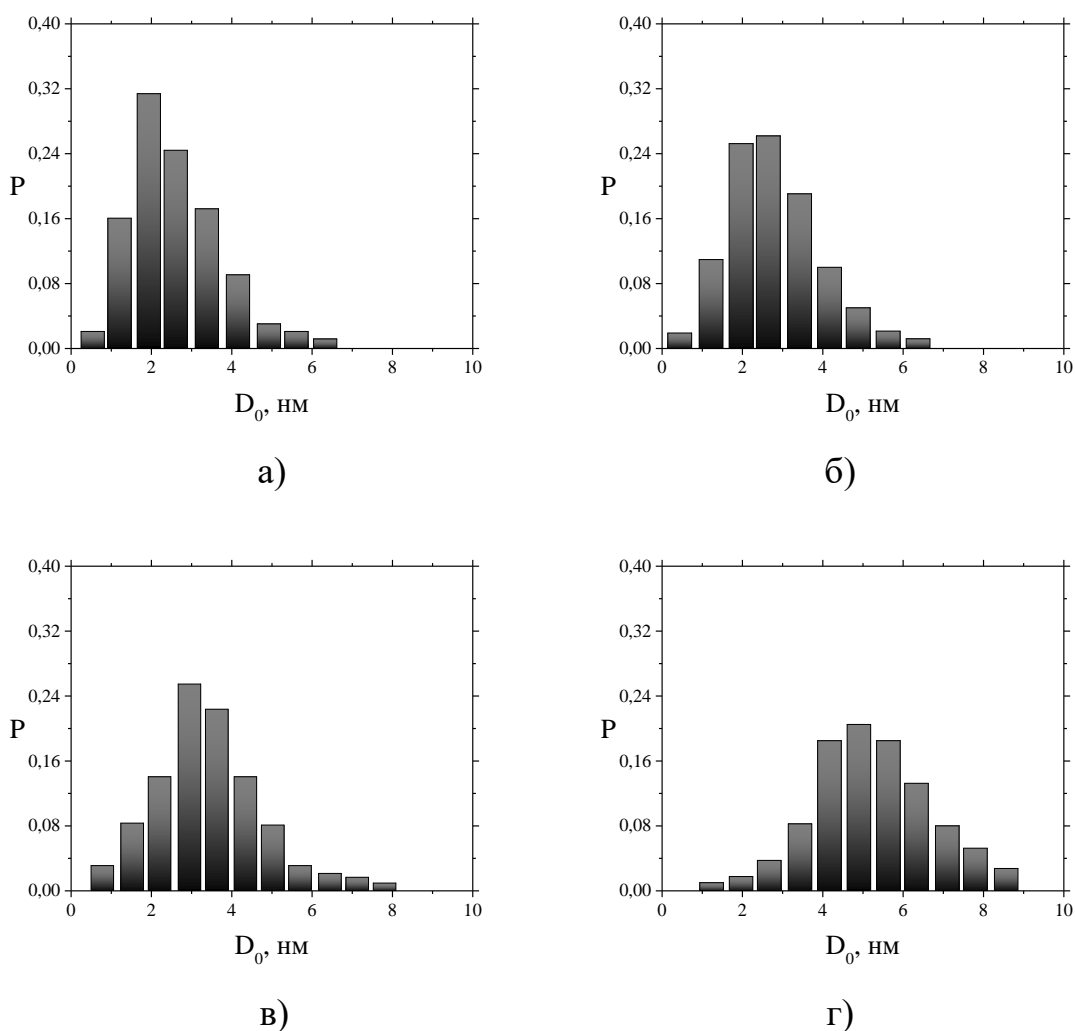


Рис. 3.7 Розподіл за розміром частинок нікелю для островкових плівок на кварцовій підкладці при різних значеннях вагової товщини: а) - 0,5 нм; б) - 0,7 нм; в) - 0,9 нм; г) - 2 нм

Таблиця 3.3

Параметри нанорозмірних (острівцевих) плівок нікелю, хрому та міді та результати статистичної обробки

Матеріал плівки	Вагова товщина плівки $d_e$ нм	Середня поверхнева концентрація частинок $N \times 10^{12}, \text{см}^{-2}$	Середній діаметр частинки $D_0$ , нм	Вид функції розподілу розміру частинки	Середня квадратичне відхилення		Значення критерію Пірсона $\chi^2$			
					$\sigma_a$ , нм	$\sigma_d$	при гіпотезі		Критичні при рівні важливості	
							НР	ЛНР	$\alpha = 0.01$	$\alpha = 0.05$
Нікель	0.2	1.8	2.6	ПР	0.4	—	5.1	18.4	12.7	11.5
	0.4	1.6	3.4	ЛНР	—	1.32	45.6	9.8	14.1	12.1
	0.7	1.5	4.0	ПР	—	1.35	29.2	5.2	16.3	11.4
	0.8	1.2	5.0	ЛНР	—	1.4	38.1	11.7	17.5	14.5
	1.0	0.9	5.6	ЛНР	—	1.27	7.4	28.6	15.6	13.7
	1.7	0.82	7.0	ЛНР	—	1.36	38.3	10.1	14.4	12.8
Мідь	0.4	0.94	3.2	НР	0.4		5.8	21.7	14.1	11.8
	0.6	0.9	4.0	ЛНР	-	1.35	19.2	8.1	14.5	13.3
	0.8	0.82	4.8	ЛНР	-	1.34	26.3	11.5	15.3	14.8
	1.2	0.74	5.6	ЛНР	-	1.36	38.1	9.2	14.8	12.5
	1.5	0.6	8.0	ЛНР	-	1.38	29.6	12.6	15.5	14.7
	1.7	0.45	12.0	ЛНР	-	1.42	17.9	6.5	13.7	11.7
Хром	0.3	4.6	2.4	НР	0.3	—	8.7	26.4	14.3	10.6
	0.6	4.3	3.0	ПР	0.2	1.20	22.9	16.4	13.3	9.5
	0.9	4.0	4.0	ЛНР	—	1.29	42.9	8.6	14.1	12.3
	1.1	2.2	6.0	ЛНР	—	1.23	33.4	10.5	15.7	13.8
	1.8	1.1	6.6	ЛНР	—	1.31	6.1	14.7	14.5	9.0

Примітки. ПР – розподіл проміжного типу;  
 НР – закон нормального розподілу;  
 ЛНР – закон логарифмічно-нормального розподілу.

Результати такої оцінки наведені в таблиці 3.4. Видно, що для частинок нікелю  $D_0 = 4,0$  нм, найбільш імовірним є логарифмічно нормальний розподіл, для частинок хрому з  $D_0 > 4,0$  нм переважає нормальне і проміжне розподіл частинок за розмірами. З урахуванням того, що логарифмічно нормальний розподіл визначається коалісценція, можна зробити висновок,

що цей механізм росту частинок є визначальним для зразків з  $D_0 \leq 4.0$  нм. Для частинок хрому з  $D_0 > 4.0$  нм внесок механізму коалісценції в процес росту частинок пригнічений. У той же час, для зразків з малими розмірами частинок  $D_0 \ll 2$  нм характерно нормальний або проміжний розподіл. Отже, в даному випадку збільшення розміру частинок йде в основному за рахунок приєднання окремих атомів металу з парової фази, а механізм коалесценції несуттєвий. З таблиці 3.4 випливає, що логарифмічно нормальний розподіл більш ймовірний для плівок нікелю, ніж для плівок хрому. Це свідчить про те, що процес коалесценції в плівках нікелю вносить більш істотний внесок в зростання частинок. Таку закономірність, на нашу думку, можна пояснити тим, що для хрому характерна більш сильніша адгезія до підкладки, ніж в нікелю [3.15, 3.23]. На рис.3.8 наведені залежності між середньоквадратичним геометричним відхиленням  $\sigma_g$  і середніми значеннями діаметра для нанодисперсних плівок хрому і нікелю. Для частинок нікелю  $\sigma_g$  лежить в межах  $1,32 \div 1,39$ , а для частинок хрому  $1,20 \div 1,26$ . Найбільш вузькими були функції розподілу в зразках зі значеннями  $D_0 \sim 2,0$  нм і  $D_0 > 5,0$  нм, тобто в яких в процесі росту частинок коалесценція була пригнічена. У зразках, в яких в процесі росту частинок значний внесок вносить коалесценція, функція розподілу мала більш широкий вид.

Таблиця 3.4.

Частина логарифмічно-нормального розподілу частинок за розміром від загальної кількості досліджених зразків острівцевих плівок нікелю і хрому.

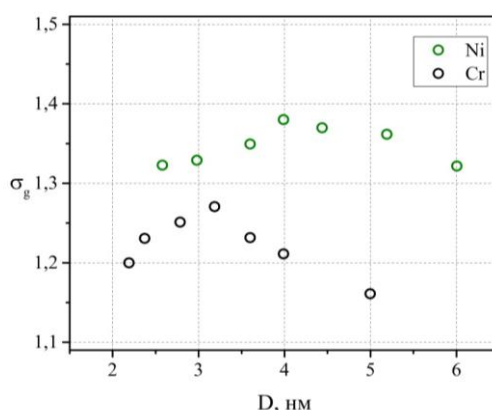
довірча імовірність, $\rho$	Матеріал нанодисперсної плівки			
	Нікель		Хром	
	$D \leq 4.0$ нм	$D > 4.0$ нм	$D \leq 4.0$ нм	$D > 4.0$ нм
0.95	0.50	0.60	0.40	0.10
0.99	0.60	0.65	0.45	0.15

Таким чином, на основі аналізу статистичної обробки результатів експерименту нами показано, що

- для нанодисперсних частинок нікелю і хрому, отриманих методом вакуумного осадження, на початкових стадіях росту, переважають процеси приєднання окремих атомів, чому відповідає нормальний і проміжний вид функції розподілу;

- в діапазоні розмірів  $D_0$  до 4,0 нм зростання частинок йде за домінуючої ролі процесу коалесценції і переважна кількість розподілів частинок за розмірами, має логарифмічно нормальний закон;

- для частинок з розмірами  $D_0 > 4,0$  нм внесок процесу коалісценції в їх зростання пригнічений.



*Рис. 3.8 Взаємозв'язок між середнім значенням діаметру і середньоквадратичним геометричним відхиленням при логарифмічно нормальному розподілі частинок за розмірами для нанодисперсних плівок хрому і нікелю*

Ці результати дозволяють визначити технологічні можливості управління процесом збільшення розміру частинок в нанодисперсній плівці. Для отримання нанодисперсних плівок нікелю і хрому з значеннями  $d_0 > 4,0$  нм необхідно стимулювати механізм коалісценції, що можна забезпечити: 1) підігрівом підкладки; 2) зміною тиску в робочій камері шляхом напуску інертних газів; 3) збільшенням відстані між підкладкою і випарником.

Таким чином, аналіз розподілу частинок за розмірами в процесі їх зростання дозволив оцінити механізми їх утворення на різних стадіях росту і

способи управління цим процесом з метою отримання нанодисперсних середовищ з необхідними структурними параметрами.

### 3.1.3. Оптична спектроскопія

Спектральні дослідження нанодисперсних плівок міді, нікелю і хрому на підкладках зі кварцу проводилися в діапазоні  $0,2 \div 1,1$  нм на спектрофотометрі СФ - 16. Для вимірювання коефіцієнта відбивання використовувалася приставка дзеркального відбивання ПЗ0 - 1 при куті падіння світла близькому до нормального. Спектри відбивання нанодисперсних структур в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль  $0,8 - 2,5$  мкм вимірювалися на спектрофотометрі ІКС - 14, а в діапазоні  $2,5 \div 25$  мкм на спектрофотометрі "SPECORD - 75IR" при куті падіння електромагнітного випромінювання близькому до нормального.

Відхилення окремих вимірювань  $R$ ,  $R'$ ,  $T$  для партій зразків з однаковими значеннями  $D_0$  не перевищували 5%. Похибка окремих вимірювань для  $T$  становили 1%, а  $R$ ,  $R'$  – 2%. Точність вимірювань забезпечувалася з довірчою ймовірністю  $\rho = 0.95$  при виконанні чотирьох вимірів.

Оскільки при проведенні спектрофотометричних досліджень нанодисперсних структур необхідно було використовувати дисперсійні залежності показника заломлення підкладки  $n$ , то для визначення  $n$  були виміряні спектри пропускання підкладок  $T_0$  при нормальному куті падіння ЕМ випромінювання.

Так як в досліджуваному діапазоні довжин хвиль товщина підкладки значно перевищувала  $\lambda$ , то ця обставина дозволила використовувати для оцінки співвідношення [3.28]:

$$T_0 = \frac{2n_2}{n^2 + 1}. \quad (3.1)$$

Як було показано в [3.12, 3.15, 3.24] структура плівок може змінюватися протягом декількох годин після їх отримання. Для стабілізації параметрів плівки витримувалися кілька годин у вакуумній камері після їх



отримання. Стабільність оптичних властивостей плівок оцінювалися по зміні значень оптичних коефіцієнтів  $R$ ,  $R'$ ,  $T$  в часі.

Вимірювання  $R$ ,  $R'$ ,  $T$  проводили через 4 години після завершення процесу напилення, потім після закінчення семи днів і трьох місяців. Дослідження показали, що для плівок нікелю і хрому значення  $R$ ,  $R'$ ,  $T$  не змінювалися з часом. Відмінності між серіями вимірювань знаходилися в межах похибки окремих вимірювань. Приклади типових експериментальних дисперсійних залежностей  $R$ ,  $R'$ ,  $T$  для різних вагових товщини плівок нікелю, міді та хрому представлені на рис. 3.9 і 3.12.

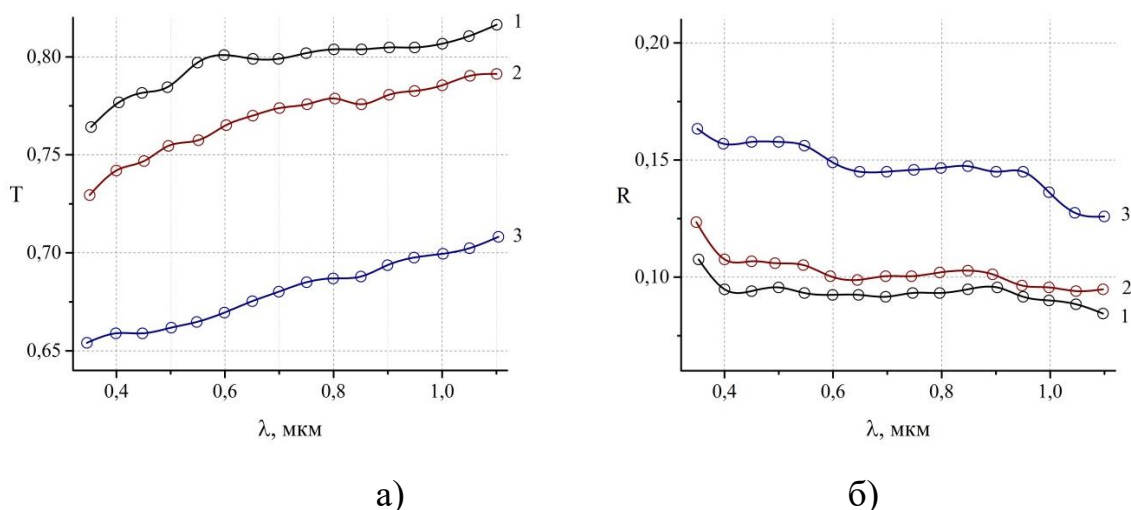


Рис. 3.9. Спектральні залежності  $T$  (а),  $R$  (б) островцевих плівок нікелю з різними ваговими товщинами  $t_v$ : 1 - 0,5 нм, 2 - 0,9 нм 1 - 2,0 нм,

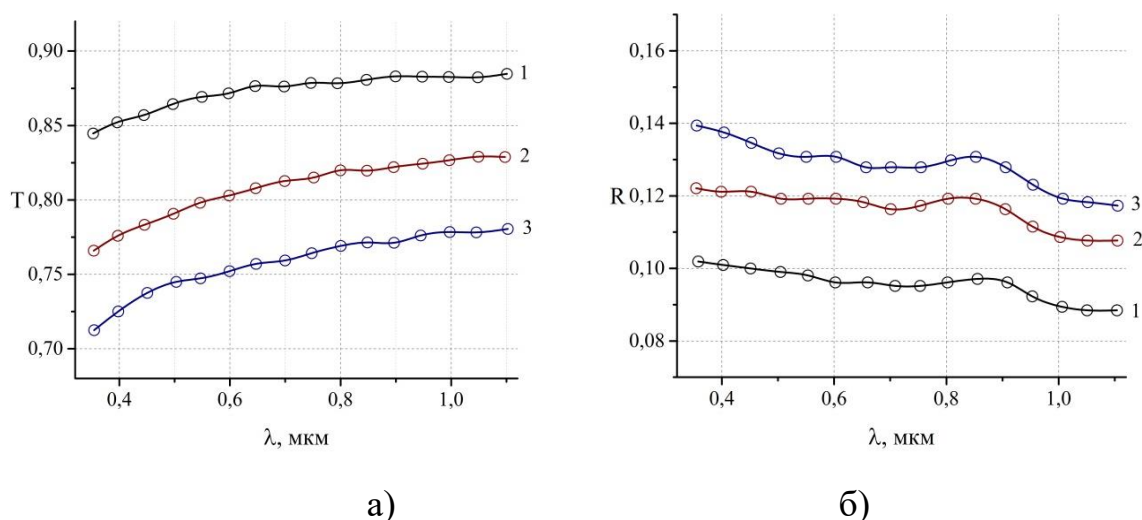


Рис. 3.10. Спектральні залежності  $T$  (а),  $R$  (б) островцевих плівок хрому з різними ваговими товщинами  $t_v$ : 1 - 0,6 нм, 2 - 1,2 нм 1 - 1,7 нм

З наведених даних (рис. 3.7, рис. 3.8) видно, що зі збільшенням вагової товщини плівки спостерігається зменшення коефіцієнта пропускання і збільшення коефіцієнта відбивання. Слід зазначити, що в межах розглянутої ділянки спектра спостерігається монотонний хід дисперсійних змін коефіцієнтів пропускання і відбивання для дисперсних плівок хрому та нікелю з ваговими товщинами від 0,5 до 2,0 нм.

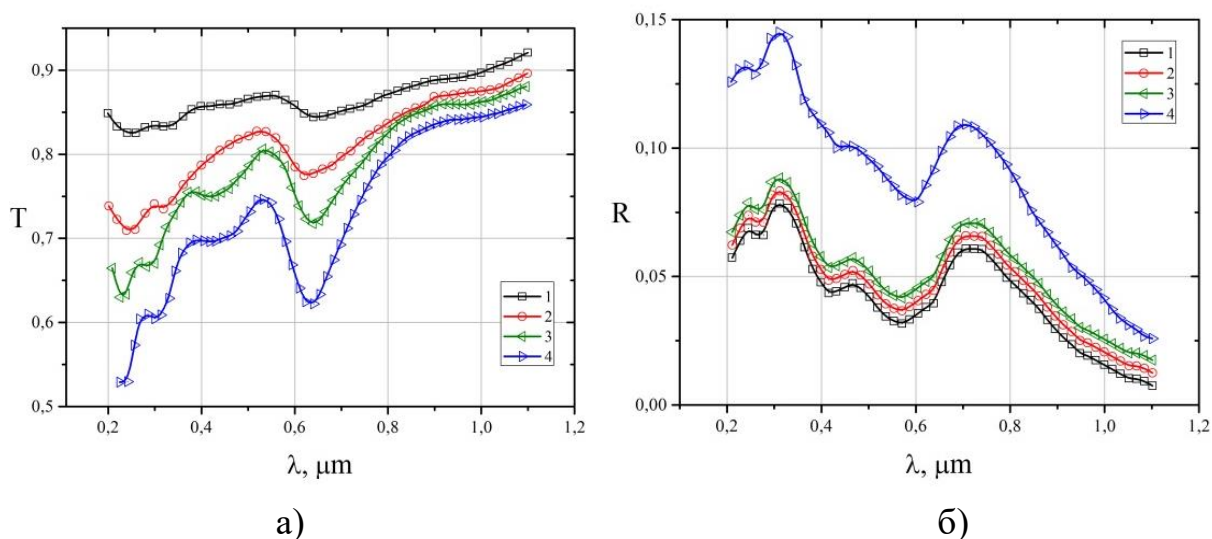


Рис. 3.11. Спектральні залежності коефіцієнта пропускання (а) і відбиття (б) нанорозмірних плівок міді на кварцевих підкладках з ваговою товщиною: 1 - 1 нм; 2 - 1,5 нм; 3 - 1,7 нм; 4 - 2 нм

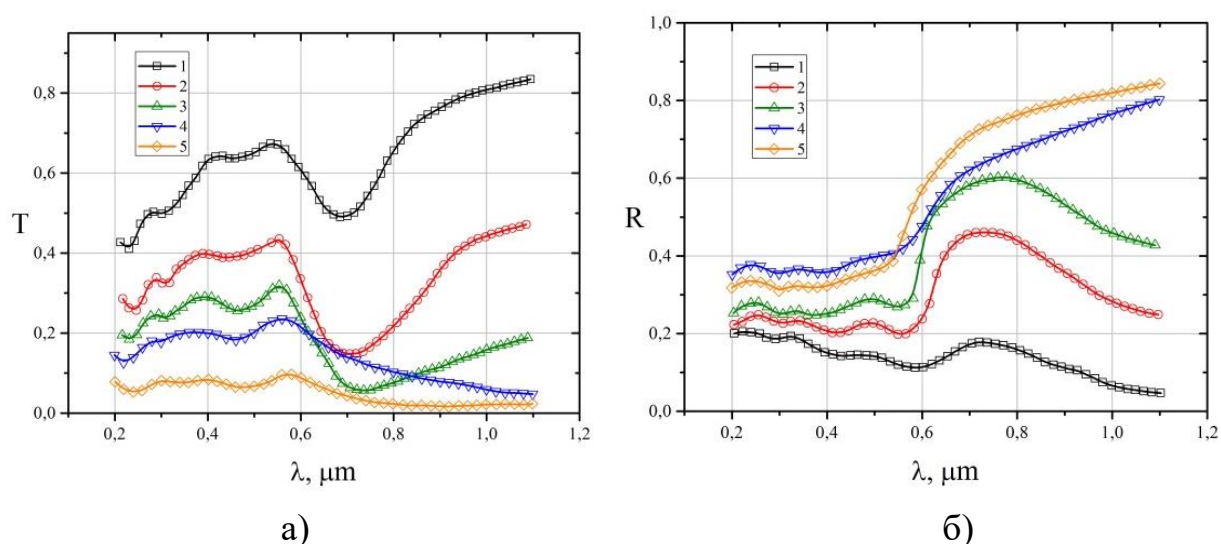


Рис. 3.12. Спектральні залежності коефіцієнта пропускання (а) і відбиття (б) нанорозмірних плівок міді на кварцевих підкладках з ваговою товщиною: 1 - 3 нм; 2 - 11 нм; 3 - 18 нм; 4 - 28 нм; 5 - 65 нм

Проте для нанорозмірних плівок міді (рис. 3.11, рис. 3.12) спостерігається дисперсія  $R$ ,  $T$  в досліджуваній області спектру. На спектральних залежностях коефіцієнту пропускання спостерігається значний мінімум, який при зменшенні вагової товщини плівки міді від 18 нм до 1 нм зміщується поблизу інтервалу довжин хвиль від 0,7 мкм до 0,62 мкм. Зазначений мінімум не виражений для плівок з ваговою товщиною понад 20 нм. Необхідно відзначити, що (як впливає з електронно-мікроскопічних досліджень морфологічної структури) в плівках з ваговою товщиною понад 20 нм спостерігається безперервна (суцільна) структура. Також для всіх зразків в ближній ультрафіолетовій області спектра характерна смуга поблизу 0,25 мкм. У той же час мають місце слабкі смуги поблизу довжин хвиль 0,32 мкм і 0,48 мкм.

На спектрах відбиття спостерігаються смуги поблизу довжин хвиль, характерних для спектрів пропускання. Слід зазначити, що зі зменшенням вагової товщини нанорозмірних плівок міді (особливо острівцевих шарів) смуги на спектральних залежностях стають менш вираженими. При цьому має місце для всіх зразків значне зменшення коефіцієнта відбиття поблизу довжини хвилі 0,7 мкм.

Таким чином, отримані експериментальні значення  $T$ ,  $R$ ,  $R'$  нанодисперсних острівцевих плівок міді, нікелю та хрому, які можна використовувати для визначення оптичних параметрів нанорозмірних частинок, із застосуванням експериментально-аналітичних методів.

### **3.2. Синтез та дослідження властивостей діелектричних плівок оксинітриду алюмінію для формування металодіелектричних наноструктурних систем**

Незважаючи на високий інтерес до сполук на основі нітриду алюмінію та значну кількість публікацій не розглянуто в достатній мірі взаємозв'язок між деякими параметрами їх фізико-хімічних властивостей і режимів технологічного процесу синтезу [3.29, 3.30]. Вивчення властивостей (електрофізичних, оптичних, діелектричних та ін.) плівок типу нітриду

алюмінію системно не проводилося. Відомі опубліковані дані [3.31, 3.32] переважно стосуються питання відпрацювання технологічних процесів отримання конденсатів нітриду алюмінію забезпечують найбільшу величину питомого опору (не менше  $10^{12}$  Ом·см). Прогнозувати властивості, склад, структуру одержуваних плівок не є можливим внаслідок відсутності достовірних оцінок термодинамічних і фізико-хімічних процесів, які протікають в реакторі і забезпечують прогнозовані властивості матеріалу. Для подолання цієї проблеми необхідно провести комплексне дослідження отриманого матеріалу. Для вирішення цього завдання необхідно визначити методи та методики дослідження фізико-хімічних властивостей отриманих плівок нітриду алюмінію. При цьому слід враховувати специфіку тонкоплівкових зразків на підкладці. Тому для аналізу властивостей тонкоплівкових матеріалів в першу чергу рекомендуються методи оже і ІЧ-спектроскопії, а також еліпсометрія і електронографія.

З огляду на специфіку тонкоплівкових зразків матеріалів використані наступні методики для оцінки їх фізико-хімічних властивостей.

1. Фазовий склад і структура плівок оксинітрида алюмінію визначалися методами оже і інфрачервоної спектроскопії з використанням Оже-мікрозонда Джамп-10с і спектрофотометра Specord-75 IR, а також методу електронографії і просвічуючої електронної мікроскопії.

Інфрачервоні та Оже-спектри досліджувалися безпосередньо на підкладці кремнієвих пластин, а електронограми отримували від плівок AlN, напилених на соляні пластини NaCl і потім відокремлених від них.

2. Товщина плівок і показник заломлення оцінювалися методом еліпсометрії на лабораторній установці на базі гоніометра ГС-5 з гелій-неоновим лазером (6328 Å).

3. Електричні характеристики (питомий опір  $\rho_v$ , пробивна напруга  $E_{пр}$ , вольт-амперні характеристики ВАХ) досліджувалися на контрольних зразках, виконаних у вигляді варакторів Al-AlN-Si за стандартними методиками на зондовій установці ЕМ-617.

4. Захисні властивості отриманих плівок оцінювалися за даними їх швидкостей травлення (нм/сек) в стандартних для мікроелектроніки травниках:

- концентровані сірчана  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і азотна  $\text{HNO}_3$  кислоти;
- суміш сірчаної кислоти і пергідролю у відношенні 3:1;
- травник алюмінію ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\text{HNO}_3$  = 75: 600: 24: 33);
- окисний травник ( $\text{NH}_4\text{F}$ :  $\text{HF}$ :  $\text{H}_2\text{O}$  = 10: 3: 20);
- проявник PH-7 ( $\text{KOH}$ :  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ :  $\text{H}_2\text{O}$  = 8: 1: 48).

7. Стійкість отриманих плівок до впливів окислювачів атмосфери і парів води вивчалася по деградації ІЧ спектрів після додаткового відпалу зразків при температурі 1045 °С в парах води і сухої камери.

На підставі даних отриманих досліджень всіх перерахованих методик було встановлено взаємозв'язок між деякими параметрами фізико-хімічних властивостей і проведена оптимізація режимів технологічного процесу.

### **3.2.1. Методика технологічного процесу синтезу діелектричних матеріалів**

Осадження плівок оксинітриду алюмінію на різні підкладки (монокристалічний кремній-пластини КДБ-7,5, покривне скло, сітал, кристали кам'яної солі, плавлений і кристалічний кварц, сапфір) проводилися за стандартною методикою МРС (метод магнетронного розпилення) [3.31-3.33] на постійному струмі реактивним розпиленням кільцевої алюмінієвої мішені (чистота 99,99%) в атмосфері аргон-азот. Магнітна індукція на поверхні мішені становила 0,04 Т. Метод МРС дозволяє отримувати плівки з керованими змінами структурних і фізико-хімічних властивостей шляхом варіювання параметрів технологічного процесу: тиску, складу газового середовища в реакторі, потужності процесу розряду, потенціалу зміщення на підкладці, швидкості осадження конденсату, часу процесу напилення, відстані між мішенню і підкладкою. Були відпрацьовані режими технологічного процесу МРС з варіюванням наступних параметрів: температури підкладки (від 20 до 300 °С), потужності розряду (від 100 до

500 Вт), часу процесу напилення (від 10 хв до 120 хв), відстані мішень-підкладка (від 40 до 60 мм), ступеня відкачки системи (від  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.), співвідношення газів аргон-азот (від 1:1 до 1:2) при постійному робочому тиску  $3 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. та потенціалу на підкладці (без зміщення - підкладка заземлена; постійний зсув - 50 В; ВЧ зміщення - 50 В, 10 МГц). Всі технологічні процеси апробовані в варіанті МРС на постійному струмі. Хімічна підготовка підкладок кремнію проводилася шляхом обробки їх в суміші сірчаної кислоти з пергідролем у відношенні 3:1. Технологічні параметри отримання досліджуваних партій плівок оксинітриду алюмінію, синтезованих в режимі "заземленої підкладки" представлені в таблиці 3.5.

Таблиця. 3.5.

№ зразка	Температура підкладки T, °C	Напруга заряду U, В	Струм заряду I, А	Час напилення t, хв.	Попередня відкачка, мм рт. ст.	Тиск залишкових газів, мм рт. ст.
1	25	220	0,6	30	$2 \cdot 10^{-5}$	$(4-5) \cdot 10^{-3}$
2	220	200	0,6	30	$1 \cdot 10^{-5}$	-/-
3	25	230	0,8	30	$5 \cdot 10^{-6}$	-/-
4	200	200	0,8	30	$5 \cdot 10^{-6}$	-/-
5	100	210	0,8	30	$5 \cdot 10^{-6}$	-/-
6	200	200	0,8	30	$5 \cdot 10^{-6}$	-/-
7	25	240	1,0	30	$5 \cdot 10^{-6}$	-/-
8	100	240	1,0	10	$3 \cdot 10^{-6}$	-/-
9	200	240	1,0	10	$3 \cdot 10^{-6}$	-/-
10	100	220	0,65	30	$4 \cdot 10^{-6}$	-/-

Вибір зазначених режимів технологічного процесу отримання плівок оксинітриду алюмінію зроблений на підставі проведеного аналізу літературних даних та проведених експериментальних досліджень про вплив їх на фізико-хімічні властивості осаджуваних конденсатів (питомий опір, електрична міцність, фазовий і елементний склад, товщина і показник заломлення, структура і хімічна стійкість).

Зокрема, потужність розряду визначала величину швидкості розпилення, яка лімітує хімічний склад матеріалу і технологічність процесу. Зміна відстані мішень-підкладка зв'язана з вибором місця протікання необхідних хімічних реакцій; ступінь попереднього відкачування системи забезпечує умови високої чистоти плівок. Співвідношення газів аргон-азот істотно впливала на швидкість розпилення мішені. З іншого боку для досягнення умов стехіометричного складу AlN необхідно підвищувати концентрацію атомів азоту в плазмі, щоб збільшити швидкість зародкоутворення нітриду алюмінію [3.31]. При заземленою підкладці в деяких умовах накопичується позитивний заряд (товста плівка діелектрика), що створює певний потенційний бар'єр потоку позитивних іонів азоту  $N_2^+$  до підкладки. Прикладаючи негативний потенціал до підкладки (-50 В), вдається знизити цей бар'єр і збільшити швидкість розпилення. Однак цей процес проходить через максимум і при досягненні товщини плівки близько 0,3 мкм поверхню її знову здобуває позитивний заряд, що різко знижує швидкість розпилення. Застосування високочастотного зміщення на частоті близько 10 МГц усуває ефект поверхневого бар'єру [3.34] і призводить, по-перше, до стаціонарних умов реакції (швидкість розпилення  $140 \text{ Å} / \text{хв}$ ) і, по-друге, до збільшення величини питомого опору плівок (до  $10^{12} \text{ Ом} / \text{см}$ ) внаслідок зсуву рівноваги протікання реакцій в бік формування складу, близького до стехіометричної нітриду алюмінію AlN [3.35].

Таким чином, зміною параметрів процесу магнетронного реактивного розпилення алюмінію вдалося оптимізувати умови для отримання конденсатів для застосування в якості діелектричних шарів і захисних (пасивуючих) шарів.

### **3.2.2. Дослідження впливу режимів технологічного процесу напilenня плівок оксинітриду алюмінію на їх електрофізичні властивості**

*Визначення товщини плівок і їх показника заломлення методом еліпсометрії*

Еліпсометрія тонких плівок дозволяє оцінювати величини товщини  $d$  і показника заломлення  $n$  плівок по виміряним значенням поляризаційних кутів ( $\psi$  і  $\Delta$ ), що задаються співвідношеннями [3.36]:

$$\operatorname{tg} \psi = r_p / r_s$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s,$$

де  $r_s$  і  $r_p$  характеризують зміни комплексних амплітуд відбитого світла для s- і p-компонент поляризації, а  $\delta_p$  і  $\delta_s$  – фазові зрушення, які відбуваються при відображенні.

Товщина і показник заломлення отриманих плівок розраховували за допомогою стандартної програми з даних еліпсометричних вимірювань при довжині хвилі 632,8 нм [3.37]. Джерелом світла служив Ні-Ne лазер. Похибка вимірювання поляризаційних кутів складала 2%. Отримані таким чином для серії зразків типові дані  $n$  і  $d$  плівок нітриду алюмінію наведені в табл. 3.6.

Зіставлення даних табл. 3.6. з наявними в літературі [3.38] даними про  $n$  монокристалічного нітриду алюмінію показує, що в міру збільшення товщини плівок значення їх  $n$  наближаються до характерних ( $n = 2,17-2,20$ ) для високоякісних діелектричних монокристалів нітриду алюмінію. Більш низькі значення  $n$  пов'язують [3.38] з підвищеним вмістом домішки кисню, а також іонним характером неконтрольованих включень. У зв'язку з цим цікаво відмітити, що додатковий відпал зразків в сухому (зразок №2) і мокрому (зразок №10) парі при температурі 1043 °С, протягом 30 хв істотно як видно з табл. 3.6., знижує параметр  $n$ .

Таблиця. 3.6.

Товщина і показник заломлення плівок оксинітриду алюмінію

№ п/п зразка	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$d, \text{Å}$	600	900	1000	1250	2800	2800	2750	2300	1000	2750
$n$	1,7	1,85	2,15	2,20	2,27	2,17	2,20	1,95	2,17	1,75

З огляду на ту обставину, що для аморфних плівок оксиду алюмінію характерні ще більш низькі величини  $n = 1,4-1,65$  [3.39], можна вважати, що



в отриманих плівках нітриду алюмінію в тих випадках, коли вони мають низькі значення  $n$ , вміст кисню підвищено в порівнянні з плівками з більш високими величинами  $n$ . Розкид даних в досліджуваних зразках, свідчить, крім зазначеного, як про неоднорідність товщини, так і фазового складу плівок уздовж підкладки.

### ***Вивчення елементного складу плівок методами Оже-спектроскопії та електронної мікроскопії***

Елементний аналіз на вміст азоту, кисню, алюмінію в плівках виконували методом оже-спектроскопії за допомогою оже-мікросонда ДЖАМП-10с. Оже-спектроскопія дає надійну кількісну інформацію з високою чутливістю при проведенні елементного аналізу приповерхневої області товщиною 5-20 Å. На рис. 3.12 наведені типові Оже-спектри отриманих плівок оксинітриду алюмінію. Видно, що на кривих  $dN/dE$  яскраво виражені амплітуди чотирьох піків, які відповідно до [3.40] віднесені до алюмінію, азоту, кисню і заліза. Поява піків заліза в Оже-спектрах плівок нітриду алюмінію обумовлено, мабуть, малим діаметром використовуваної мішені, що могло призводити до паразитного розпорошення кільця-тримача, виготовленого з нержавіючої сталі.

Результати кількісного аналізу Оже-спектрів плівок оксинітриду алюмінію наведені в табл. 3.7., з якої випливає, що в отриманих плівках зафіксовано 40-50% алюмінію, 20-45% кисню і 4-30% азоту.

Зіставлення даних табл. 3.5 і табл. 3.7, рис. 3.13 показує, що в міру збільшення потужності розряду, температури підкладки і при одночасному збільшенні ступеня попередньої відкачки камери утримання (і амплітуди відповідних елементних піків в Оже-спектрах) кисню в зразках зменшується, а алюмінію та азоту – збільшується.

Електронно-мікроскопічні дослідження плівок оксинітриду алюмінію проводилися методом реплік. Репліки тонких плівок готують на прозорих для електронного мікроскопа вугільних підкладках або при достатній товщині ( $> 1000$  Å) плівок у вигляді вільних плівок, відокремлених від легко розчинної в

будь-якому розчиннику (наприклад, у воді) підкладці типу кристалів хлористого натрію. Для забезпечення можливості електронографічних досліджень плівок оксинітриду алюмінію плівок вони наносилися на кристали хлористого натрію, а потім відділялися від них шляхом розчинення хлористого натрію у воді. Отримані таким чином репліки наносилися на стандартні мідні сіточки.

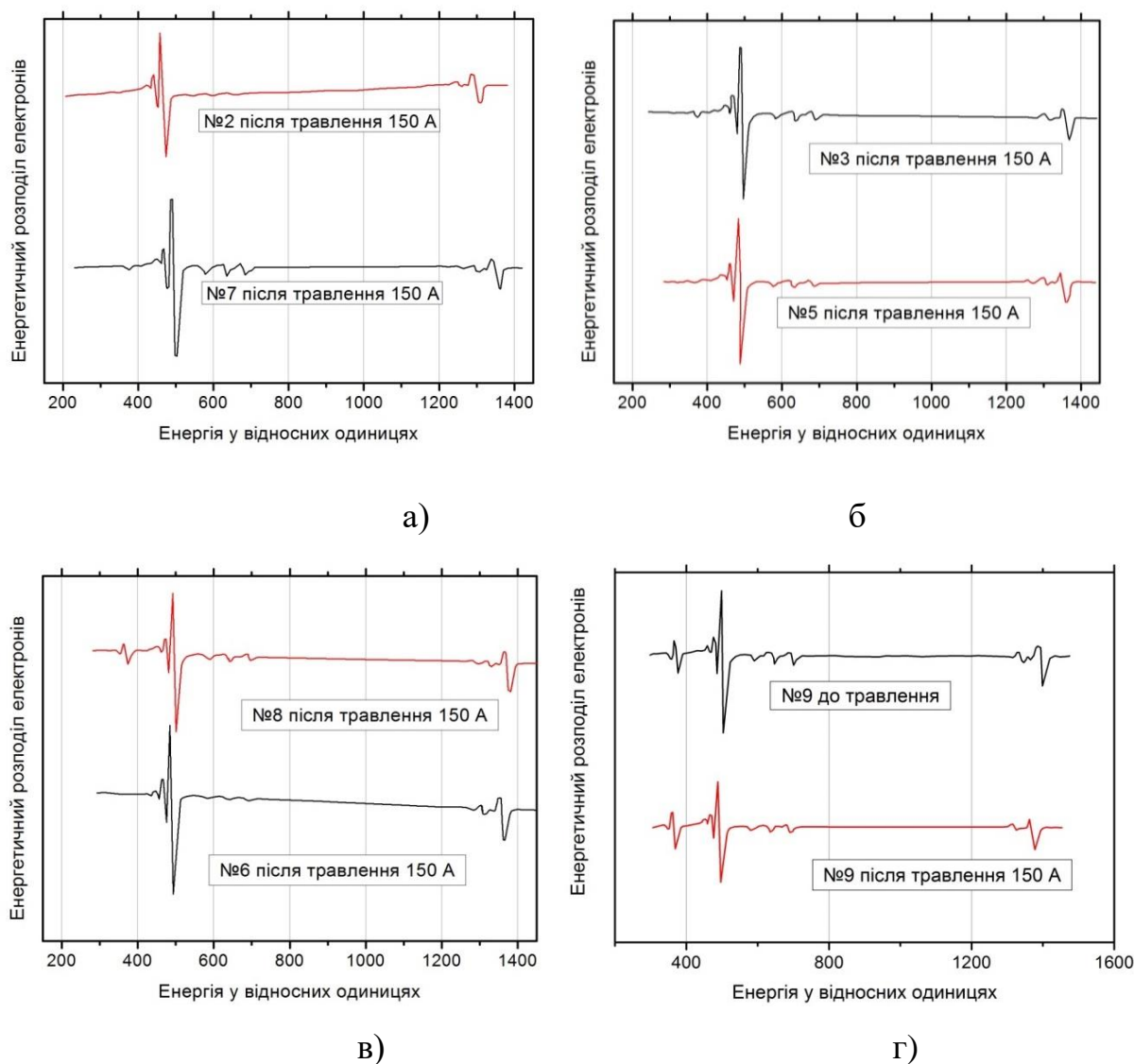


Рис. 3.13. Оже-спектри а) зразків №2 і №7 б) зразків №3 і №5 в) зразків №6 і №8 г) зразків №9

Електроннограмма плівок нітриду алюмінію, наведена на рис 3.14. Для порівняння на цьому ж малюнку приведена електроннограмма чистого алюмінію, електроннограмми були отримані на електронному мікроскопі

ЕМ-200 при прискорюючій напрузі 150 кВ. Вибір величини прискорюючої напруги задавався товщиною плівки і здійснювався так, щоб можна було отримати на просвіт зображення плівки. При більш низьких значеннях прискорюючої напруги ( $\sim 100$  кВ) просвітити плівки не вдавалося.

Таблиця. 3.7.

Елементний склад зразків плівок оксинітриду алюмінію за даними Оже-аналізу

№ зразка	Al (Концентрація в %)	N (Концентрація в %)	O (Концентрація в %)
1	44	22	27
2	52	-	44
3	45	4	44
4	45	15	40
5	50	1	44
6	44	9	47
7	43	4	43
8	1	33	5
9	45	16	30

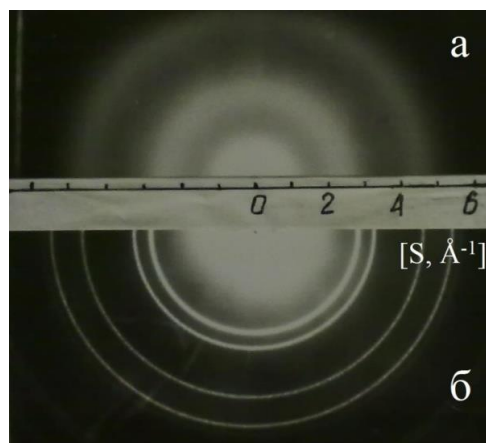


Рис. 3.14 Електронограми плівок нітриду алюмінію (а) і плівок алюмінію (б). Товщина плівки нітриду алюмінію  $600 \text{ Å}$ .

Обробка електроннограмми проводилася по інтерференційній кривій інтенсивності розсіювання електронів на реєструючому мікрофотометрі ІФ0-451. Відповідно до [3.41] координаційні радіуси  $1,85\text{-}1,9 \text{ Å}$  і  $2,9 \text{ Å}$ , які спостерігаються на електроннограмі, можна віднести до зв'язків  $Al\text{-}O$  і  $Al\text{-}N$ , відповідно. Радіус, характерний для незв'язаного алюмінію ( $4,1 \text{ Å}$ ) на

електроннограмі не виявлений. Ступінь дифузності кілець на електроннограммі плівок нітриду алюмінію дозволяє віднести отримані плівки до аморфної структури. Виявити фази кристалічних утворень нітриду і оксиду алюмінію ( $AlN$  і  $Al_2O_3$ ) не вдалося.

Електронно-мікроскопічні дослідження проводилися на плівках нітриду алюмінію, отриманих при використанні методу подачі негативного зсуву напруги на підкладку, який, як відомо [3.12], призводить до збільшення енергії і концентрації іонів азоту у підкладки. Остання обставина має забезпечувати більш повний синтез алюмінію з азотом.

Проведені дослідження одержаних плівок методами Оже-спектроскопії та електронної мікроскопії дають підставу зробити висновок, що при обраних режимах магнетронного синтезу формуються плівки складу типу  $Al_xN_yO_z$ , аморфні за структурою.

#### ***Дослідження хімічної стійкості плівок***

Кристалічний нітрид алюмінію – виключно хімічно інертна речовина [3.38]. При кімнатній температурі він не взаємодіє з плавиковою, азотною, соляною та сірчаною кислотами. Слабка взаємодія спостерігається лише з розплавами лугів.

Однак шари нітриду алюмінію, синтезовані осадженням з газової фази, мають більш високу хімічну активність. Ця особливість відповідає тому, що аморфні шари можуть мати хімічний склад, який істотно відрізняється від кристалічного нітриду алюмінію. Дані про хімічну стійкість плівок нітриду алюмінію, одержуваних МРС, в літературі відсутні.

При дослідженні хімічної стійкості шарів матеріалів в тих чи інших травниках в якості чутливої характеристики, яка інтегрально описує особливості структури і складу шарів вибирають швидкість розчинення шару.

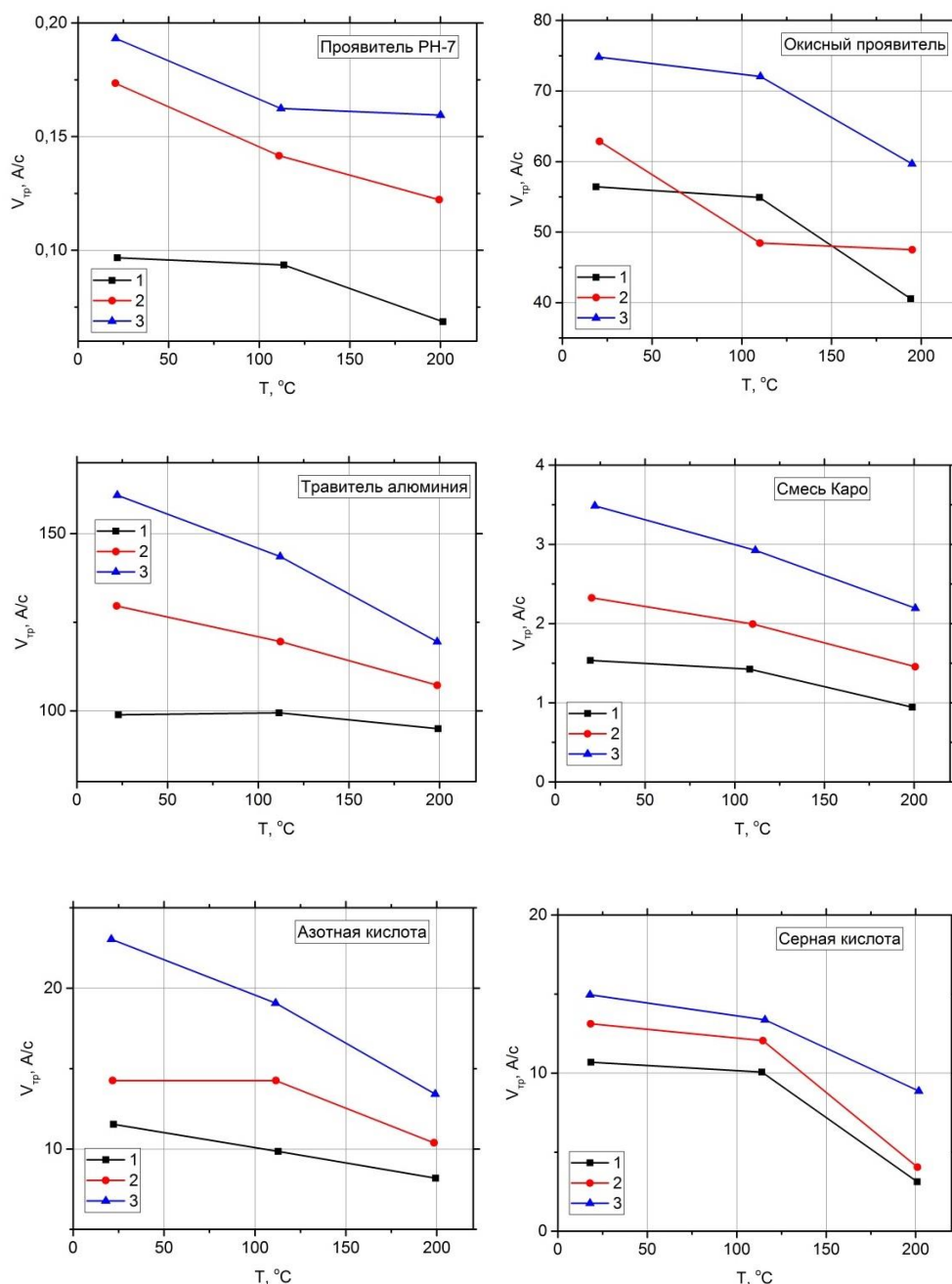


Рис. 3.15 Швидкість травлення плівок оксинітриду алюмінію, отриманих при співвідношенні реактивних газів  $Ar:N_2 = 1:1$ , при різній температурі підкладки та різному зміщенні на підкладці 1 - ВЧ зміщення на підкладці; 2 - зміщення -50 В; 3 - підкладка заземлена.

Захисні властивості отриманих плівок оксинітриду алюмінію оцінювалися за даними швидкостей травлення (вираженої в нм/сек) в стандартних для мікроелектроніки травниках:

- 1 - концентровані сірчана  $H_2SO_4$  і азотна  $HNO_3$  кислоти;
- 2 - суміш сірчаної кислоти і пергідролу у відношенні 3:1;

3 - травник алюмінію (суміш 70% -ої азотної, оцтової і ортофосфорної кислот в співвідношенні 1 : 3);

4 - окисний травник (суміш концентрованого фториду амонію і 10% -ої плавикової кислоти в співвідношенні 3 : 1);

5 - проявник РН-7 (суміш 70% -ого гідроксиду калію і 3% -ого ортофосфату натрію у відношенні 8 : 1: 48).

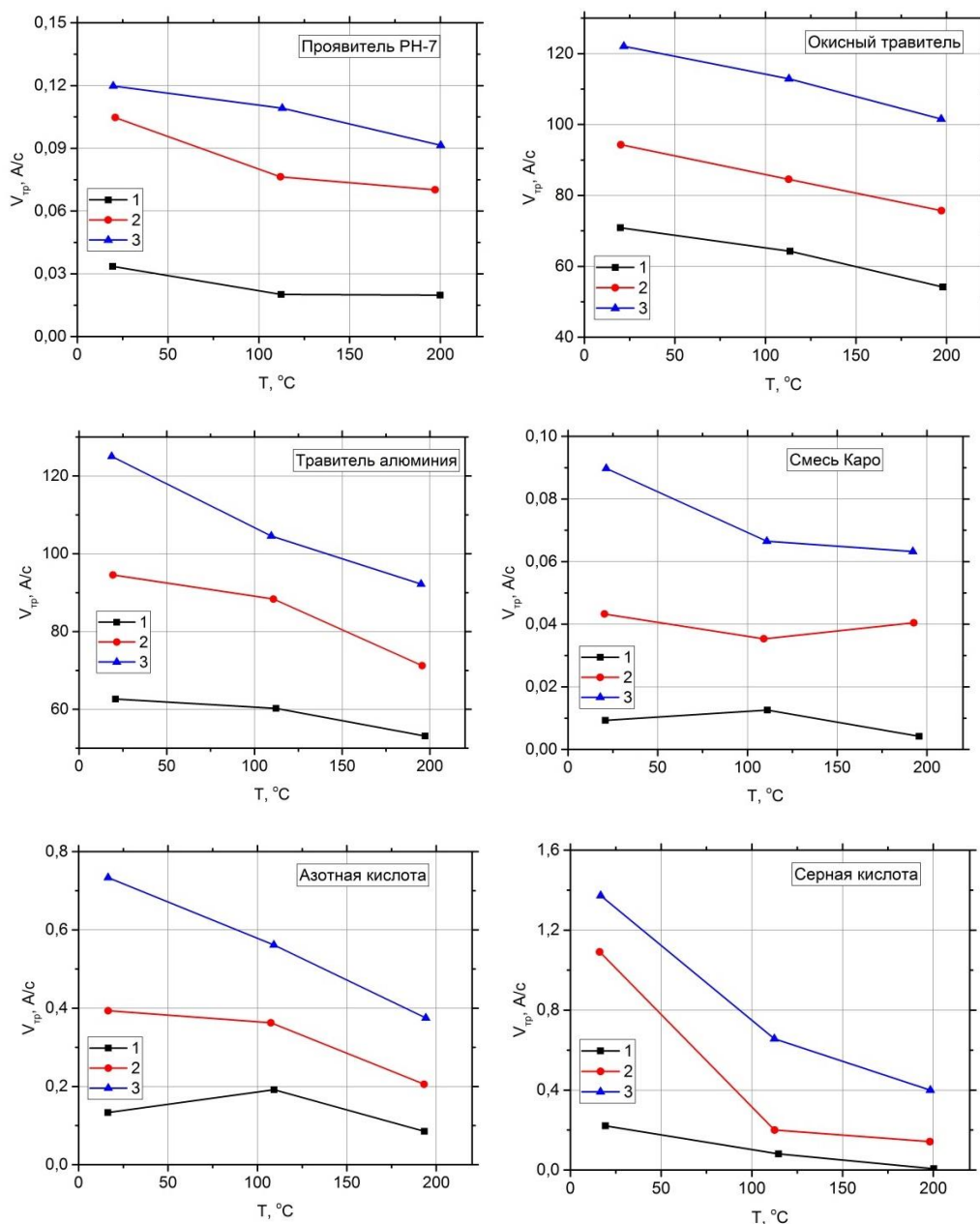


Рис. 3.16 Швидкість травлення плівок оксинітриду алюмінію, отриманих при співвідношенні реактивних газів  $Ar:N_2 = 1:2$ , при різній температурі підкладки та різному зміщенні на підкладці 1 - ВЧ зміщення на підкладці; 2 - зміщення -50 В; 3 - підкладка заземлена.

Швидкість травлення визначалася візуально за секундоміром до повного відведення плівки з підкладки монокристалічного кремнію або покривного скла. Результати цих досліджень відображені на прикладі однієї з досліджуваних партій на рис. 3.15-3.16. Видно, що отримані плівки нітриду алюмінію досить стійкі до дії окремих кислот, але в той же час відсутня помітна селективність швидкості травлення для окисного травника і травителя алюмінію.

Найкращий режим для забезпечення мінімальної швидкості травлення в проявнику РН-7, азотної та сірчаної концентрованих кислотах і суміші Каро - ВЧ зміщення напруги на підкладці при її температурі  $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  і тиску робочих газів з співвідношенням  $\text{Ar:N}_2 = 1:2$ .

Зниження швидкості розчинення плівок, яке спостерігалось для зразків синтезованих при підвищених температурах підкладки, природно пов'язати з структурною трансформацією, властивою одержуваних аморфним плівкам оксинітриду алюмінію, ближнього порядку.

Співставлення даних наявних в літературі про хімічну стійкість кристалічного нітриду алюмінію і результатів даних досліджень, показало, що вони корелюють між собою.

### **Дослідження електричної міцності та питомого опору**

Дослідження питомого опору та електричної міцності (пробивної напруги) проводилося за стандартними методиками на зондовій установці ЕМ-617 14 з використанням приладів: тераометр Е6-ІЗА, джерело напруги П4105, вольтметр В7-21, амперметр Ф30, прилад спостереження характеристик транзистора ПНХТ-1.

Для цієї мети були виготовлені структури  $\text{Al-AlN-Si}$ .

Експериментальні залежності питомого опору  $\rho_v$  і  $E_{np}$  електричної міцності від технологічних параметрів напilenня нітридних плівок алюмінію представлені на рис. 3.17-3.18.

Виявлено, що зі зростанням температури підкладки питомий опір і електрична міцність зростають. Максимальні значення питомої опору ( $10^{12}$

Ом/см) і електричної міцності ( $10^5$  В/см) мають місце при температурі підкладки  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , співвідношенні тисків газів  $\text{Ar}:\text{N}_2 = 1:2$  і ВЧ-зміщення на підкладці. Дані технологічні параметри забезпечують такий режим осадження нітридної плівки алюмінію, в якому швидкість розпилення алюмінію дорівнює швидкості синтезу нітриду алюмінію. Цей режим був основним при проведенні подальших експериментів.

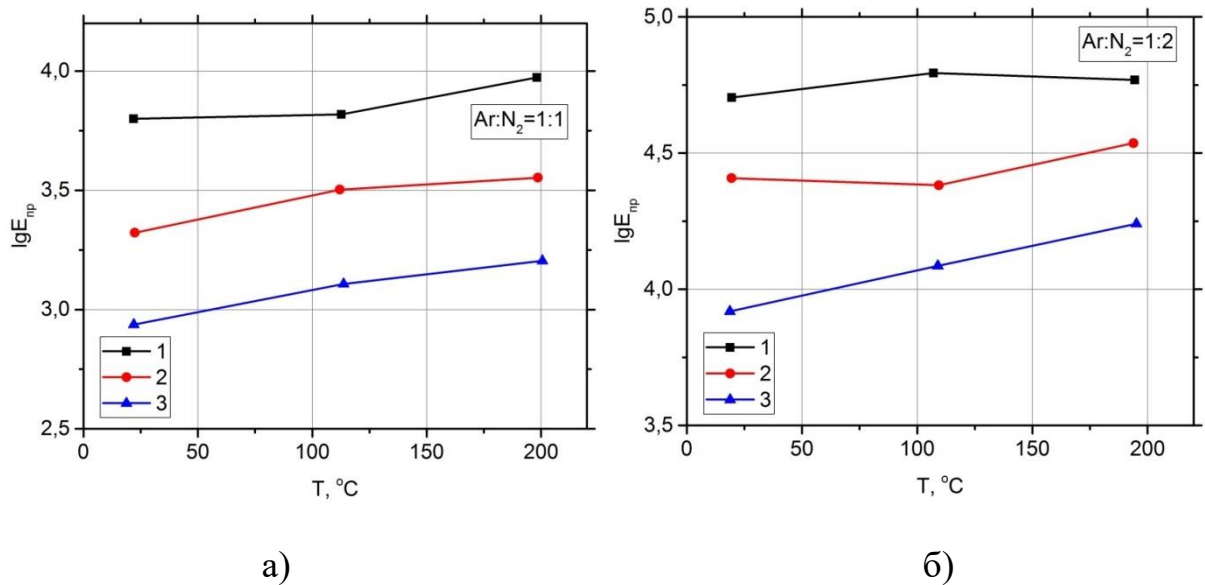


Рис. 3.17 Залежність електричної міцності отриманих плівок оксинітриду алюмінію від температури підкладки, і співвідношенні реактивних газів  $\text{Ar}/\text{N}_2$  при різному потенціалі зміщення на підкладці 1 - ВЧ зміщення на підкладці; 2 - зміщення  $-50\text{ В}$ ; 3 - підкладка заземлена.

З огляду на те, що отримана плівка має занижене значення питомого опору в порівнянні з оксидом кремнію, було вирішено виготовити дві порівняльні серії зразків: з підшаром з оксиду кремнію і без підшару. Перед осадженням підкладки з монокремнію очищалися в суміші Каро при температурі  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  з наступним промиванням у деіонізованій воді. Порівняльні пластини окислялись при температурі  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  в парах води. Товщина оксиду кремнію -  $0,2\text{ мкм}$ . Було проведено 8 процесів осадження нітридної плівки алюмінію. Осадження проводилося як при постійному зміщенні на підкладці ( $-50\text{ В}$ ), так і при ВЧ-зміщенні на підкладці ( $10\text{ МГц}$ ). На кожен процес ставили дві пластини (з  $\text{SiO}_2$  і без  $\text{SiO}_2$ ). Після нанесення нітридних плівок були виготовлені структури та



вимірювалися струми витоку. Результати вимірювань, номери пластин і товщини плівок представлені в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8

## Результати вимірювань

№№ п/п	Номер пластини	Товщина плівки $d$ , мкм	струм витоку $I$ , А
1	2	3	4
1	СТМ28-2-8 140 УД21-81-82	$d_{\text{AlN}} = 0,2$ ; $d_{\text{SiO}} = 0,85$ $d_{\text{AlN}} = 0,85$	$10^{-9}$ $10^{-7}$
2	СТМ28-2-12 140 УД21-83-5	$d_{\text{AlN}} = 0,2$ ; $d_{\text{SiO}} = 0,75$ $d_{\text{AlN}} = 0,75$	$10^{-7}$ $10^{-5}$
3	140 УД21-87-15 140 УД21-83-2	$d_{\text{AlN}} = 0,2$ ; $d_{\text{SiO}} = 0,25$ $d_{\text{AlN}} = 0,25$	$10^{-5}$ $10^{-4}$
4	140 УД21-85-18 140 УД21-83-21	$d_{\text{AlN}} = 0,2$ ; $d_{\text{SiO}} = 1,5$ $d_{\text{AlN}} = 1,5$	$10^{-8}$ $10^{-6}$
5	140 УД21-83-7 СТМ 28-3-16	$d_{\text{AlN}} = 0,2$ ; $d_{\text{SiO}} = 1,4$ $d_{\text{AlN}} = 1,4$	$10^{-10}$ $10^{-8}$
6	140 УД21-83-10 СТМ 28-2-22	$d_{\text{AlN}} = 0,2$ ; $d_{\text{SiO}} = 1,4$ $d_{\text{AlN}} = 1,4$	$10^{-10}$ $10^{-8}$
7	140 УД21-83-1 140 УД21-85-19	$d_{\text{AlN}} = 0,2$ ; $d_{\text{SiO}} = 1,4$ $d_{\text{AlN}} = 1,4$	$10^{-9}$ $10^{-7}$
8	140 УД21-83-11 СТМ 28-2-27	$d_{\text{AlN}} = 0,2$ ; $d_{\text{SiO}} = 1,4$ $d_{\text{AlN}} = 1,4$	$10^{-10}$ $10^{-8}$

Процеси 2, 3, 4, 7 проводилися на постійному зміщенні, інші процеси – при ВЧ зміщення. Як видно з таблиці, мінімальні струми витоку мають місце при товщині плівки оксинітриду алюмінію 1,4 мкм і оксиду кремнію 0,2 мкм і рівні  $10^{-10}$  А. Всі ці процеси проводилися при ВЧ зміщення, співвідношення тисків  $\text{Ar}:\text{N}_2 = 1:2$ , температурі підкладки  $200^\circ\text{C}$ .

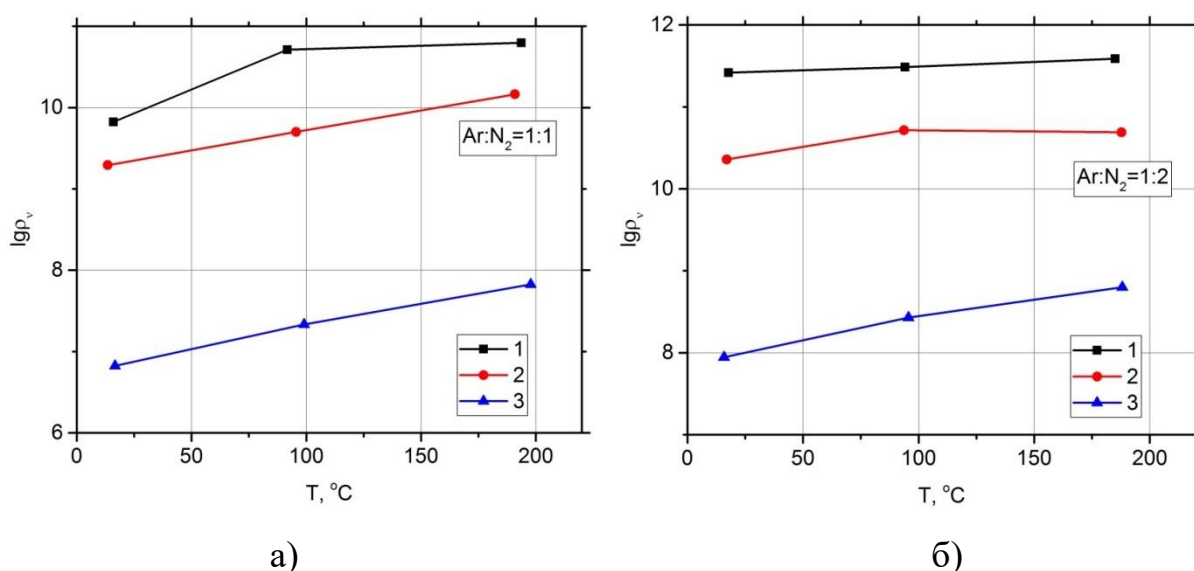


Рис. 3.18 Залежність питомого опору отриманих плівок оксинітриду алюмінію від температури підкладки, і співвідношенні реактивних газів  $Ar/N_2$  при різному потенціалі зміщення на підкладці 1 - ВЧ зміщення на підкладці; 2 - зміщення -50 В; 3 - підкладка заземлена.

#### Дослідження теплопровідності та механічної напруги плівок

Механічні напруги, що в плівках, можуть істотно змінювати властивості приладів, виготовлених на їх основі. Згідно з літературними даними, нітрид алюмінію має коефіцієнт лінійного розширення  $4,03 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ , оксид кремнію  $5,6 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ , кремній  $6,95 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$  [3.42]. Таким чином, нітрид алюмінію має коефіцієнт термічного розширення близьким по значенню з коефіцієнтом термічного розширення кремнію.

Були досліджені механічні напруги, що виникають в системі плівка-кремній. Зауважимо, що досліджувалася плівка з найкращими діелектричними параметрами. Механічні напруги визначалися за формулою:

$$\sigma = hE_s \frac{d_s^2}{r^2} 3(1 - \nu)d_f,$$

де  $E_s$  - модуль Юнга матеріалу підкладки;  $\nu$  - коефіцієнт Пуассона підкладки;  $d_s$  - товщина підкладки;  $d_f$  - товщина плівки;  $h$  - прогин диска на відстані  $r$  від центру.

Прогин контролювався мікроскопом. МП-4, а нагрів здійснювався ІК лампою КГ-500-220. При температурі 200 ° С виявити вигин підкладки не вдалося. Це можна

пояснити тим, що плівка має коефіцієнт термічного розширення сумірний з коефіцієнтом термічного розширення кремнію, а також, що співвідношення товщини підкладки-плівка було 100: 2.

Коефіцієнт теплопровідності оцінювали шляхом визначення теплового потоку через плівку по існуючим методам [3.43]. Коефіцієнт теплопровідності на зразках з найкращими діелектричними властивостями склав 0,012 кал/см з град. У той час плівка  $SiO_2$  має коефіцієнт теплопровідності 0,0017 кал/см з град [3.39].

Таким чином, отримана плівка має теплопровідність на порядок вище, ніж  $SiO_2$

### **3.2.3. Дослідження фазового складу плівок оксинітриду алюмінію здійснювали методам інфрачервоної спектроскопії**

Природу матеріалу плівок вивчали методом інфрачервоної спектроскопії за їх диференціальним (щодо чистої кремнієвої підкладки) спектрами пропускання в області  $1000-400\text{ см}^{-1}$  коливань зв'язків  $Al - O$  і  $Al - N$ . Інфрачервоні спектри пропускання та відбивання широко застосовуються для дослідження фазового складу тонкоплівкових матеріалів, контролю за змістом кількості пов'язаного водню, який ніяким іншим методом крім ІКС і ЯМР, не можна визначити. Тим часом наявність водню в діелектричних шарах впливає на багато його властивостей, в тому числі і на межі розділу напівпровідник-діелектрик. За допомогою інфрачервоних спектрів можна також оцінити ступінь пористості плівок і простежити кінетику фізико-хімічних перетворень в умовах різної обробки зразків [3.42].

*Дослідження інфрачервоних спектрів підкладок монокристалічного кремнію типу КБД-7,5*

Дослідження методами інфрачервоної спектроскопії тонких плівок переконливо показано [3.44], що цілий ряд експлуатаційних параметрів матеріалів (електрична міцність, струми витоку, коефіцієнт температурного розширення і ін.) переважно визначаються якістю самої підкладки, зокрема наявністю структурних і домішкових дефектів, пор, ступенем однорідності. Тому для достовірного аналізу фазового складу тонкоплівкових матеріалів, нанесених на підкладку монокристалічного кремнію, перш за все, вивчили ІК

спектри пропускання самої підкладки КДБ-7,5, щоб судити про ступінь чистоти і пористості вихідного матеріалу. Були зіставлені спектри "сухих" пластини, витриманих кілька діб в сухій закритій камері (ексикатор, осушений свіжопротертим оксидом кальцію), і "мочною" пластини, що пролежала 24 години над парами води. Отримані спектри представлені на рис. 3.19. Проведено аналіз на основі теорії груп.

Чистий монокристалічний кремній відноситься до кубічної сингонії з фактор-групою  $F_0$  [ $3m$  (07),  $z = 2$ , решітка типу алмаза, в інфрачервоних спектрах немає активних коливань за правилами симетрії. Проте внаслідок високої спорідненості до кисню в нормальних умовах поверхню кремнію покрита тонкою плівкою (близько  $30 \text{ \AA}$ ) діоксиду кремнію  $SiO_2$ , тому в ІК спектрах пропускання монокристалічного кремнію завжди виявляють дві слабкі смуги в області  $1200 - 400 \text{ см}^{-1}$ , які достовірно віднесені [3.45] до тетраедру ( $SiO_2$ ) "нативного" діоксиду кремнію. На підставі відомих даних [3.44] неприводимого уявлення  $\Gamma = A_1 (KP) + E (KP) + 2\Gamma_2 (KP, IK)$  такий тетраедричний групи ( $SiO_4$ ) дозволяє в ІК спектрах тільки два коливання  $F_2$ -типу:  $\nu_3$  ( $\nu_{as}$ ) близько  $1050 \text{ см}^{-1}$  і  $\nu_4$  ( $\delta_{as}$ ) близько  $625 \text{ см}^{-1}$ . Як видно із спектру крім цих дозволених по симетрії коливань ( $1100$  і  $615 \text{ см}^{-1}$ ), виявлено ряд слабких нечітких смуг:  $965, 900, 800, 500 \text{ см}^{-1}$ . Дві на них близько  $800$  і  $500 \text{ см}^{-1}$  можна було б віднести відповідно модам  $A_1$  ( $\nu_1$ ) і  $E$  ( $\nu_2$ ) порушеного тетраедра ( $SiO_4$ ) за даними [3.46], в широкі смуги близько  $965, 900, 740 \text{ см}^{-1}$  - до наявності неконтрольованих молекулярних домішок в кремнієвій матриці або утворення  $SiOH$  згідно досліджень ІК спектрів сорбованих парів води в порах  $SiO$  і  $SiO_2$  плівок [3.45].

Наші дані по ІК спектру "мочної" пластини кремнію теж узгоджуються з таким віднесенням, оскільки після перебування в мочної камері при кімнатній температурі інтенсивність смуг  $965, 900, 740 \text{ см}^{-1}$  зростає. Крім того в спектрі "мочного" кремнію виявлений низькочастотний зсув смуг  $\nu_3$  (від  $1100$  до  $1085 \text{ см}^{-1}$ ) і  $\nu_2$  (від  $500$  до  $450 \text{ см}^{-1}$ ) з одночасним розширенням їх півширини. Такі зміни смуг ( $SiO_4$ ) групи відомі [3.45] при реакціях перетворення монокристалічного діоксиду  $SiO_2$  в аморфний в умовах високотемпературного окислення. Для перевірки

правильності цього положення ми провели додаткове окислення пластини кремнію в парах води протягом 20-30 хв при температурі близько 800 °С. Інфрачервоний спектр окисленої пластини повністю співпадає з даними з атласу спектрів [3.40] для аморфного діоксиду кремнію. Цей результат є свідченням того, що і при нормальних умовах пари води атмосфери можуть змінювати поверхні стан "нативной" плівки  $SiO_2$  кремнієвих підкладок.

Таким чином, проведене дослідження інфрачервоних спектрів підкладки монокристалічного кремнію типу КДБ-7,5, площину (100) дозволяє вважати, що вона нестабільна внаслідок наявності дефектів включення і часу. Передбачається, що підкладка стабілізується по однорідності і щільності на стадіях жорсткої хімічної обробки і іонно-плазмового травлення.

Ідентифікація смуг інфрачервоних спектрів отриманих плівок нітриду алюмінію.

Кристалічний нітрид алюмінію  $AlN$  виключно стійок до жорстких окислювача і має гексагональну решітку типу вюрцита з пр. Гр.  $P6_3m$  з ( $C6_4v$ ) з двома формульними одиницями в елементарній комірці  $z = 2$  [3.38]. Коливальний спектр його описується неприводимим представленням  $\Gamma = A_1$  (КР, ІК) +  $2B$  (Н.А.) +  $E_1$  (КР, ІК) +  $2E_2$  (КР) з двома активними в інфрачервоних спектрах коливаннями  $A_1$  (близько  $900\text{ см}^{-1}$ ) і  $E_1$  (близько  $670\text{ см}^{-1}$ ).

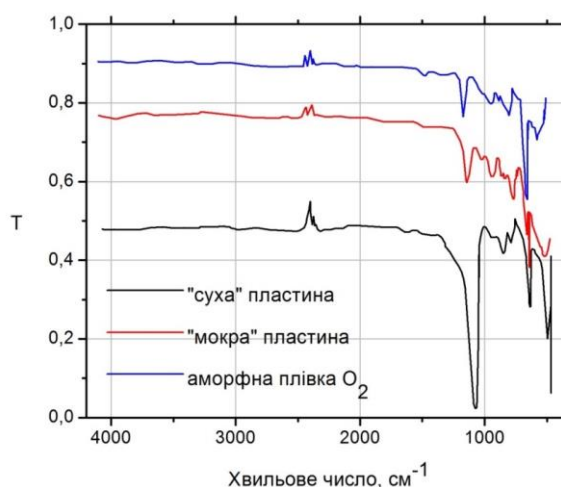


Рис. 3.19. Інфрачервоні спектри пропускання кремнієвої пластини КДБ-7,5 площину (100)

Однак в інфрачервоних спектрах шарів, осаджених з газової фази, виявлена [3.34] тільки одна смуга в області  $670\text{--}720\text{ см}^{-1}$ . Це може бути пов'язано з переходом від кристалічної до аморфної структури тонкоплівкових шарів внаслідок інших технологічних умов зародкоутворення.

Диференціальний спектр (щодо підкладки КДБ-7,5) плівкового нітриду алюмінію, отриманого за описаною вище технологією, представлений на рис. 3.20. Зафіксована інтенсивна смуга близько  $660\text{ см}^{-1}$  свідчить про утворення матеріалу типу  $AlN$ . Звертає на себе увагу також група смуг в області валентних коливань О-Н зв'язків ( $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ ) і смуга близько  $2100\text{ см}^{-1}$ , яку в ІК спектрах багатьох силікатів і плівкових композитів нітриду кремнії [3.42] відносять до коливань  $Si\text{--}H$  зв'язків.

Присутність смуг гидроси-груп в експериментальних спектрах свідчать як про пористості плівки конденсату, так і про наявність парів води в реакторі. Можливо також, що використовуються в технології гази аргон-азот містять домішки водню, яка в умовах іонізації гидрирують поверхню кремнієвої підкладки.

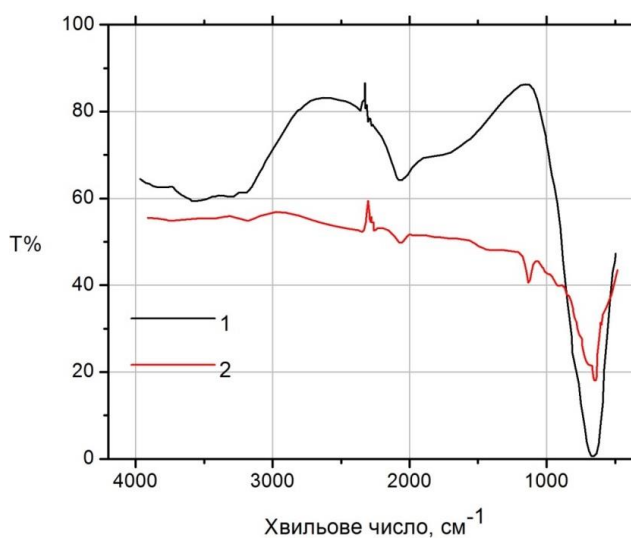


Рис. 3.20. Інфрачервоні спектри пропускання плівки  $AlN$  (1) і системи  $Si\text{--}AlN$  (2)

На рис.3.20 – крива 2 представлений також типовий спектр системи  $Si\text{--}AlN$ , де крім ідентифікованих смуг  $670\text{ см}^{-1}$  ( $AlN$ ) і  $2100\text{ см}^{-1}$  ( $SiH$ ),

виявляються ще й смуги кремнієвої підкладки ( $\nu_3$  - 110  $\text{см}^{-1}$  і  $\nu_4$  - 615  $\text{см}^{-1}$ ), а також смуги у вигляді перегинів на високочастотному крилі інтенсивної смуги 670  $\text{см}^{-1}$ , які, як описано вище, можуть бути віднесені до груп *Si-OH* або домішкових дефектів включення.

Проведена ідентифікація експериментальних інфрачервоних спектрів одержуваних плівок нітриду алюмінію необхідна для подальшого дослідження впливу параметрів технологічного процесу на фазовий склад і структуру конденсату на підкладці.

*Дослідження впливу режимів напilenня на інфрачервоні спектри отриманих плівок нітриду алюмінію*

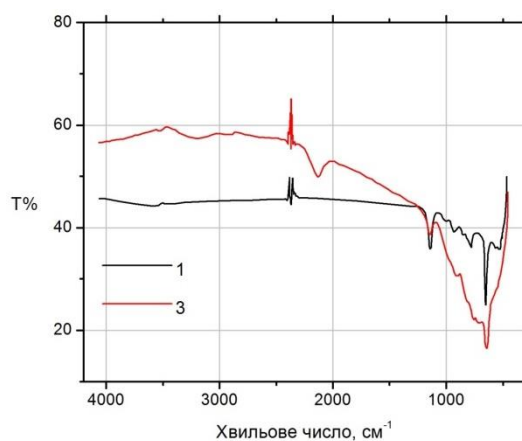
Було виготовлено 20 партій зразків по 2 зразки в кожній партії з варіюванням температури підкладки (від 25 до 400 ° С), потужності розряду (від 120 до 240 Вт), часу процесу розпилення (від 10 до 60 хв.) І співвідношення реактивних газів  $Ar : N_2 = 1: 1$  і  $1: 2$ . Режими і номери зразків представлені в таблицях 3.5 і 3.7.

Таблиця. 3.9.

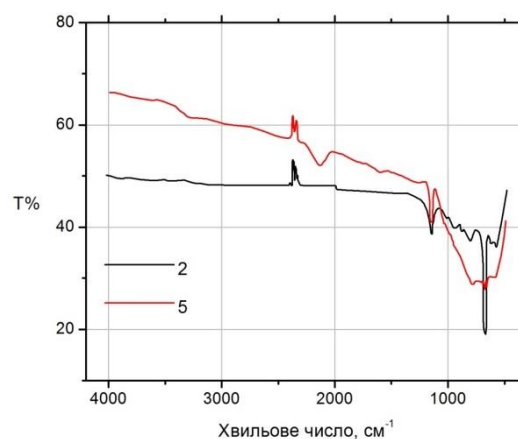
Режими отримання зразків № 11-20 при попередній відкачці до  $3 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст., щодо реактивних газів  $Ar: N_2 = 1: 2$  при загальному тиску  $3 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. і відстані мішень-підкладка 50 мм.

№№ зразка	Температура підкладка T, °C	Струм розряду I, A	Напруга розряду U, B	Час напilenня t, мин.
11	25	0,5	200	15
12	25	1,0	240	60
13	25	1,0	220	20
14	250	1,0	240	60
15	250	1,0	240	30
16	250	1,0	240	60
17	400	1,0	240	60
18	150	1,0	240	60
19	300	0,8	240	40
20	300	1,0	240	60

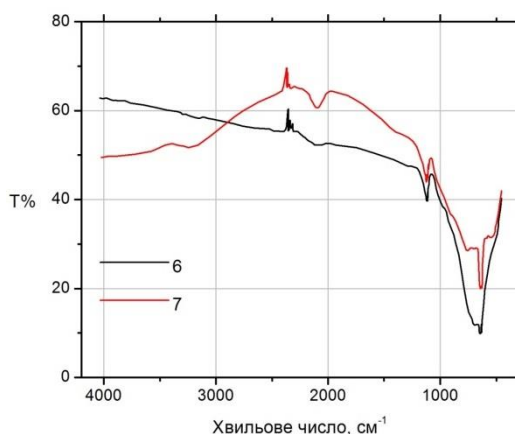
Контроль фазового складу плівок по їх інфрачервоних спектрах проводився, по-перше, по інтенсивності смуги  $670\text{ см}^{-1}$ , яка свідчить про наявність складу  $AlN$ , по-друге, по поглинанню в області гідроксо-груп ( $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ ) і гідрування підкладки  $Si-H$  ( $2100\text{ см}^{-1}$ ), по-третє, за кількістю перегинів високочастотного крила смуги  $670\text{ см}^{-1}$  (область від  $700$  до  $1000\text{ см}^{-1}$ ). У цій області спектра розташовані інтенсивні смуги можливих молекулярних угруповань типу  $Al_2O_3$ ,  $(AlO_6)$ ,  $(AlO_4)$ ,  $Si-O-Al$ , які типові для інфрачервоних спектрів природних мінералів класу базальтів, решітка яких побудована на основі кремнезему і бокситів [3.42]. Експериментальні спектри показані на рис. 3.21-3.24.



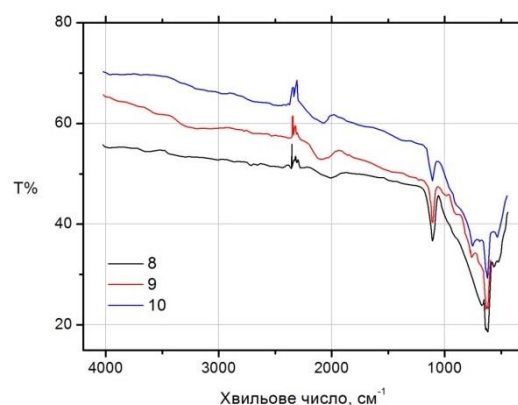
зразків №1 і №3



зразків №2 і №5



зразків №6 і №7



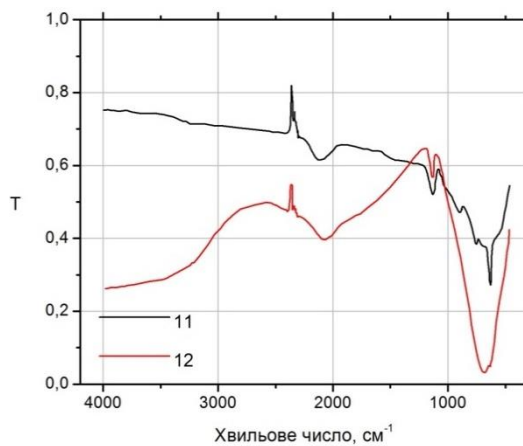
зразків №8, №9 та №10

Рис. 3.21. Інфрачервоні спектри пропускання

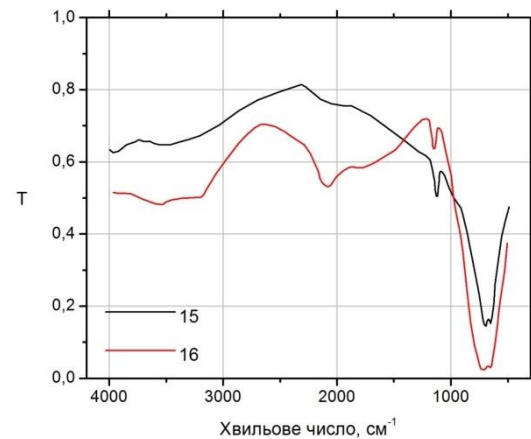
З огляду на складний рельєф одержуваних експериментальних спектрів в області  $700\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  і енергетичні умови плазмохімічних перетворень в реакторі, які можуть ініціювати утворення кристалітів зі зв'язками  $Al-O$ ,  $Si-O$ -



$Al$  і ін., представляється можливим утворення матеріалу плівки складного фазового складу типу твердих розчинів. Не виключено, що склад плівок відповідає оксинітрида типу  $Al_xO_yN_z$ , ніж простому нітриду  $AlN$ . За отриманими інфрачервоними спектрами можна судити, що в умовах низької потужності розряду - 120 Вт (№10 і №11) і при малому часу напилення - 10 хв. (№8, 9, 10) утворюються саме плівки складного фазового складу, що містять  $Al-O$  (близько 750  $cm^{-1}$ ),  $Si-OH$  (близько 950  $cm^{-1}$ ),  $Al-N$  (670  $cm^{-1}$ ) зв'язку.

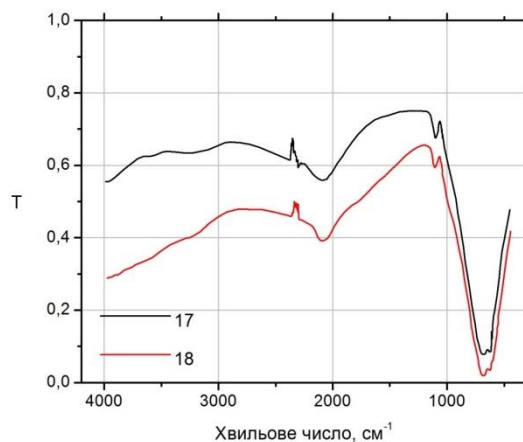


зразків №11 та №12

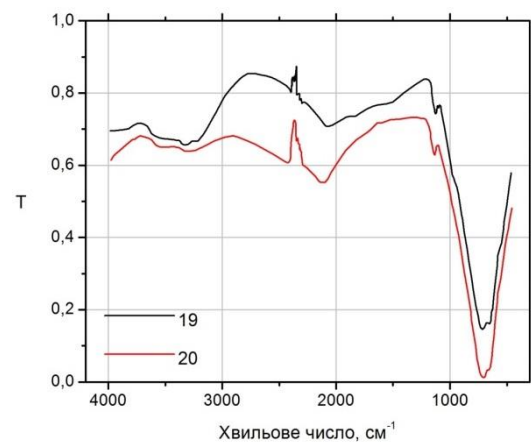


зразків №13 та №14

Рис. 3.22. Інфрачервоні спектри пропускання зразків №15 та №16



зразків №17 та №18



зразків №19 та №20

Рис. 3.23. Інфрачервоні спектри пропускання

Підвищуючи потужність розряду (до 240 Вт) і час напилення (до 1 год.), ймовірно створюються більш сприятливі умови для формування фази складу  $AlN$ . В спектрах при форсованому режимі виявляється дуже

інтенсивна широка смуга поглинання при  $670\text{ см}^{-1}$  симетричної форми (№12, №14, №16, №17, 18, №19, 20).

Настільки висока інтенсивність при значній напівширині смуги  $600\text{--}670\text{ см}^{-1}$  інфрачервоного спектра типова для ближнього порядку в загальному аморфної структури. Таке припущення знаходиться в згоді з результатами проведених електронографічних досліджень.

### **Дослідження впливу додаткового відпалу плівок нітриду алюмінію на їх інфрачервоні спектри**

Описаний в літературі спосіб оцінки ступеня пористості плівок оксидів кремнію шляхом додаткового відпалу в різних газових середовищах [3.45, 3.47], був застосований нами до плівок нітриду алюмінію.

Зразки витримували протягом 30 хв при температурі  $1040^\circ\text{C}$  в сухій камері ("сухий відпал") і парах води "мокрый відпал "). Зіставляли їх інфрачервоні спектри до і після відпалу. У ряді спектрів після додаткового відпалу не знайдено смуга  $670\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про деградацію  $\text{AlN}$ . Зникнення фази нітриду алюмінію супроводжувалося зростанням на підкладці (можливо з незахищеного боку) аморфного шару  $\text{SiO}_2$  (виникнення смуг  $1060$ , близько  $800$  і  $458\text{ см}^{-1}$ ).

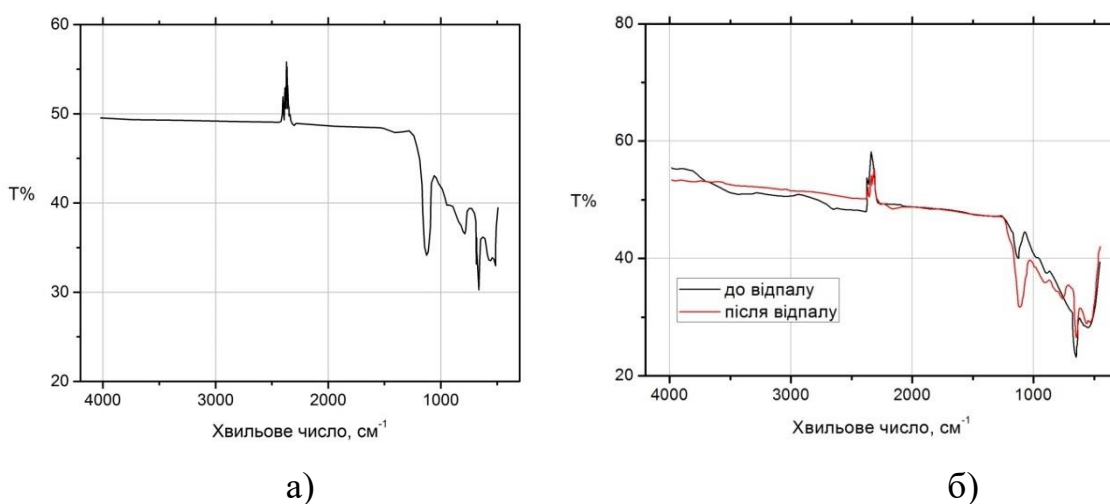


Рис. 3.24. ІКС пропускання після "сухого" відпалу зразка №2 (а) зразка №10 (б) при  $1043^\circ\text{C}$  протягом 30 хв

Звертає на себе увагу факт значного зниження інтенсивності гідроксо-груп і зв'язку  $Si-H$  ( $2100\text{ см}^{-1}$ ). Останні дві ознаки свідчать про ущільнення і дегідратації плівки. Істотної зміни спектра в області  $1000\text{--}700\text{ см}^{-1}$  не виявлено.

Таким чином, результати проведеного додаткового відпалу, можливо, свідчать про відсутність стабілізуючих структурних факторах, наприклад невідповідності стехіометричному складу  $Al/N$ .

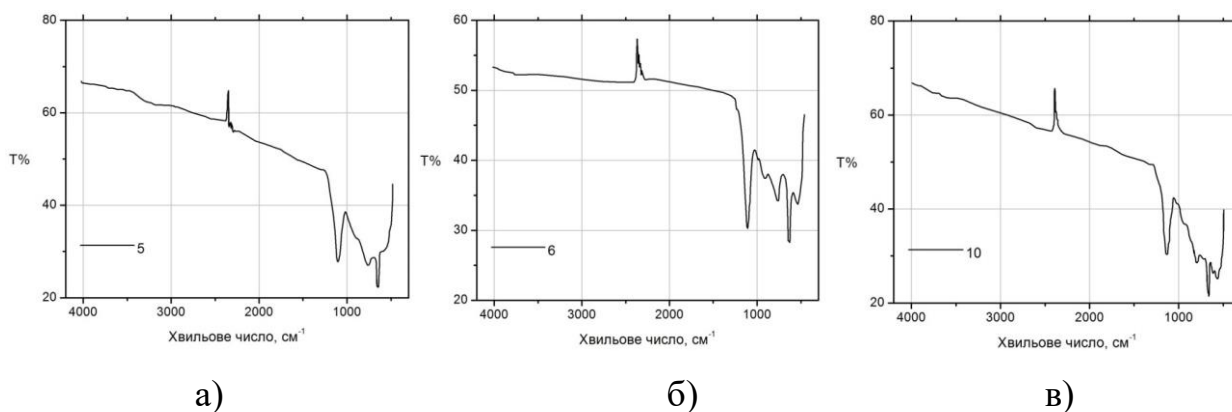


Рис. 3.24. ІКС пропускання після додаткового відпалу в парах  $H_2O$  зразка №2 (а), зразка №6 (б), зразка №10 (в) при  $1040\text{ }^{\circ}C$  протягом 30 хв

Таким чином, результати досліджень плівок оксинітриду алюмінію показали, що їм властиві досить високі значення діелектричних параметрів, низькі значення механічного напруження, високі теплопровідні властивості, що обумовлюють їх експлуатаційні можливості і, тим самим, є перспективними в мікроелектронній технології.

### 3.3.Формування метал-полімерних металодіелектричних наноструктурних систем

Результати наших попередніх досліджень, які представлені в роботах [3.48 -3.51] показали, що в зразках металодіелектричних композитів спостерігався неоднорідний розподіл нанорозмірної компоненти в діелектричному середовищі. Такий характер структури метал – полімерних композитів неоднозначно впливав на їх спектральні електромагнітні характеристики [3.52 -3.55]. Тому в продовження досліджень, з метою забезпечення однорідного розподілу металеві компоненти в полімерному

середовищі, виготовлено серії зразків з об'ємною концентрацією металевої компоненти від 1 до 40 % . В якості полімерному середовища застосовано епоксидна смола. Основні причини цього полягають у наступному: існує значна кількість видів епоксидних смол і отверждаючих компонентів, що дає можливість варіювати властивості сформованих матеріалів; епоксидні смоли мають високу адгезію як до компонентів наповнювачів так і до значної кількості матеріалів підкладки; для смол характерні низькі значення коефіцієнта усадка; реакція затвердіння не супроводжується виділенням летючих речовин; затверділі смоли мають високу хімічну стійкість та високі значення електроізоляційних параметрів [1.7].

Діелектричні спектри вимірювали методами імпедансу за допомогою наступного обладнання [3.51, 3.56]: в області низьких частот (3 мкГц – 20 МГц) використана вимірювальна система Novocontrol Alpha-A (основна похибка вимірювань імпедансу 0,2%); в області високих частот вимірювальна комірка Novocontrol BDS2100, імпедансний аналізатор Agilent 4291B ( робочий діапазоном частот 1 МГц-1,8 ГГц , основна похибка 10%); у НВЧ діапазоні - мікрохвильовий мережевий аналізатор Agilent E8364B. Магнітні спектри вимірювали імпедансним методом за допомогою мережевого аналізатора Agilent E5061B-3L5 та Agilent 16454A (точність вимірювань складає - 5% у діапазоні 1 МГц - 100 МГц, 10% у діапазоні 100 МГц - 300 МГц та 20% - на решті частотного діапазону). Відповідно до вимог методики вимірювань підготовлені зразки композитів необхідної геометричної форми. Приклади експериментальних дисперсійних залежностей комплексної діелектричної проникності та дійсної та уявної частин комплексної магнітної проникності метал – полімерних композитів на основі нікелю наведені на рис.3.25 та рис.3.26.

Необхідно зазначити, що значення дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності досліджуваних зразків достатньо сильно залежать від концентрації металевих включень. Зокрема, збільшення вмісту металевої компоненти в об'ємі композиту, як правило, призводить до

підвищення ефективної діелектричної проникності, та втрат на провідність композиту в досліджуваному діапазоні частот. Наприклад, зі зміною концентрації Ni в зразках від 0 до 40% дійсна частина комплексної діелектричної проникності зростає на 2 порядки, а уявна частина – на 6-7 порядків на низькій частоті.

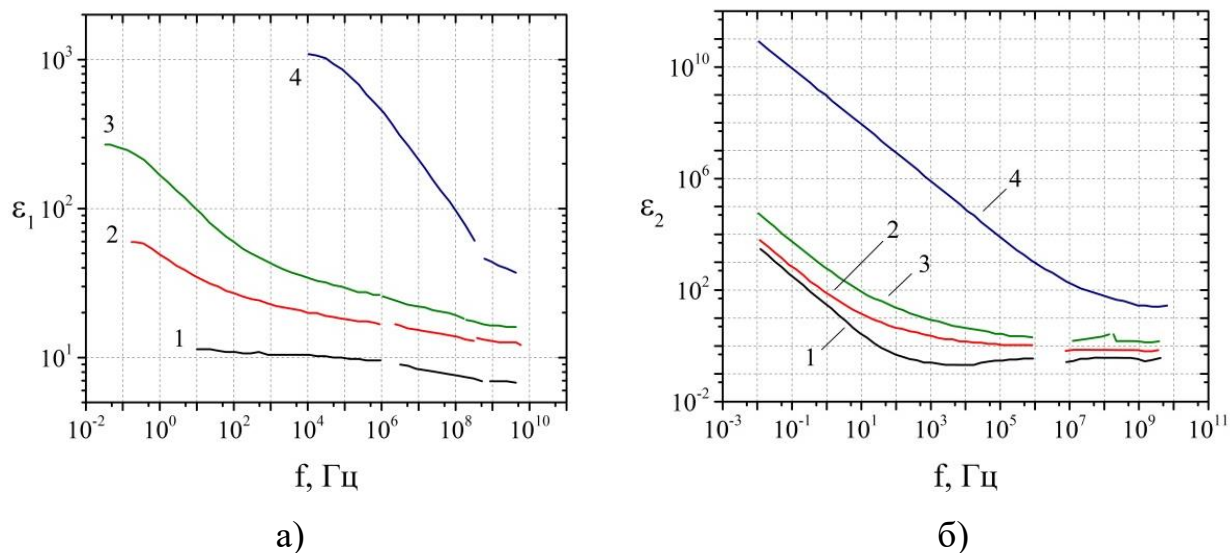


Рис. 3.25. Частотна залежність дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної діелектричної проникності при різних значеннях об'ємної концентрації нанорозмірної металевої компоненти (нікелю) в композитній системі метал – полімер: 1 – 0,12; 2 – 0,23; 3 – 0,32; 4 – 0,4

З рис. 3.26 видно, що для всіх досліджуваних зразків спостерігається магнітна дисперсія в діапазоні частот 1 МГц-3 ГГц. Як правило, збільшення концентрації феромагнітних включень призводить до збільшення значень, як діелектричної, так і магнітної проникності в усьому діапазоні частот. Аналіз спектрів композитів нікель – полімер показує, що в основний максимум магнітних втрат має місце на частотах вище 3 ГГц, тобто вище частотного діапазону наших експериментальних досліджень [3.48]. Крім того, в області 100 МГц і 1 ГГц спостерігається локальний максимум. Слід також зазначити, що магнітні властивості досліджуваних композитів феромагнітний метал – полімер в основному визначаються концентрацією феромагнітних включень і меншою мірою залежать від характеру (однорідності) розподілу нанодисперсної феромагнітної компоненти в матриці [3.58, 3.59].

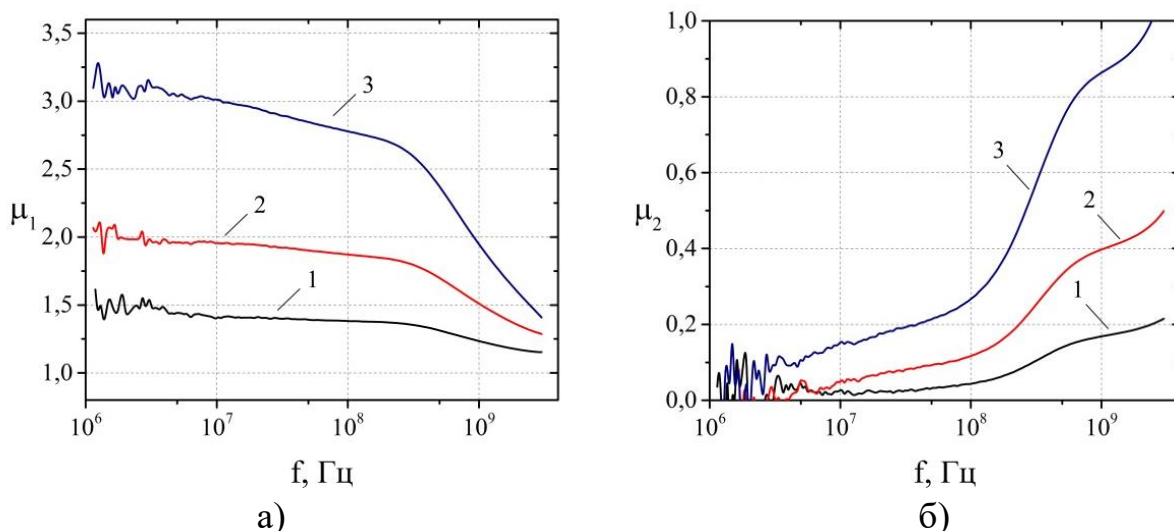


Рис. 3.26. Частотна залежність дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної магнітної проникності при різних значеннях об'ємної концентрації нанорозмірної металевої компоненти (нікелю) в композитній системі метал – полімер: 1 – 0,12; 2 – 0,23; 3 – 0,4

Дослідження структури та складу. Структура металодіелектричних композитних матеріалів досліджена методом растрової електронної мікроскопії. Рентгеноструктурний аналіз досліджуваних зразків композитів було проведено за допомогою багатofункціонального дифрактометра Ultima IV. Приклади результатів досліджень структури та складу зразків композитів нікель – полімер наведені на рис. 3.27.

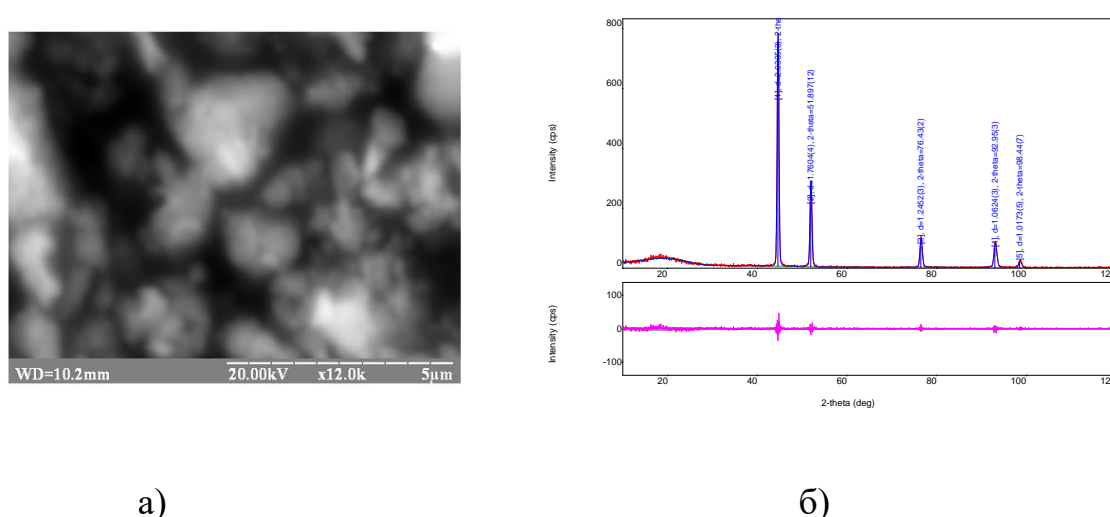


Рис. 3.24. Знімок растрової електронної мікроскопії зразків композитів нікель – полімер (а), (б).

Нанодисперсна фаза металу являє собою кластери розміром 20 – 70 нм.

Аналіз результатів експериментальних досліджень показав, що високий рівень діелектричних, так і магнітних втрат композитів нікель – полімер в НВЧ діапазоні є позитивною ознакою для їх перспективного застосування в якості поглинаючих або екрануючих матеріалів. Тобто, змінюючи концентрацію металевих включень, можна формувати на їх основі матеріали з прогнозованими спектральними характеристиками [3.56, 3.57 ].

Для оцінки та достовірного прогнозування можливостей прикладного застосування таких композитів являються доцільними встановити апроксимаційні моделі експериментально одержаних дисперсійних та концентраційних залежності ефективних комплексних діелектричної та магнітної проникності реальних нанокомпозитних структур нікель – полімер.

Для вибірки експериментальних даних нанокомпозитів нікель – полімер, наприклад, з концентрацією нанодисперсної компоненти металу від 0,1 до 0,4 долі об'єму дійсню та уявну частини комплексних діелектричної та магнітної можна описати за вказаних умов та значеннях коефіцієнта детермінації ( $\xi$ ) наступними аналітичними виразами:

$$\varepsilon_1 = 52,33 + 2,06 \cdot 10^{-8} f - 17,65w + 3,34 \cdot 10^{-18} f^2 + 0,92w^2 - 3,29 \cdot 10^{-9} fw,$$

$$\text{якщо } \begin{cases} 10^4 \Gamma_{\mathcal{U}} \leq f \leq 10^{10} \Gamma_{\mathcal{U}}, \\ 0,1 \leq w \leq 0,4. \end{cases}, \quad \xi \geq 0,882;$$

$$\varepsilon_2 = 1,89 \cdot 10^7 - 0,02f - 2,03 \cdot 10^6 w + 4,22 \cdot 10^{-12} f^2 + 2,35 \cdot 10^5 w^2 - 1,38 \cdot 10^{-3} fw,$$

$$\text{якщо } \begin{cases} 1\Gamma_{\mathcal{U}} \leq f \leq 10^{10} \Gamma_{\mathcal{U}}, \\ 0,1 \leq w \leq 0,4. \end{cases}, \quad \xi \geq 0,791;$$

$$\mu_1 = 0,66 + 1,31 \cdot 10^{-10} f + 0,07w - 1,07 \cdot 10^{-20} f^2 - 1,15 \cdot 10^{-4} w^2 - 5,42 \cdot 10^{-12} fw,$$

$$\text{якщо } \begin{cases} 10^6 \Gamma_{\mathcal{U}} \leq f \leq 10^{10} \Gamma_{\mathcal{U}}, \\ 0,1 \leq w \leq 0,4. \end{cases}, \quad \xi \geq 0,953;$$

$$\mu_2 = 0,09 - 6,12 \cdot 10^{-11} f - 6,58 \cdot 10^{-3} w + 5,87 \cdot 10^{-21} f^2 + 8,05 \cdot 10^{-5} w^2 + 3,03 \cdot 10^{-12} fw,$$

$$\text{якщо } \begin{cases} 10^6 \Gamma_{\mathcal{U}} \leq f \leq 10^{10} \Gamma_{\mathcal{U}}, \\ 0,1 \leq w \leq 0,4. \end{cases}, \quad \xi \geq 0,944;$$

Встановлені аналітичні вирази для опису експериментальних даних нанокompозитів нікель – полімер представляють практичний інтерес для моделювання наноструктурних систем, з заданими дисперсійними характеристиками.

### **3.4. Висновки по розділу 3**

Проведено комплексні експериментальні оптичні (у діапазоні спектра  $\lambda=0.2\div1.1$  мкм) і електронно-мікроскопічні дослідження отриманих методом вакуумного напилення нанорозмірних плівок нікелю, хрому і міді з ваговими товщинами від 0.3 до 2.0 нм на скляних та кварцових підкладках.

Показано вплив технологічних режимів осадження і нанорозмірних плівок досліджуваних металів на їх морфологічну структуру поверхні. На підставі експериментальної інформації показано вплив на формування нанорозмірних плівок міді, нікелю та хрому діелектричного шару (підкладки). Встановлено, що острівцеві плівки міді, нікелю і хрому на кварцових підкладках мають статистично неоднорідну структуру. Показано, що достовірну оцінку параметрів мікроструктури острівцевих плівок необхідно проводити з урахуванням розподілу частинок за розмірами. Аналіз розподілу частинок за розмірами в процесі росту острівцевих плівок міді на різних підкладках дозволив оцінити механізми їх утворення на різних стадіях росту і способи управління цим процесом з метою отримання нанодисперсних середовищ з необхідними структурними параметрами.

Встановлено суттєвий вплив мікроструктури досліджених плівок на їх оптичні властивості. Показано, що смуги в спектрах пропускання і відбиття, які мають місце для міді в макроскопічних обсягах, спостерігаються і в нанорозмірних плівках поблизу 0,25 мкм, 0,32 мкм, 0,48 мкм. При цьому спостерігається зміщення смуги в області від 0,7 мкм до 0,62 мкм в острівкових плівках міді зі зменшенням їх вагової товщини. Зроблено висновок, що значення оптичних параметрів нанорозмірних структур можна



задавати за допомогою оптимізації параметрів мікроструктури (технологічних режимів їх формування)

Досліджено вплив технологічних режимів синтезу плівок оксинітриду алюмінію методом магнетронного реактивного розпилення на їх фізико-хімічні параметри. Досліджено методами ІЧ і оже-спектроскопії та електронної мікроскопії, елементний, фазовий і структурний склад синтезованих плівок. Обговорено особливості спектральних і електрофізичних параметрів плівок. Досліджено хімічна стійкість плівок. Отримано рекомендації по режимах синтезу плівок, які забезпечують оптимізацію електрофізичних параметрів на заданих експлуатаційних властивостях.

Виготовлені металодіелектричні композити нікель – полімер та досліджено їх мікроструктура, склад методами електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу. Досліджено діелектричні спектри та спектри провідності металодіелектричних композитних матеріалів в діапазоні частот  $1\text{--}10^{10}$  Гц. Досліджено частотні залежності комплексної магнітної проникності в діапазоні частот  $10^6\text{--}3\cdot 10^9$  Гц 3) Наявність в сформованих метал-полімерних структурах діелектричних та магнітних втрат, обумовлених дисперсією комплексної діелектричної та магнітної проникності в НВЧ діапазоні, робить дослідження даних композитів перспективними з точки зору використання їх для поглинання та екранування електромагнітної енергії.

Таким чином, результати досліджень мікроструктури та оптичних властивостей нанорозмірних плівок міді, нікелю та хрому будуть використані для визначення їх оптичних параметрів за допомогою експериментально-аналітичних методів, представлених в розділі 2. Дані результати є основою для розробки наноструктурних систем з заданими оптичними характеристиками та створення функціональних пристроїв для застосування в оптоелектроніці, інформаційних та енергозберігаючих технологіях.

За результатами досліджень, наведених у даному розділі, автором опубліковано роботи [1.216, 3.5, 3.30, 3.35, 3.44, 3.48 - 3.59].

#### **РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ СПЕКТРАЛЬНИХ ТА РОЗМІРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ПАРАМЕТРІВ НАНОРОЗМІРНИХ КОМПОНЕНТ В МЕТАЛОДІЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОСТРУКТУРНИХ СИСТЕМАХ**

Достовірною інформацією про ЕМ властивості нанорозмірних компонент металів представляє значний практичний інтерес для формування наноструктурних металодіелектричних систем та розробки і конструювання на їх основі функціональних пристроїв та вирішенні фундаментальних завдань сучасної електродинаміки. Водночас з точки зору ЕМ властивостей нанорозмірних структур металів вельми важлива, та обставина, що при зменшенні їх розміру нижче певного значення ЕМ параметри (електрична поляризованість  $\alpha = \alpha_1 - i\alpha_2$ , діелектрична проникність  $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$  і т. п.) стають розмірно-залежними та відрізняються від відповідних параметрів металів в масивному стані [1.14, 1.170]. Разом з тим механізми поглинання ЕМ випромінювання в металодіелектричних системах вивчені ще недостатньо, зокрема не з'ясована роль розмірних залежностей ЕМ параметрів окремої металевої частки [1.92, 1.109]. В той же час, як відомо, ЕМ параметри реальних металодіелектричних наноструктурних систем в значній мірі залежать від мікроструктури нанорозмірних компонент, відповідно від технології їх виготовлення і зазвичай апіорі невідомі. Зокрема, в процесі формування наноструктурної металодіелектричної системи між її компонентами можуть утворюватися поверхневі або бар'єрні шари, властивості яких також необхідно знати для адекватного прогнозування ЕМ характеристик усієї системи. При цьому очевидно, що спрямована зміна мікроструктури шарів також може служити одним з механізмів прогнозованої модифікації їх властивостей.

З аналізу літературних джерел у розділі 1 слідує, що на даний час експериментальна інформація про ЕМ параметри нанорозмірних частинок металів вкрай обмежена та представлена для випадку ряду обмежень по

мікроструктурі нанодисперсних систем та спектральному діапазону [1.73, 1.94, 1.96, 1.100]. Зокрема дослідження, головним чином, фокусувалися на спектральній області від 0,4 мкм до 1,0 мкм (видимій, ближній ІЧ) [1.94]. При цьому мікроструктура нанодисперсної системи оцінюються формально за умови її статистичної однорідності. Більш детальні кількісні експериментальні дослідження ЕМ характеристик НЧ металів (зокрема міді, нікелю, хрому) в наноструктурних системах з неоднорідною структурою у відомих нам публікаціях не виявлено. Як правило, фундаментальні та практичні задачі формування нанокомпозитних структур та оптимізації характеристик функціональних елементів на їх основі, розв'язуються з використанням теоретичних характеристик або за умови тотожності ЕМ параметрів нанорозмірної металевої компоненти відповідним параметрам металів в макроскопічних об'ємах [1.28, 1.239, 4.1, 4.2.]. В той же час теоретичні розмірні залежності суперечливі і більшість теоретичних моделей не здатні описати розмірні зміни ЕМ параметри наночастинок (див. розділ 1). Крім того, між визначеними оптичними параметрами наноструктурних систем та їх експериментальними значеннями існують значні розбіжності, що ставить під сумнів достовірність їх прогнозування [1.170, 1.220].

При цьому проблемою подібних експериментальних досліджень є те, що ЕМ параметри нанорозмірних частинок недоступні безпосереднім вимірам. Вирішення цих проблем забезпечують методи визначення експериментальних ЕМ характеристик нанорозмірних компонент на основі експериментальних значень тих або інших характеристик електромагнітного відгуку наноструктурних систем таких як острівцеві металеві плівки або композитні структури. У попередніх розділах (див. розділ 2, розділ 3), при подальшому розвитку експериментально-аналітичного підходу були представлені розроблені методи визначення ЕМ параметрів нанорозмірних компонент в одношарових та в складі шаруватих систем з неоднорідною структурою, яка, як правило, характерна на практиці для більшості реальних наноструктурних систем. Зокрема відзначено, що для визначення

експериментальних ЕМ параметрів нанорозмірних частинок металів в системі нанорозмірна острівцева плівка (одношарова структура) кращою для використання в оптичному діапазоні спектра є модель електромагнітного відгуку двовірної наноструктурних систем заснованої на застосуванні спектrophотометрических рівнянь Розенберга з урахуванням статистичного аналізу розподілу частинок за розмірами. Такий підхід дозволив підвищити точність оцінки експериментальних значень ЕМ параметрів нанорозмірних частинок в реальних наноструктурних системах без додаткових обмежень щодо неоднорідності мікроструктури (зокрема функції розподілу частинок за розмірами) таких систем.

У даному розділі наведені результати досліджень ЕМ властивостей нанорозмірних структур міді, нікелю та хрому в розширеному оптичному спектральному діапазоні (ближній УФ, видимий, ближній ІЧ області спектру) при кімнатній температурі  $T = 300\text{K}$ . які проведені на основі експериментально – аналітичного підходу (див. розділ 2) за допомогою розроблених експериментально - аналітичних методів з урахуванням аналізу статистики розподілу металевих включень за розмірами для систем зі статистично неоднорідною структурою [2.18, 2.23, 4.3 – 4.7]. Ці методи засновані на експериментальних електронно-мікроскопічних і спектrophотометричних дослідженнях наноструктурних металодіелектричних систем, результати яких представлені в розділі 3. Значення електромагнітних параметрів, одержаних на основі розроблених експериментально - аналітичних методів в оптичному спектральному діапазоні, надалі будемо називати – експериментальними величинами оптичних параметрів.

Встановлені експериментальні залежності ЕМ параметрів нанорозмірних компонент міді, нікелю та хрому апроксимовані відповідними аналітичними виразами.

#### **4.1. Нанорозмірні компоненти на основі міді в металодіелектричних наноструктурних системах**

Аналіз літературних даних (розділ 1) свідчить, що нанорозмірні частинки та шари на основі міді є перспективними для застосування в наноструктурних системах при вирішенні прикладних завдань, що обумовлено її властивостями. На практиці при формуванні таких систем важливою необхідною умовою є наявність достовірної інформації про значення ЕМ параметрів їх нанорозмірних компонент. Водночас, ЕМ характеристики таких структур та вплив мікроструктури нанорозмірних компонент міді, зокрема в реальних шаруватих металодіелектричних системах на їх властивості вивчений недостатньо.

Даний підрозділ присвячений експериментальному дослідженню ЕМ властивостей в оптичному діапазоні спектру нанорозмірних частинок та шарів на основі міді в одношарових та шаруватих системах.

##### **4.1.1 Результати експериментальних досліджень нанорозмірних частинок на основі міді**

Експериментальні значення питомої комплексної електричної поляризованості нанорозмірних частинок міді були визначені за допомогою експериментально-аналітичного методу для систем зі статистично неоднорідною структурою на основі спектрофотометричних систем рівнянь Розенберга та експериментальних електронно-мікроскопічних і спектрофотометричних дослідженнях на двовірних наноструктурних металодіелектричних системах. В даному випадку двовірна металодіелектрична система представляла острівцеві плівки міді (моношари нанорозмірних частинок – острівців міді) на прозорій підкладці (плавлений кварц). Електронно-мікроскопічними дослідженнями встановлено (див. розділ 3), що зразки мали острівцеву статистично неоднорідну структуру з середнім розміром сферичних наноострівців  $D_0 = 3 - 8$  нм і їх концентрацією на поверхні кварцевих підкладок  $N_0 = (4.5 - 9.4) \times 10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Вибір значень  $\alpha =$

$\alpha_1 - i\alpha_2$ , які мають фізичний сенс для розглянутого діапазону  $\lambda$ , проводився відповідно до принципів викладених в розділі 3.1 (аномальна дисперсія ефективної діелектричної проникності в області дипольного резонансу окремої частинки). Зокрема, фізичний сенс має математичний корінь зі значеннями  $P1 < 0$ ,  $P2 > 0$  у області  $\lambda \leq \lambda_R$ , а корінь  $P1 < 0$ ,  $P2 < 0$  в діапазоні  $\lambda > \lambda_R$ . Визначені спектральні залежності комплексної питомої електричної поляризованості наночастинок міді при різних значеннях діаметру  $D_0$  частинок представлені на рис. 4.1.

Інтерес представляє порівняльний аналіз одержаних експериментальних значень  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  наночастинок міді з відповідними характеристиками модельних сферичних частинок  $\alpha_{1Cu}$ ,  $\alpha_{2Cu}$  з властивостями, характерними для "масивної" міді (в макроскопічних обсягах). Експериментальні оптичні параметри міді в макроскопічних обсягах досліджувались в багатьох роботах [1.30, 4.8-4.10, 4.17, 4.18], проте найбільш часто для аналізу оптичних властивостей металів використовуються дані, представлені в роботах Johnson P.B., Christy R.W. Розрахунок  $\alpha_{1Cu}$ ,  $\alpha_{2Cu}$  виконано на основі значень оптичних констант  $n$  і  $k$  для міді в макроскопічних об'ємах, наведених в роботі [4.8] за допомогою виразу (1.5) та (3. 1), (3. 2). Зокрема, для випадку сферичної частинки (фактор форми частинки  $f = 1/3$ )  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  визначається співвідношеннями [1.14, 1.18]:

$$\alpha_1 = \frac{3[(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m) + \varepsilon_2^2]}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (4.1)$$

$$\alpha_2 = \frac{9\varepsilon_m\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}. \quad (4.2)$$

Для досягнення відповідності між розрахунковими і експериментальними значеннями  $\alpha$  розрахунки проведені по співвідношенням (4.1), (4.2) за умови що  $\varepsilon_m = (1 + \varepsilon_0)/2$ , де  $\varepsilon_0$  –

діелектрична проникність при значеннях  $\varepsilon_0 = 1$  та  $\varepsilon_0 = 2,38$  (плавлений кварц). Спектральні залежності  $\alpha_{1Cu}$ ,  $\alpha_{2Cu}$  наведені на рис. 4.2.

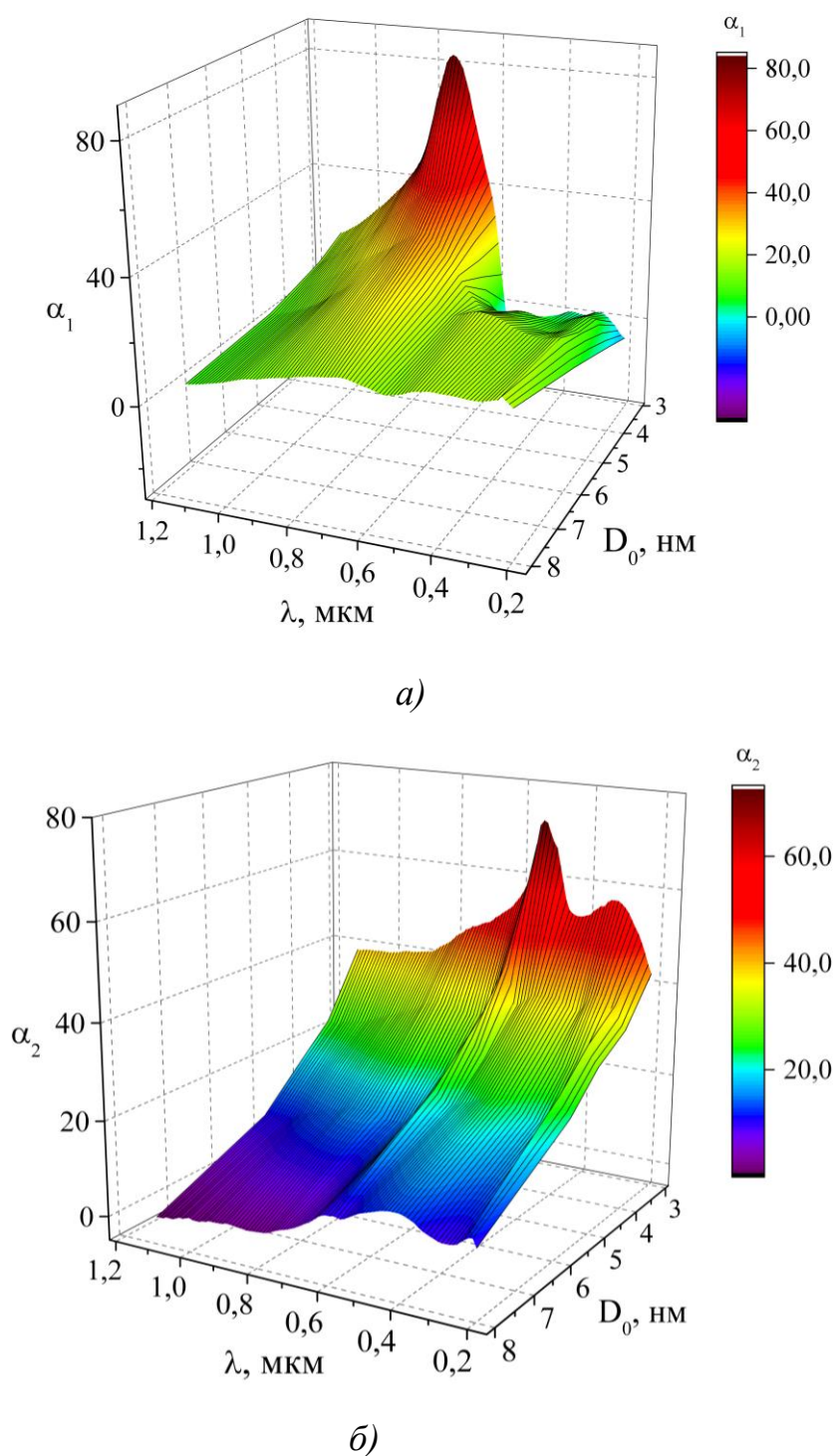


Рис. 4.1. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної питомої електричної поляризованості нанорозмірних частинок міді (в МД системі – острівцева плівка міді на кварцевій підкладці) при різних значеннях розміру  $D_0$  частинок



Із рис.4.1 рис. 4.2 видно, що спектральні залежності  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  наночастинок міді якісно і кількісно суттєво відрізняються від відповідних залежностей для модельних сферичних частинок з властивостями міді в макроскопічних об'ємах. При цьому питома поляризованість по абсолютній величині значно зростає із зменшенням  $D_0$ . При збільшенні розміру наночастинок міді від 3 нм до 8 нм розбіжності зменшуються, а значення  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  майже наближуються до значень  $\alpha_{ICu}$ ,  $\alpha_{2Cu}$ .

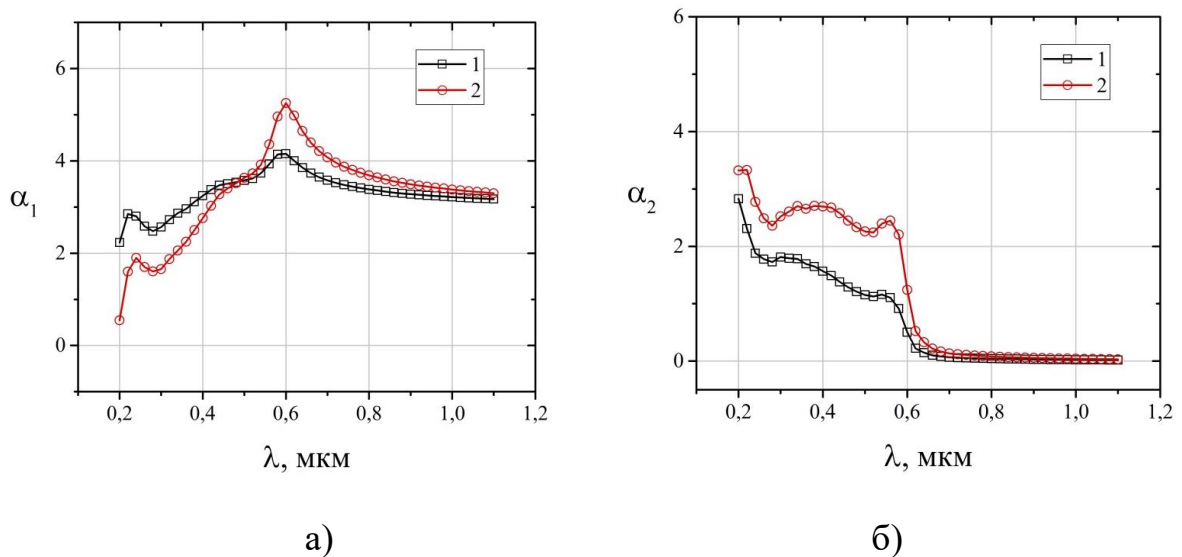


Рис. 4.2. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної питомої електричної поляризованості нанорозмірних частинок міді для модельної сфери з значеннями електромагнітних параметрів характерними для міді в макроскопічному об'ємі [4.8] при різних значеннях  $\epsilon_m$ : 1 –  $\epsilon_m = 1$ ; 2 –  $\epsilon_m = 1.69$

В спектральних залежностях  $\alpha_2$  в інтервалі 0,2 – 1,1 мкм спостерігається ряд смуг. А саме, в області довжин хвиль біля 0,6 мкм, 0,31 – 0,47 мкм та менше 0,25 мкм. Необхідно відмітити, що області довжин хвиль 0,6 мкм зі зменшенням розміру частинки міді від 8 нм до 3,2 нм максимум смуги явно зміщується у блакитну область спектру та зростає його інтенсивність. При цьому спостерігається тенденція до зміщення піка в області 0,25 мкм в низькочастотну область при зменшенні розміру частинок,

а положення піків в спектральній області в околиці 0,31 мкм для частинок різного розміру знаходиться в межах точності методу визначення.

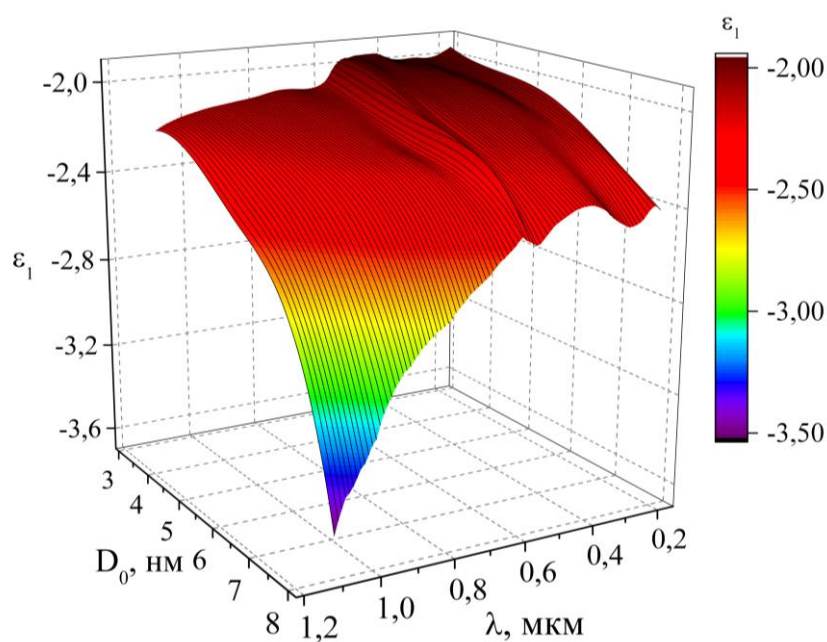
Оскільки в багатьох прикладних задачах в якості ЕМ параметрів НЧ металів використовують комплексну діелектричну проникність  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  та комплексний показник заломлення виникає необхідність у оцінці цих параметрів для досліджуваних матеріалів. Комплексна діелектрична проникність нанорозмірних частинок металу визначалась по їх експериментальним значенням питомої комплексної електричної поляризованості за допомогою виразу (1.5), а в випадку сферичної частинки з співвідношень (4.1), (4.2). Як наголошується в [1.12, 1.93], вирази (4.1), (4.2) справедливі для будь-яких значень  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$  що задовольняють нерівності:

$$2\pi n \frac{R_0}{\lambda} \ll 1 \quad (4.3)$$

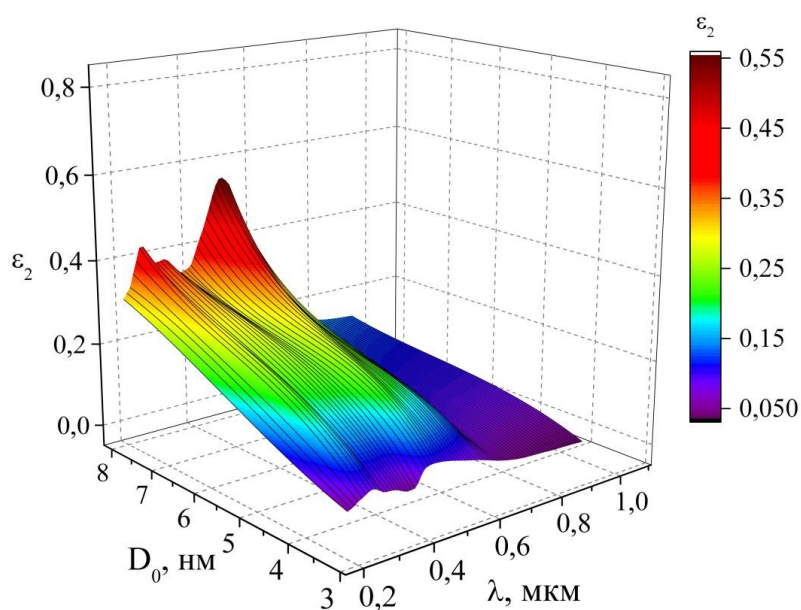
Ця обставина виправдовує використання у вказаних виразах для оцінки значень  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$  НЧ з розмірами менше 10 нм в досліджуваному оптичному діапазоні спектру. Спектральні залежності показника заломлення  $n$  та поглинання  $k$  нанорозмірних частинок міді оцінювалися із спектральних залежностей діелектричної проникності за допомогою співвідношень, (2.8). На рис. 4.3 та рис.4.4 представлені одержані на основі експериментально-аналітичного методу спектральні та розмірні залежності  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$ , а на рис.4.5 і рис. 4.6  $n$  і  $k$  нанорозмірних частинок міді з розміром від 3 нм до 8 нм та для модельних сферичних частинок з властивостями міді в макроскопічних об'ємах.

Із рис. 4.3 видно, що значення  $\varepsilon_2$  падають при зменшенні розміру частинок. Аналіз отриманих спектрів показує, що в дисперсійних кривих  $\varepsilon_2$  наночастинок міді в спектральному інтервалі 0,2 – 0,6 мкм спостерігається складна смуга, яка складається з ряду екстремумів, зокрема в областях 0,52 – 0,42 мкм, 0,29 – 0,24 мкм та більш слабо вираженої структури при 0,34 – 0,31 мкм. Слід звернути увагу на те, що піки в області 0,52 – 0,42 мкм

зміщуються в сторону коротких довжин хвиль, а в області 0,29 – 0,24 мкм в сторону більших довжин хвиль при зменшенні розміру частинок від 8 нм до 3,2 нм.



a)



б)

Рис. 4.3. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок міді (в МД системі – острівцева плівка міді на кварцевій підкладці) при різних значеннях розміру  $D_0$  частинок

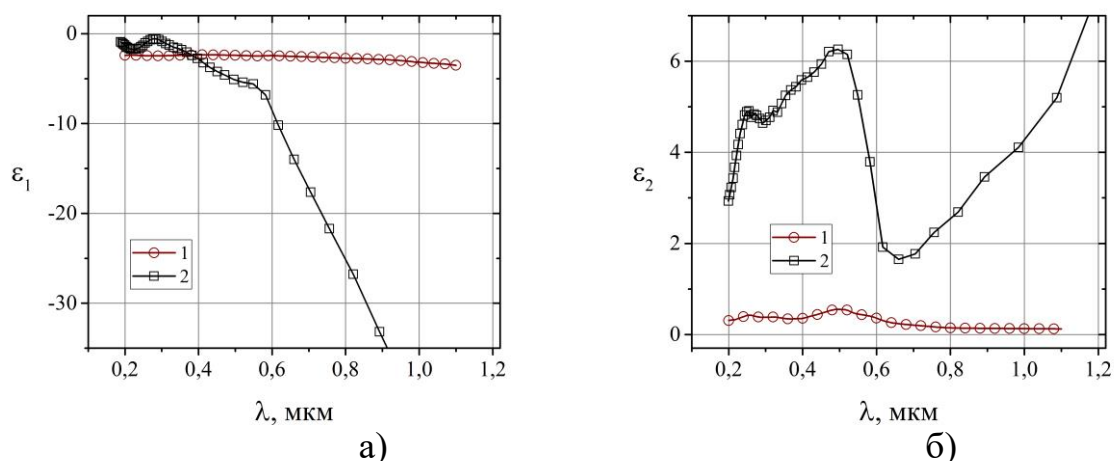


Рис. 4.4. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок міді: 1 – експериментальна для частинок з розміром  $D_0 = 8$  нм; 2 – для модельної сфери з властивостями міді в макроскопічних об'ємах [4.8]

Крім того, в досліджуваному діапазоні спектру  $\varepsilon_1$  має негативні значення для усіх розмірів частинок. З метою виявлення особливостей спектральних залежностей  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$  нанорозмірних частинок міді порівняємо їх з відповідними характеристиками  $\varepsilon_{1Cu}$  і  $\varepsilon_{2Cu}$  для міді в макроскопічному об'ємі. Значення  $\varepsilon_{1Cu}$  і  $\varepsilon_{2Cu}$  в спектральному діапазоні 0,19 – 1,9 мкм були визначені на основі даних про оптичні константи  $n$  і  $k$  для міді в макроскопічних об'ємах, які наведені в роботі [4.8]. В дисперсії  $\varepsilon_{2Cu}$  мають місце смуги з піками в області довжин хвиль 0,25, 0,32, 0,49 мкм, а також різкий ріст значень  $\varepsilon_{2Cu}$  при  $\lambda$  більше 0,6 мкм. Як відмічено в оглядових роботах [1.30, 4.8-4.10] вказані смуги при енергії більше 2,1 eV обумовлені міжзонними переходами, що мають місце для міді в макроскопічних об'ємах.

Зіставлення експериментальних спектральних залежностей  $\varepsilon_2$  нанорозмірних частинок міді з відповідними їм для макроскопічного об'єму матеріалу показує, що вони якісно подібні. При цьому мають місце розбіжності, які полягають в наступних особливостях. Це передусім зменшення значень  $\varepsilon_2$  в випадку частинок. Крім того, положення максимуму

смуги в області довжин хвиль біля 0,5 мкм зміщується у блакитну область спектру, тоді як пік в області 0,29 – 0,24 мкм зміщується в сторону більших  $\lambda$  при переході від макроскопічного об'єму матеріалу до частинок. Водночас зростає інтенсивність цих піків. Відзначимо, що положення спектральної структури слабкої інтенсивності в околиці 0,31 мкм для частинок різного розміру знаходиться в межах точності експерименту.

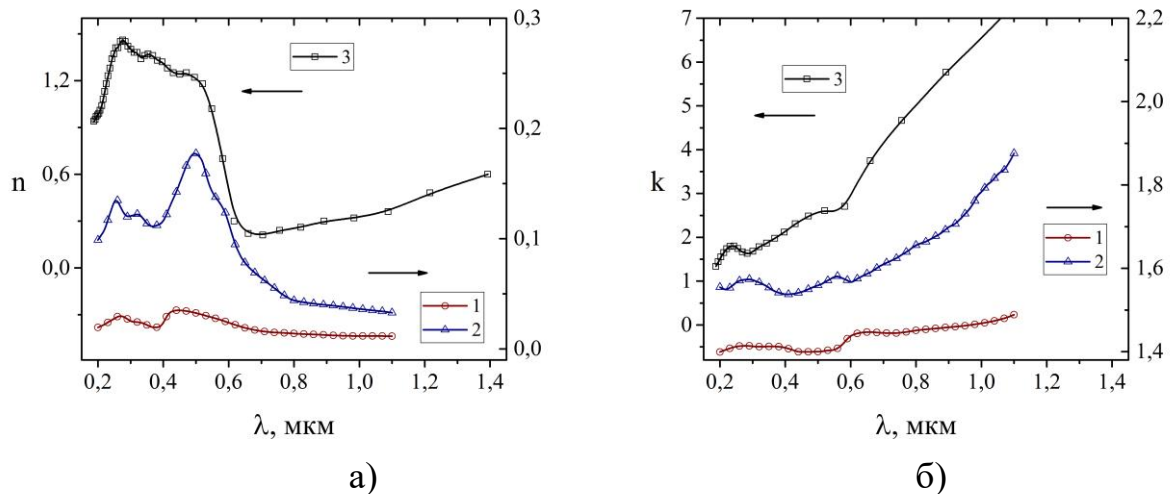


Рис. 4.5. Спектральні залежності показника заломлення  $n$  (а) та поглинання  $k$  (б) нанорозмірних частинок міді: 1 – експериментальна для частинок з розміром  $D_0 = 3$  нм; 2 – експериментальна з  $D_0 = 8$  нм; 3 – для модельної сфери з властивостями міді в макроскопічних об'ємах [4.8]

Таким чином, аналіз одержаних експериментальних результатів показує, що в разі нанорозмірних частинок міді в металодіелектричній системі острівцева плівка на кварцевій підкладці мають місце міжзонні переходи поблизу 5,0, 3,9, і 2,5 eV ( $\lambda = 0,25; 0,31; 0,49$  мкм), що спостерігаються також у макроскопічних об'ємах металу. Очевидно, можна припустити, що наявність цих міжзонних переходів впливає на локалізацію плазмового резонансного краю в спектрі відбивання поблизу 2,5 eV, що спостерігалось при дослідженні острівцевих плівок та наночастинок міді також в роботах [4.11-4.15]. Як зауважено в роботі [4.16], що близьке знаходження міжзонних переходів не дозволяло виділити додаткове поглинання в острівцевих плівках з міжзонних ефектів.

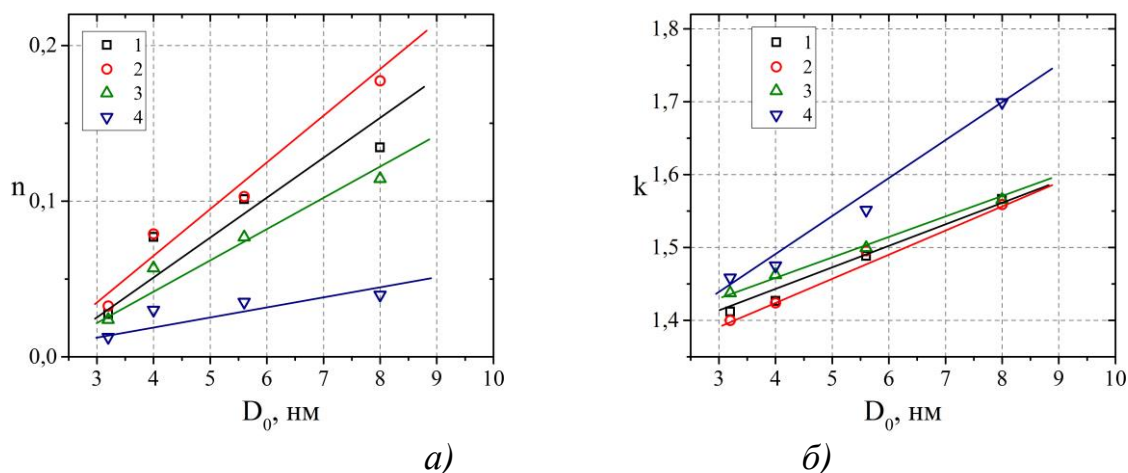


Рис. 4.6. Розмірні залежності показника заломлення  $n$  (а) та поглинання  $k$  (б) нанорозмірних частинок міді (в МД системі – острівцева плівка міді на кварцевій підкладці) при наступних довжинах хвиль: 1 –  $\lambda=0,25$  мкм; 2 –  $\lambda=0,5$  мкм; 3 –  $\lambda=0,6$  мкм; 4 –  $\lambda=0,9$  мкм

Результати виконаних нами експериментальних досліджень спектральних та розмірних характеристик оптичних параметрів нанорозмірних частинок міді, а також дані попередніх досліджень [1.94] дозволяють припустити, що зміщення смуг в спектральних характеристиках частинок обумовлені в них змішуванням одночастинних та колективних електронних станів. Слід зазначити, що дане твердження узгоджується з висновками та результатами досліджень острівцевих плівок благородних металів (срібло, золото), представлених в роботах [1.95, 1.100, 1.103]. Зокрема, в роботах [1.17, 1.103] наголошується, що цей ефект залежить від сили осциляторів відповідних переходів та наскільки близько по частоті вони розміщені між собою. В той же час сила осциляторів міжзонних переходів росте з зменшенням розміру частинки із-за менших вимог до правил відбору для оптичних переходів поблизу поверхні [1.17]. Слід звернути увагу на те, що в залежності від того, з якої сторони по частоті відносно плазмонної осциляції розміщений міжзонний перехід, відповідно може спостерігатися його зміщення в коротко або довгохвильову сторону. В випадку міді

плазмонна осциляція при зменшенні розміру частинки зміщується в сторону ультрафіолетової галузі.

#### **4.1.2 Результати експериментальних досліджень нанорозмірних шарів на основі міді в багатошарових системах**

Нанорозмірні шари на основі міді в металодіелектричних системах, як було відмічено в розділі 1.5, являється перспективною структурою для розробки функціональних пристроїв різного прикладного призначення. Однак слід зазначити, що суттєвим недоліком структур на основі міді є недостатня їх хімічна стійкість. В результаті це веде до зміни їх оптичних параметрів [4.19-4.21]. Цю проблему можна вирішити, використовуючи в нанокompозитних металодіелектричних системах діелектричні компоненти, які є хімічно стійкими, наприклад оксинітрид алюмінію ( $Al_xN_yO_z$ ), діоксид кремнію. При цьому як показано, наприклад, в роботах [4.22, 4.23] можна також підвищити і оптимізувати параметри оптичної селективності функціональних металодіелектричних структур. У зв'язку з цим є важливими дослідження ЕМ параметрів ( $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  та  $n$ ,  $k$ ) в оптичному діапазоні спектру нанорозмірного шару на основі міді в зразках сформованих методом вакуумного осадження (див. розділ 4) багатошарових систем  $Al_xN_yO_z$  -  $Cu$  –  $Al_xN_yO_z$  та  $SiO_2$  –  $Cu$  -  $SiO_2$  (нанорозмірний шар міді розташований між діелектричними шарами). Зокрема, оцінити вплив мікроструктури в таких наноструктурних системах на оптичні характеристики. З цією метою оптичні параметри нанорозмірних шарів на основі міді в шаруватій структурі визначалася за допомогою розробленого нами експериментально-аналітичного методу на підставі експериментальних спектрофотометричних досліджень коефіцієнтів пропускання та відбивання на багатошарових металодіелектричних структурах, які представлені в розділі 2.4. Результати експериментальних спектрофотометричних, електронно-мікроскопічних та електрофізичних досліджень наведені в розділі 3.1. Отримані на підставі даного методу експериментальні спектральні залежності комплексної



діелектричної проникності та відповідно  $n$  і  $k$  нанорозмірних шарів на основі міді, в шаруватих структурах  $AlxNyOz$  -  $Cu$  –  $AlxNyOz$  і  $SiO_2$  –  $Cu$  -  $SiO_2$  для різних значень вагової товщини шару міді (в якості прикладу) приведені на рис. 4.7 і рис. 4.8.

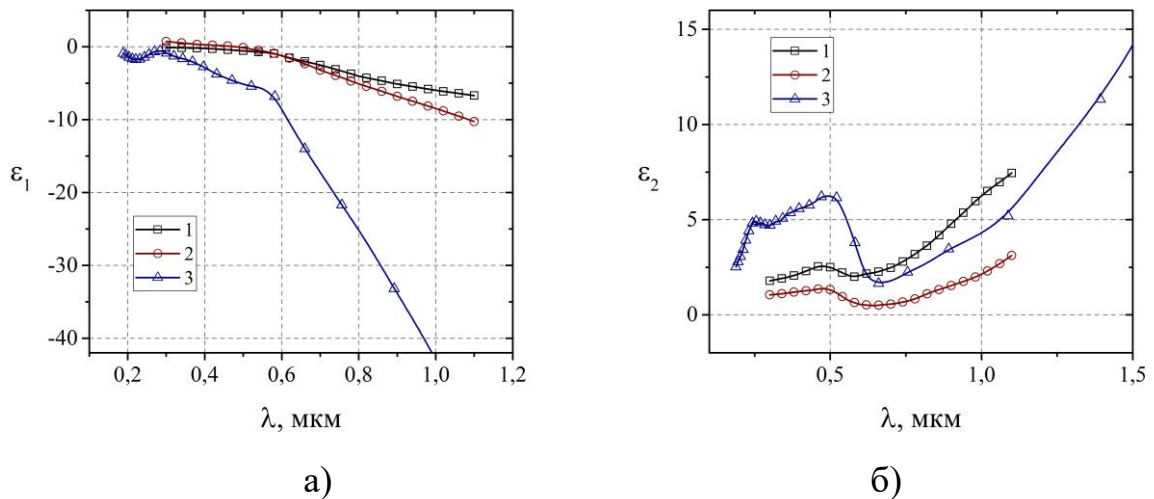


Рис. 4.7. Залежності дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної діелектричної проникності нанорозмірних шарів на основі міді в шаруватих структурах  $AlxNyOz$  -  $Cu$  –  $AlxNyOz$  для різних значень вагової товщини: 1 – 11 нм; 2 – 26 нм; 3 – міді в макроскопічному об'ємі [4.8]

Аналіз результатів експериментальних досліджень оптичних параметрів нанорозмірних шарів на основі міді показав, що спостерігається незначна залежність їх від зміни значень діелектричної проникності шару діелектрика  $\epsilon_d$   $AlxNyOz$ , а більш значний вплив має товщина нанорозмірного шару металу. Вказану закономірність можна віднести до зміни морфологічної мікроструктури шарів металу на різних стадіях росту плівки, обумовленої механізмами їх формування та технологічними умовами процесу осадження, які були розглянуті в розділі 3. Це обумовлює необхідність проведення додаткового аналізу впливу мікроструктури виготовлених металодіелектричних структур на оптичні властивості їх нанорозмірних компонент (див. розділ 3.4).



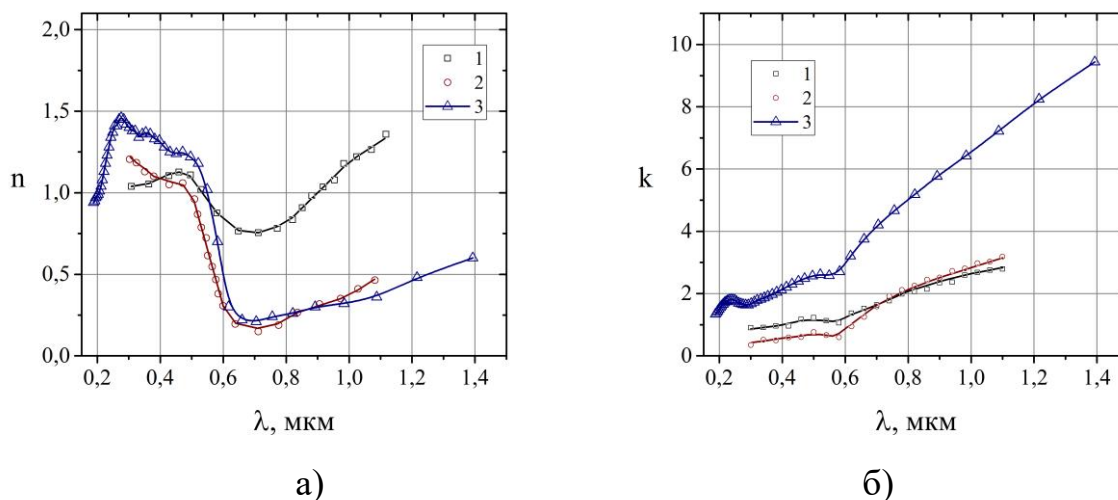


Рис. 4.8. Спектральні залежності показника заломлення (а) та поглинання (б) нанорозмірних шарів на основі міді з ваговою товщиною 18 нм в шаруватих структурах: 1 – SiO<sub>2</sub> – Cu – SiO<sub>2</sub>; 2 – Al<sub>x</sub>NyO<sub>z</sub> – Cu – Al<sub>x</sub>NyO<sub>z</sub> ; 3 – міді в макроскопічному об'ємі [4.8]

Особливо слід звернути увагу на те, як відзначено в роботах [1.5.1, 1.5.2, 4.15], що при формуванні металодіелектричних шаруватих структур імовірна можливість утворення на поверхні металевих включень поверхневих оксидних шарів або складніших з'єднань. Для дослідження цього аспекту проведемо побічну оцінку впливу на оптичні властивості імовірності окислення нанорозмірних компонент металу. З цією метою проведемо порівняльний аналіз результатів експериментальних досліджень оптичних параметрів нанорозмірних шарів на основі міді в шаруватих металодіелектричних структурах з оптичними параметрами міді в макроскопічному об'ємі [4.8] та оксидів міді [4.15, 4.20, 4.24]. Спектральні залежності оптичних параметрів оксидів міді представлені на рис. 4.9.

З рис. 4.9 видно, що спектральні залежності  $n$  і  $k$  досліджуваних нанорозмірних шарів на основі міді якісно подібні до відповідних характеристик міді в макроскопічних об'ємах. При цьому спостерігається також кількісне узгодження показника заломлення для нанорозмірних шарів міді в структурі Al<sub>x</sub>NyO<sub>z</sub> – Cu – Al<sub>x</sub>NyO<sub>z</sub>. Проте для структури SiO<sub>2</sub> – Cu – SiO<sub>2</sub> в області довжин хвиль більше 0,6 мкм значення  $n$  шару міді вищі ніж

для міді в макроскопічних об'ємах. Значення показника поглинання для міді перевищує майже в три рази значення  $k$  для шарів міді в обох МД системах.

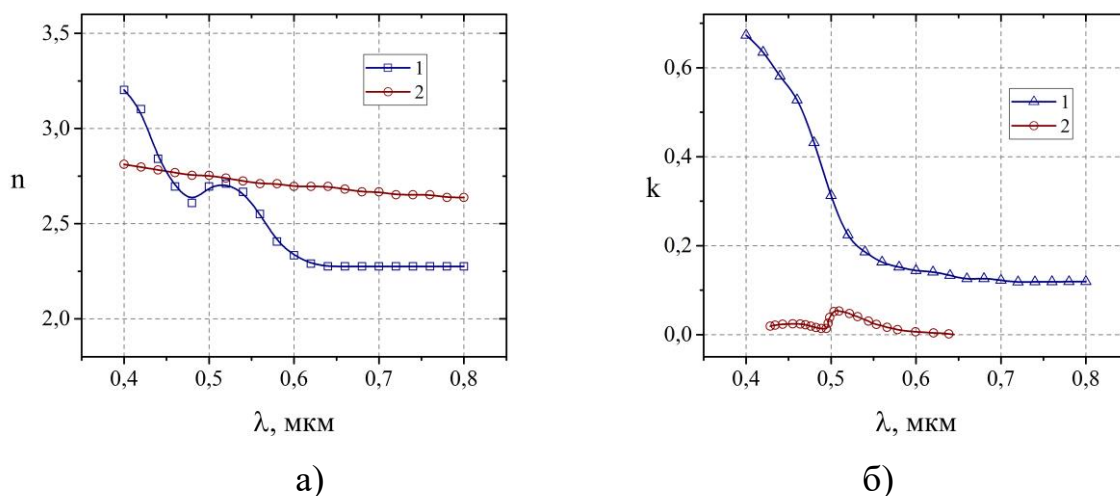


Рис. 4.9. Спектральні залежності показника заломлення (а) та поглинання (б): 1 –  $\text{CuO}$  [5.20]; 2 –  $\text{Cu}_2\text{O}$  [4.24]

Як відзначено в роботі [4.21], ця особливість нанорозмірних шарів міді може бути обумовлена їх морфологією мікроструктури або наявністю поверхневого шару хімічних з'єднань на основі міді. В [1.5] вказано, що більш імовірним фактором в даному явищі є особливості мікроструктури нанорозмірних шарів. Крім того, для оксидів міді значення величини  $n$  більше  $k$ , що характерно для діелектриків, а також значення  $k$  значно нижчі (до трьох порядків величини) у порівнянні з шарами міді в МД системах (див. рис. 4.9). Слід відмітити, що аналогічні закономірності підтверджується результатами досліджень МД структур на основі хімічно стійких благородних металів, золота та срібло.

#### 4.2 Нанорозмірні компоненти на основі нікелю в наноструктурних системах

У розділі 1 відзначено, що нанорозмірні шари металів, а саме острівцевих плівок нікелю, хрому з товщиною 1 нм, використовують як бар'єрні шари в металодіелектричних структурах. Призначення таких острівцевих шарів також полягає в істотному підвищенні стабільності таких

структур [4.26-4.29]. Тому для розробки та формування функціональних пристроїв необхідна інформація про реальні ЕМ характеристики нанорозмірних частинок – острівців в таких металодіелектричних структурах. З аналізу літературних джерел можна зробити висновок, що на даний час є недостатньо інформації щодо визначення і дослідження оптичних властивостей нанорозмірних структур нікелю. Особливо це стосується нанорозмірних частинок нікелю з розміром менше 20 нм. Результати таких досліджень представлені, наприклад, в роботах [1.96. 4.15, 4.21] та в наших попередніх публікаціях [1.94, 4.30]. Крім того, попередні дослідження виконані нами в роботі [1.94], проводились виключно для статистично однорідних систем і розміри частинок оцінюються формально без врахування мікроструктури (розподілу частинок за розміром) та в вузькому діапазоні спектру (ВД, ближній ІЧ), що не дозволяло повно оцінити природу розмірних явищ. В роботах [1.96. 4.15] розмір частинок також оцінювався побічно і приблизно (по ваговій товщині). Для усунення цих недоліків у даному підрозділі представлені результати експериментальних досліджень ЕМ параметрів (комплексної діелектричної проникності, питомої комплексної електричної поляризованості, комплексного показника заломлення) нанорозмірних сферичних частинок нікелю з розміром  $D_0 = 2 \div 7$  нм в системі нанорозмірна острівцева плівка зі статистично неоднорідною структурою в спектральному інтервалі  $\lambda = 0,2 \div 1,1$  мкм.

Питома комплексна електрична поляризованість нанорозмірних частинок нікелю визначалася вдосконаленим експериментально-аналітичним методом на основі експериментальних досліджень двовірних металодіелектричних наноструктурних систем, який представлений в розділі 2.4. Результати експериментальних спектрофотометричних та електронно-мікроскопічних досліджень острівцевих плівок нікелю на підкладках із кварца (двовірних металодіелектричних наноструктурних систем) наведені в розділі 3.1. Вибір значень питомої комплексної електричної поляризованості, що відповідає фізичному змісту здійснювався на підставі загальноприйнятого

принципу (аномальної дисперсії ефективної діелектричної проникності в окремій частинці в області дипольного резонансу) [1.18]. Наявні в літературі [1.217, 4.31-4.34] дані про  $n$  і  $k$  нікелю вказують на те, що дипольний резонанс в його частинках (в наближенні – метал в макроскопічному об'ємі) має місце в далекій ультрафіолетовій області. Це послужило підставою для вибору в досліджуваному діапазоні як фізичного рішення кореня з  $P_1 < 0$ ,  $P_2 < 0$  і відповідних йому значень  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  ( $\alpha_1 > 0$ ,  $\alpha_2 > 0$ ).

Отримані експериментальні дисперсійні та розмірні залежності дійсної  $\alpha_1$  і уявної  $\alpha_2$  частин питомої комплексної електричної поляризованості нанорозмірних частинок нікелю в спектральному діапазоні ЕМ випромінювання  $\lambda = 0,2 \div 1,1 \text{ мкм}$  приведені на рис. 4.10, рис. 4.11.

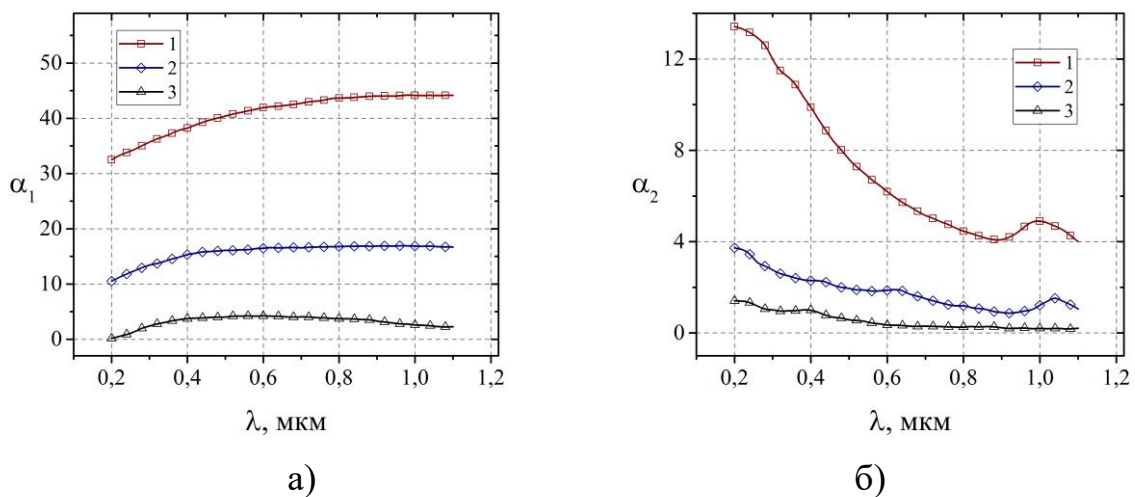
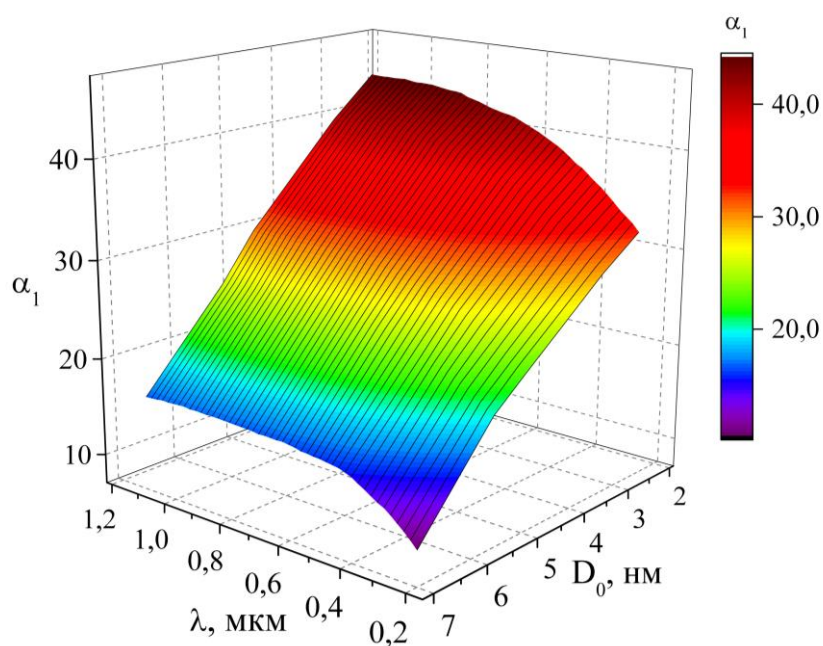


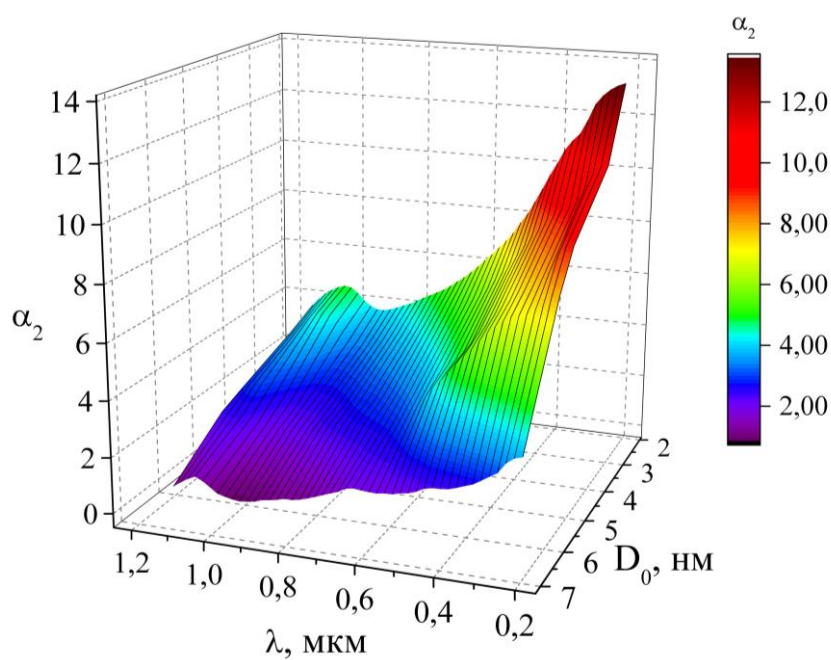
Рис. 4.10. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин питомої комплексної електричної поляризованості нанорозмірних частинок нікелю при різних значеннях розміру частинок  $D_0$ : 1 –  $D_0=2,6$  нм; 2 –  $D_0=7$  нм; 3 – для модельної сфери з значеннями ЕМ параметрів для нікелю в макроскопічному об'ємі [5.32]

Для порівняння на рис. 4.10 представлені дисперсійні залежності  $\alpha_{1Ni}$  і  $\alpha_{2Ni}$  модельної сферичної частинки, з властивостями нікелю в макроскопічних обсягах.  $\alpha_{1Ni}$  і  $\alpha_{2Ni}$  розраховані на основі даних про  $n$  і  $k$

нікелю в макроскопічних обсягах, що містяться в [4.32] і за допомогою виразів (4.1), (4.2).



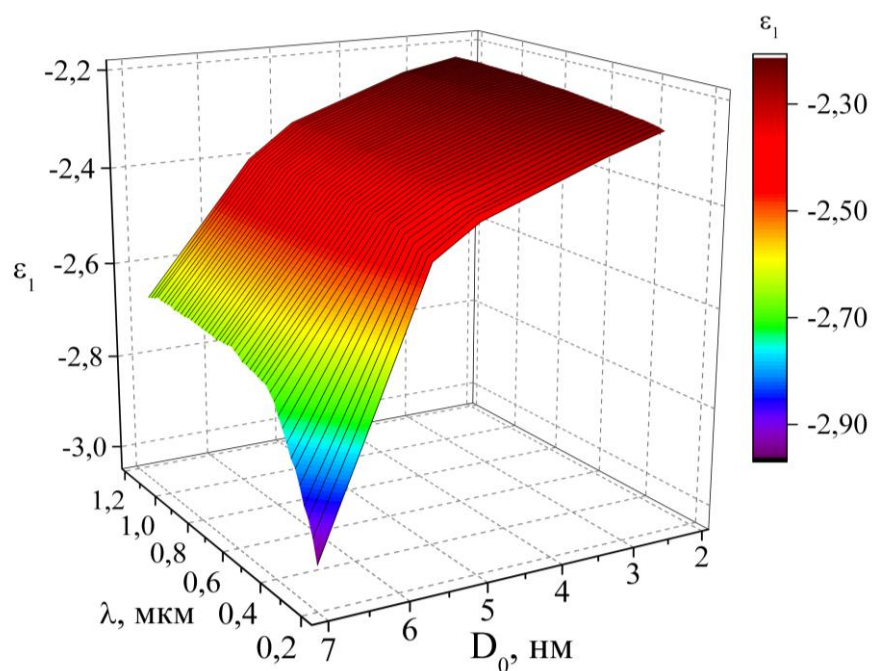
а)



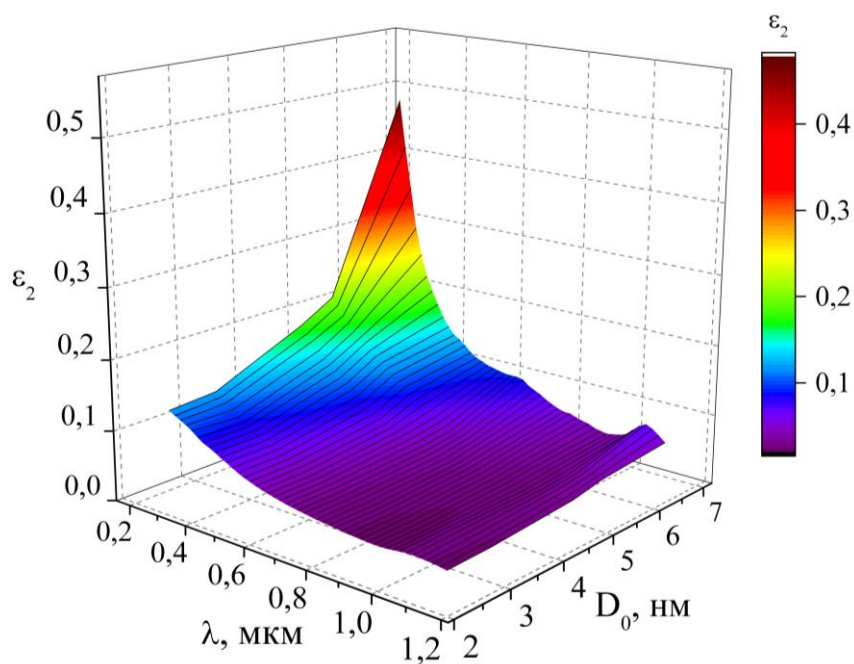
б)

Рис. 4.11. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин питомої комплексної електричної поляризованості для нанорозмірних частинок нікелю (в МД системі – острівцева плівка міді на кварцевій підкладці) з розміром від 2,6 нм до 7 нм





а)



б)

Рис. 4.12. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної діелектричної проникності нікелю (в МД системі – острівцева плівка нікелю на кварцевій підкладці) при різних значеннях розміру  $D_0$  частинок

З наведених результатів видно, що експериментальні дисперсійні залежності  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  частинок нікелю носять монотонний характер, а їх дисперсійні криві якісно узгоджуються в інтервалі  $\lambda = 0,2 \div 0,9$  мкм з

відповідними залежностями для частинок з властивостями "масивного" нікелю. Експериментальні значення  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  ростуть до одного порядку величини при зменшенні розміру частинок нікелю від 7 нм до 2 нм та в порівнянні з абсолютними величинами  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  модельних сфер з показниками заломлення  $n$  і поглинання  $k$  нікелю в макроскопічних зразках.

Комплексна діелектрична проникність нанорозмірних частинок металу та показника заломлення і поглинання нанорозмірних сферичних частинок нікелю визначалась відповідно до методики, наведеної у розділі 4.1. На рис. 4.12, рис. 4.13 приведені отримані розмірні та спектральні залежності  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , а на рис. 4.14  $n$  і  $k$  нанорозмірних частинок нікелю, а також відповідні характеристики для модельної частинки з властивостями нікелю в макроскопічних обсягах.

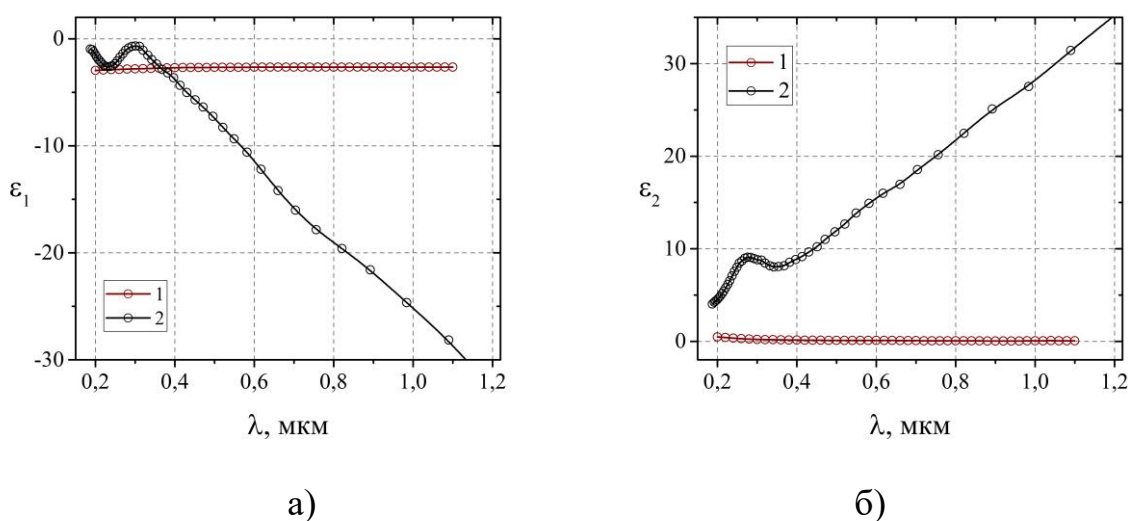
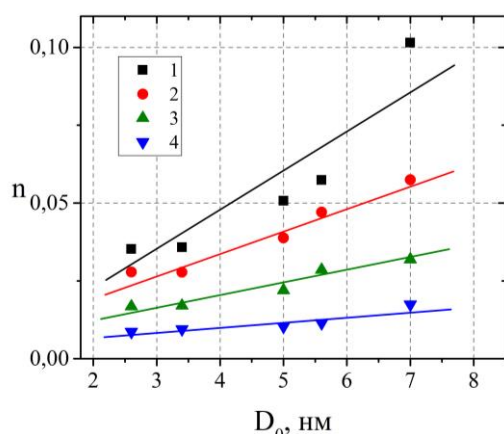
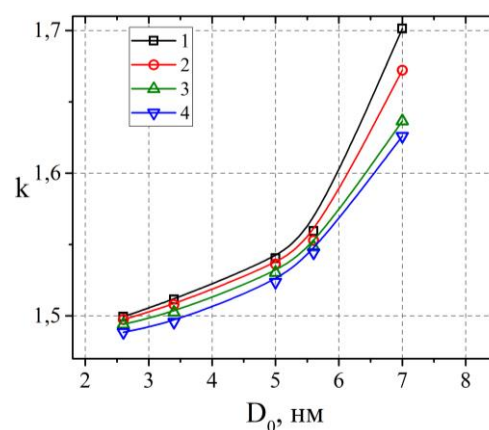


Рис. 4.13. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок нікелю: 1 – для модельної сфери з властивостями міді в макроскопічних об'ємах [5.32]; 2 – експериментальна для частинок з розміром  $D_0 = 8$  нм

З рис. 4.10 та рис. 4.11 витікає, що при зменшенні розміру наночастки нікелю від 7 нм до 2 нм  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  зростають у блакитній області спектру більше ніж в три рази, а в червоній – приблизно в два рази.

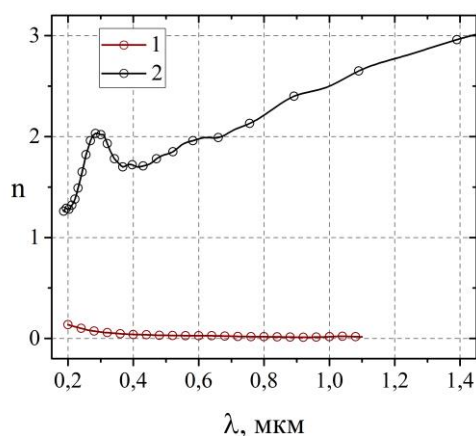


а)

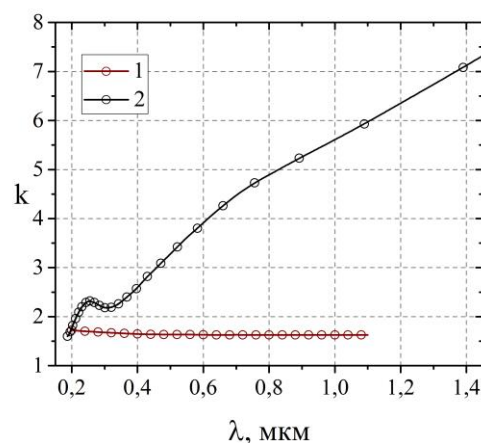


б)

Рис. 4.14. Розмірні залежності показника заломлення  $n$  (а) та поглинання  $k$  (б) нанорозмірних частинок нікелю (в МД системі – острівцева плівка нікелю на кварцевій підкладці) при наступних довжинах хвиль: 1 –  $\lambda=0,24$  мкм; 2 –  $\lambda=0,48$  мкм; 3 –  $\lambda=0,6$  мкм; 4 –  $\lambda=0,9$  мкм



а)



б)

Рис. 4.15. Спектральні залежності показника заломлення  $n$  (а) та поглинання  $k$  (б) нанорозмірних частинок нікелю : 1 – експериментальна для частинок з розміром  $D_0=7$  нм; 2 – для модельної сфери з властивостями нікелю в макроскопічних об'ємах [4.32]

Слід зазначити, що в області  $\lambda \geq 0,9$  мкм оптичні константи  $n$  і  $k$  "масивного" нікелю визначалися в [4.32] з кроком  $\lambda \sim 0,1$  мкм. Цим, мабуть, і обумовлені відмінності між експериментальними та модельними (розраховані на основі з значеннями ЕМ параметрів характерними для нікелю в макроскопічному об'ємі) спектральними залежностями  $\alpha_2$  для  $\lambda \geq 0,9$  мкм.



Більш детальні дослідження [4.33] дисперсії оптичної провідності суцільних ( $d \sim 60$  нм) хімічно чистих плівок нікелю свідчать про виявлення поблизу  $\hbar\omega \sim 1,4$  eV ( $\lambda \sim 0,88$  мкм) слабкої смуги, яку відносять до довгохвильового міжзонного поглинання нікелю.

З рис. 4.13 та рис. 4.14 приведених даних видно, що значення  $\varepsilon_2$  різко падають при зменшенні розміру частинок, а величини  $\varepsilon_1$  р для всіх частинок мають негативні значення. За умови  $\varepsilon_m = 1$  та можливих апроксимаціях значення діелектричної проникності середовища, що оточує частинку ( $\varepsilon_m = \varepsilon_0$  и  $\varepsilon_m = (1 + \varepsilon_0)/2$ )  $\varepsilon_1$  задовольняє співвідношенню  $|\varepsilon_1| > 2\varepsilon_m$ . При цьому в дисперсійних залежностях  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ , у спектральному інтервалі  $\lambda = 0,2 \div 0,9$  мкм смуг не спостерігається, а в області  $\lambda \geq 0,9$  мкм має місце слабка смуга.

#### **4.3. Нанорозмірні компоненти на основі хрому в наноструктурних системах**

У даному розділі наведені результати експериментальних досліджень спектральних та розмірних характеристик питомої комплексної електричної поляризованості, комплексної діелектричної проникності, комплексного показника заломлення нанорозмірних сферичних частинок нікелю з розміром  $D_0 = 2 \div 6$  нм в металодіелектричній системі нанорозмірна острівцева плівка на кварцевій підкладці зі статистично неоднорідною структурою в спектральному інтервалі  $\lambda = 0,2 \div 1,1$  мкм. Дійсна  $\alpha_1$  і уявна  $\alpha_2$  частини питомої комплексної електричної поляризованості нанорозмірних частинок хрому також, як і в випадку міді та нікелю (розділ 4.1, розділ 4.2) визначались запропонованим в розділі 2.4 експериментально налітичним методом на основі спектрофотометричних і електронно-мікроскопічних вимірювань острівцевих плівок (моношарів частинок – острівців хрому) та застосуванням спектрофотометричних систем рівнянь Розенберга. Вибір з двох математично можливих коренів  $\alpha = \alpha_1 - i\alpha_2$  рішення, яке має фізичний сенс (для розглянутого діапазону  $\lambda$ ) здійснювався згідно з принципами, викладеними в (розд. 4.1). Отримані таким чином експериментальні

спектральні залежності  $\alpha_1$  та  $\alpha_2$  нанорозмірних частинок хрому при значеннях діаметру  $D_0$  частинки від 2 нм до 6 нм, представлені на рис. 4.16. На основі отриманих експериментальних  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  частинок хрому за методикою, наведеною у розділі 4.1 проведена оцінка значень їх дійсної  $\varepsilon_1$  та уявної  $\varepsilon_2$  частин діелектричної проникності та показника заломлення і поглинання. Отримані таким чином спектральні та розмірні залежності  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  та  $n$  і  $k$  частинок хрому вказані на рис. 4.18 - рис. 4.21.

Проведена чисельна оцінка за допомогою співвідношень (4.1), (4.2) значень параметрів ( $\alpha_{1Cr}$ ,  $\alpha_{2Cr}$  та  $\varepsilon_{1Cr}$ ,  $\varepsilon_{2Cr}$ ) для модельних сферичних частинок з властивостями, характерними як для макроскопічного об'єму полікристалічного хрому так і суцільних плівок хрому з товщинами 50 нм, за даними показника заломлення  $n$  та поглинання  $k$ , які наведені для цих речовин в роботах [1.217, 4.32]. Результати модельних розрахунків для порівняння з одержаними експериментальними даними вказані на рис. 4.17, рис. 4.19, рис. 4.21.

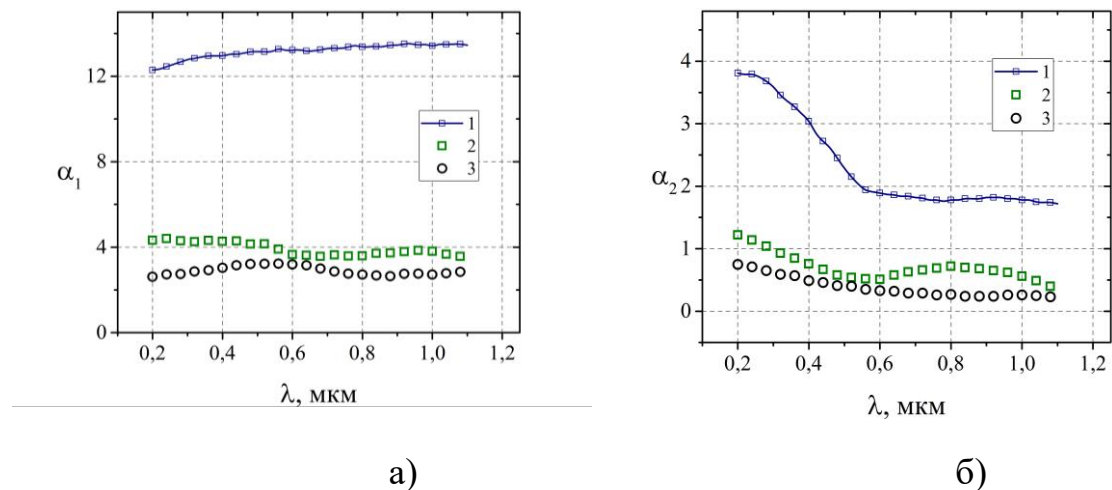
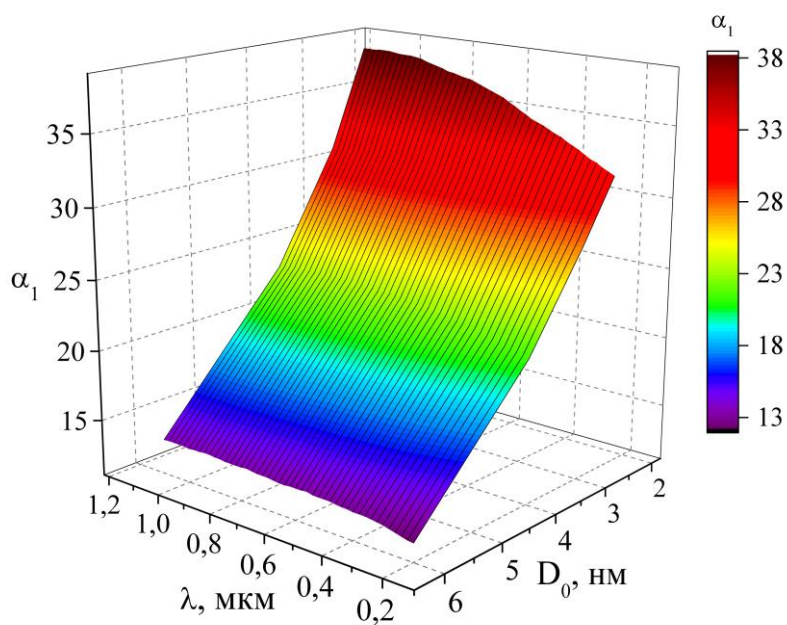
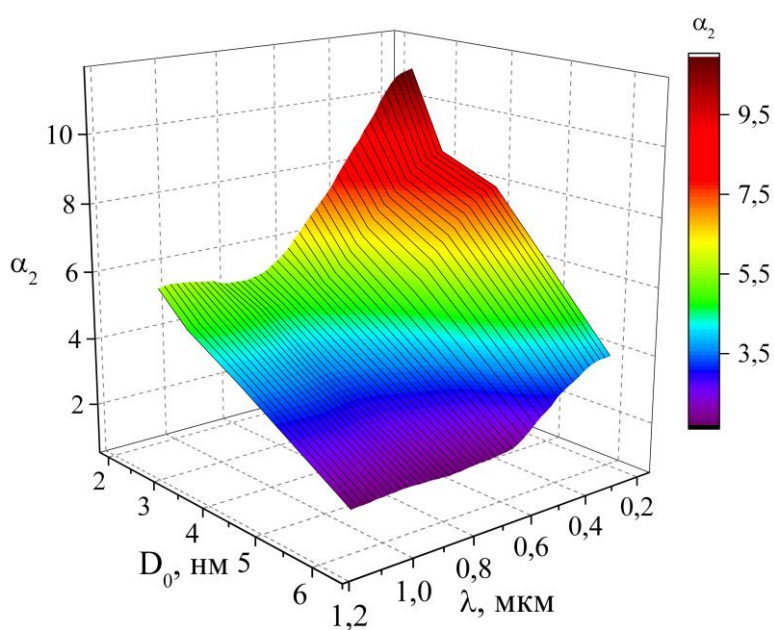


Рис. 4.17. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин питомої комплексної і електричної поляризованості нанорозмірних частинок хрому при значеннях діаметру  $D_0$  частинки : 1 – експериментальна для частинок з розміром  $D_0 = 6$  нм; 2 – для модельної сфери з властивостями хрому в макроскопічних об'ємах по даних роботи [1.217]; 3 – для модельної сфери з властивостями хрому по даних роботи [4.32]



а)

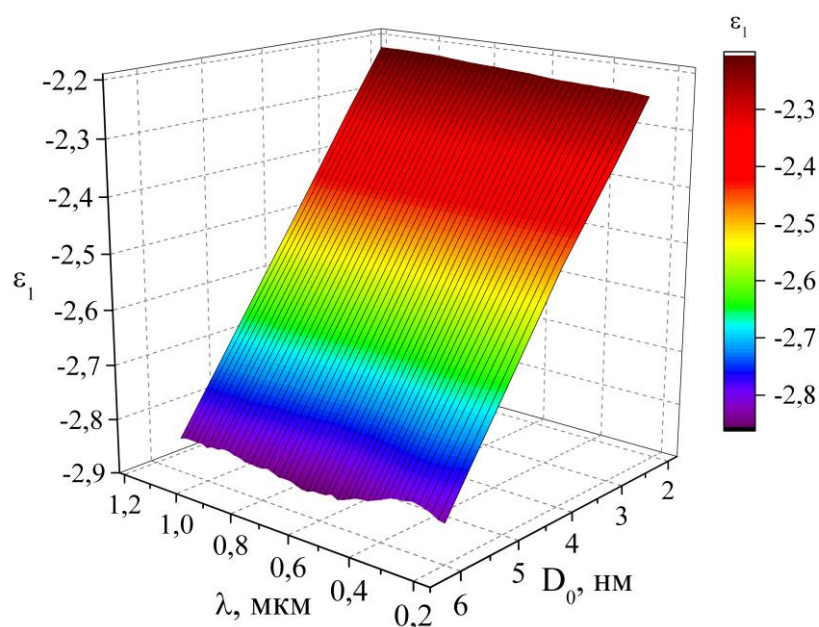


б)

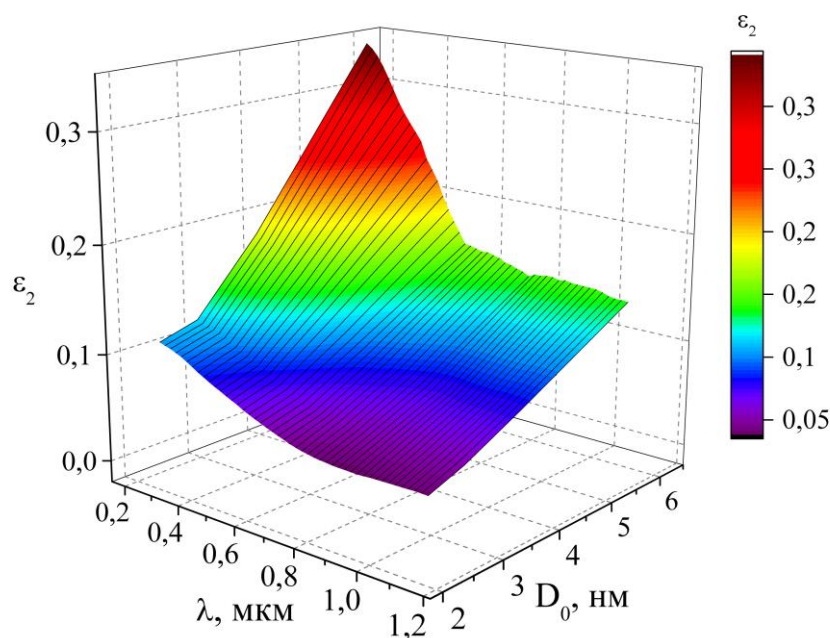
Рис. 4.16. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин питомої комплексної електричної поляризованості нанорозмірних частинок хрому (в МД системі – острівцева плівка хрому на кварцевій підкладці) при різних значеннях розміру  $D_0$  частинок

З рис. 4.16 видно, що експериментальні дисперсійні зміни  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  нанорозмірних частинок хрому в острівцевих плівках на кварцовій підкладці носять монотонний характер. Виявлено, що в розглянутому спектральному

діапазоні значення  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  нанорозмірних часток хрому зростають зі зменшенням їх розміру. Варто відзначити, що аналогічний якісний характер розмірних змін  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  мав місце і для відповідних характеристик НЧ нікелю (див. розділ 4.2) та міді (див. розділ 4.1).



а)



б)

Рис. 4.18. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок хрому (в МД системі – острівцева плівка хрому на кварцевій підкладці) при різних значеннях розміру  $D_0$

З рис. 4.17 слідує, що для спектральних залежностей як  $\alpha_1$ , так і  $\alpha_2$  досягається якісне узгодження з дисперсними залежностями  $\alpha_{1Cr}$  і  $\alpha_{2Cr}$ . При цьому  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  мають значення до одного порядку величини вище відповідних значень  $\alpha_{1Cr}$  і  $\alpha_{2Cr}$ . Слід відзначити, що поблизу  $\lambda \sim 0,53$  мкм на дисперсійних кривих оптичної провідності  $\sigma = \varepsilon_2/4\pi\omega$  ( $\omega$  – циклічна частота світла) полікристалічного хрому [1.217, 5.35, 5.36] та суцільних плівок хрому [5.32] спостерігається смуга, яку відносять [5.35, 5.36] до міжзонного брегівського поглинання хрому. Розбіжність між кривими 2 і 3 (рис. 4.17) пов'язана, скоріше за все, як з відмінністю експериментальних методик, використаних в [1.217, 4.32] для визначення  $n$  і  $k$ , так і зі ступенем можливого оксидування поверхні використаних зразків. Відомо [4.32, 4.36], що при наявності оксидних шарів на поверхні зразків полікристалічного хрому та його плівок відбувається накладення смуг поглинання хрому та його оксидів, які сильно поглинають на частотах  $h\omega = 2,04; 2,69$  еВ [4.37]. Зрозуміло, що це може істотно позначитися на оптичних константах зразків в діапазоні  $\lambda = 0,2 \div 0,9$  мкм.

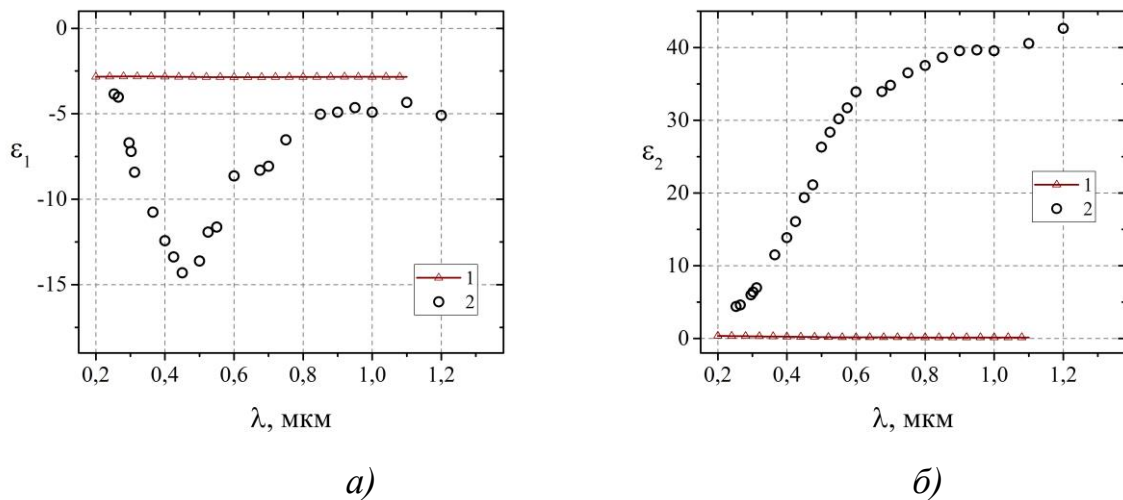


Рис. 4.19. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок хрому при значеннях діаметру  $D_0$  частинки : 1 – експериментальна для частинок з розміром  $D_0 = 6$  нм; 2 – для модельної сфери з властивостями хрому в макроскопічних об'ємах по даних роботи [1.217]



Оскільки в [1.217] ступінь оксидування поверхні зразків спеціально не досліджувався, а в [4.32] наявність оксидних шарів зареєстровано, то питання про те, які  $n$  і  $k$  з використаних нами ближче до “чистого” металевого хрому, залишається відкритим. Дослідження процесів оксидування ультрадисперсних частинок хрому показали [1.16], що на електронограмах щойно отриманих частинок хрому з розмірами  $\sim 20$  нм сліди оксидів не виявляються. У зв'язку з цим вимірювання  $T$  і  $R$  острівцевих плівок хрому виконувалися безпосередньо після винесення їх з вакуумної камери.

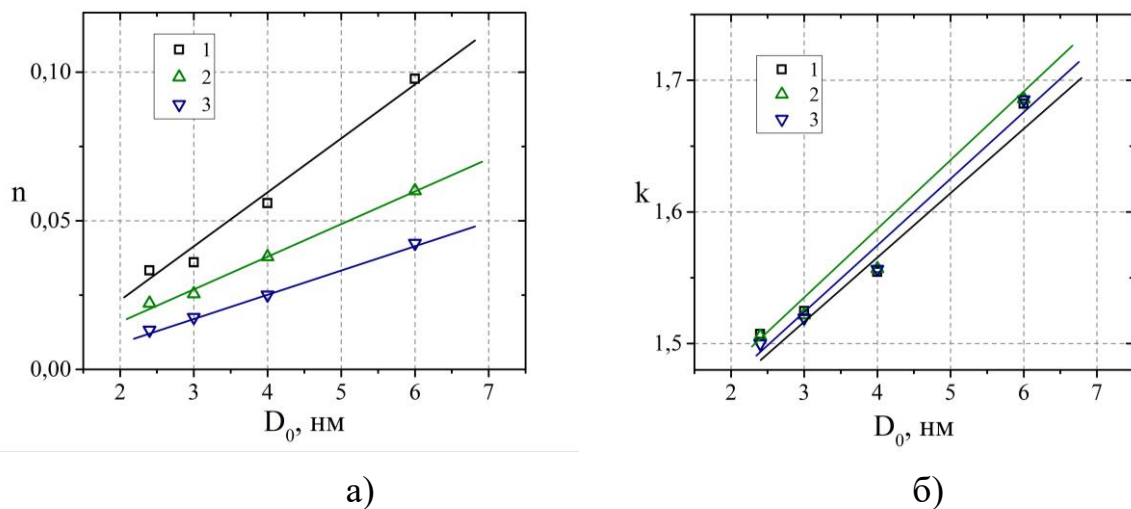


Рис. 4.20. Розмірні залежності показника заломлення (а) та поглинання (б) нанорозмірних частинок хрому при різних значеннях  $\lambda$ : 1 –  $\lambda=0,24$  мкм; 2 –  $\lambda=0,32$  мкм; 3 –  $\lambda=0,48$  мкм

З наведених даних видно, що значення  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  частинок хрому падають за абсолютною величиною при зменшенні розміру частинки також як і для частинок нікелю, міді та срібла [1.73]. При цьому в дисперсійних залежностях  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ , в досліджуваному спектральному інтервалі смуг не спостерігається, а величини  $\varepsilon_1$  для частинок в досліджуваному інтервалі розмірів мають негативні значення. За умови  $\varepsilon_m = 1$  і можливих апроксимації значення діелектричної проникності навколишнього середовища частинки ( $\varepsilon_m = \varepsilon_0$  і  $\varepsilon_m = (1 + \varepsilon_0) / 2$ ) виконується співвідношенню  $|\varepsilon_1| > 2\varepsilon_m$ .

Необхідно відмітити, що зіставлення одержаних на підставі вдосконаленого для систем зі статистично неоднорідною структурою

експериментально-аналітичного методу експериментальних характеристик  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  нанорозмірних частинок хрому в острівцевих плівках на кварцовій підкладці з відповідними їм характеристиками  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  частинок хрому в острівцевих плівках на скляній підкладці отримані в [1.94, 1.165] без статистичного аналізу розподілу частинок за розмірам свідчить про їх ідентичність в якісному відношенні.

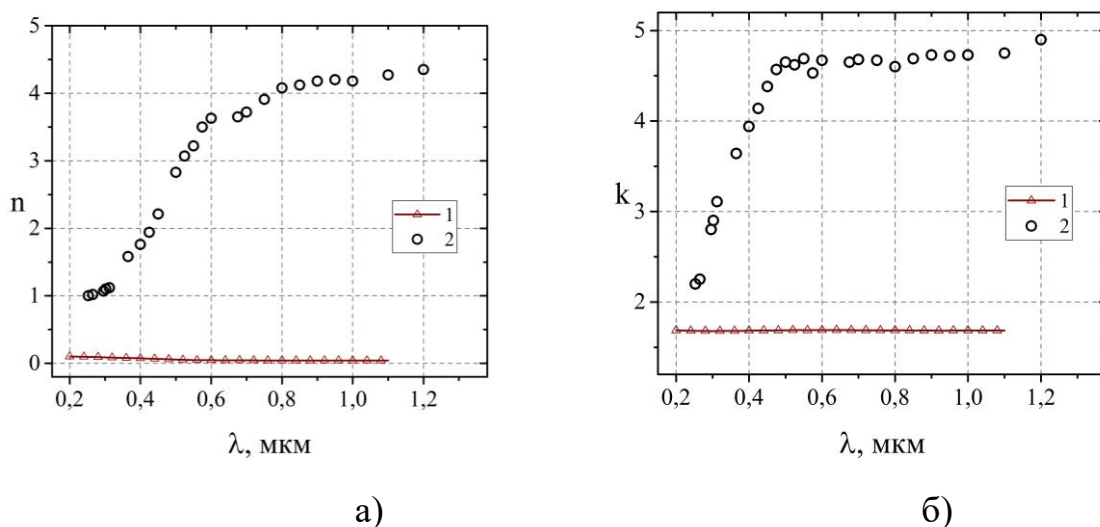


Рис. 4.21. Спектральні залежності показника заломлення (а) та поглинання (б) нанорозмірних частинок хрому при значеннях діаметру  $D_0$  частинки : 1 – експериментальна для частинок з розміром  $D_0 = 6$  нм; 2 – для модельної сфери з властивостями хрому в макроскопічних об'ємах по даних роботи [1.217]

Таким чином, слід зазначити, що отримані експериментальні  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  нанорозмірних частинок хрому також як і для частинок нікелю (див. розд. 4.2), міді (дивись розділ 4.1), срібла і золота [1.79, 1.93, 1.95, 1.100], зростають за абсолютною величиною при зменшенні  $R_0$ . В [1.73, 1.79, 1.93] детальними дослідженнями експериментальних дисперсійних і розмірних залежностей оптичних характеристик нанорозмірних частинок благородних металів встановлено, що зміни їх  $\alpha$  з  $R_0$  можна пояснити відповідними розмірними трансформаціями (в результаті зростаючої ролі поверхневих атомів у властивостях частинок) параметрів електронної (Фур'є компонент

псевдопотенціалу /  $V_g$  |) і фононної (температура Дебая  $T_D$ ) систем металів в нанорозмірних об'ємах. Кореляція розмірних залежностей ЕМ параметрів благородних металів [1.73, 1.79, 1.93] та досліджуваних нами частинок хрому, нікелю, міді дає підставу припустити, що і в разі хрому, нікелю, міді зміни  $\alpha$  з  $R_0$  викликані тими ж причинами.

#### **4.4. Вплив діелектричного середовища на оптичні властивості нанорозмірних компонент металодіелектричних систем**

Так як в шаруватих металодіелектричних структурах для підвищення їх стабільності в якості бар'єрних шарів застосовуються острівцеві плівки нікелю та хрому сумісно з різними діелектричними матеріалами, представляє доцільним оцінити вплив на значення ЕМ параметрів нанорозмірних компонент металів властивостей оточуючого середовища [4.26 - 4.29]. Зокрема, перспективним матеріалом для використання в металодіелектричних структурах являється оксинітрид алюмінію  $Al_xNyO_z$ . У зв'язку з цим, проведено дослідження металодіелектричних структур - острівцевих плівок нікелю або хрому з ваговою товщиною менше 1 нм зосереджених між діелектричними шарами  $Al_xNyO_z$ , які сформовані при різних технологічних режимах (відповідно з різними значеннями діелектричної проникливості  $\epsilon_m$ . - див. розділ 3). Для визначення ЕМ параметрів нанорозмірних частинок досліджуваних металів в середовищі  $Al_xNyO_z$ , застосовано метод, визначення ЕМ параметрів нанорозмірних частинок у складі багатошарової системи на підставі експериментальних спектрофотометричних та електронно-мікроскопічних досліджень шаруватих систем (див. розділі 2.4). Приклади результатів експериментальних досліджень комплексної діелектричної проникливості нанорозмірних частинок досліджуваних металів в середовищі оксинітриду алюмінію представлені на рис. 4.22.

Звідси слідує, що на значення оптичних параметрів нанорозмірних частинок досліджуваних металів в значній мірі залежать від їх розміру, а



також від властивостей оточуючого середовища, зокрема діелектричної проникності  $\varepsilon_0$   $AlxNyOz$ . Результати електронно мікроскопічних досліджень дозволяють стверджувати, що досліджувані зразки представляють нанокompозити типу  $Ni - AlxNyOz$  та  $Cr - AlxNyOz$  з неоднорідним розподілом нанорозмірних частинок. Разом з тим, як показано в розділі 3, мікроструктура та властивості компонент таких композитів визначаються технологічними умовами процесу їх формування, що відкриває можливість для прогнозованого регулювання їх оптичних властивостей.

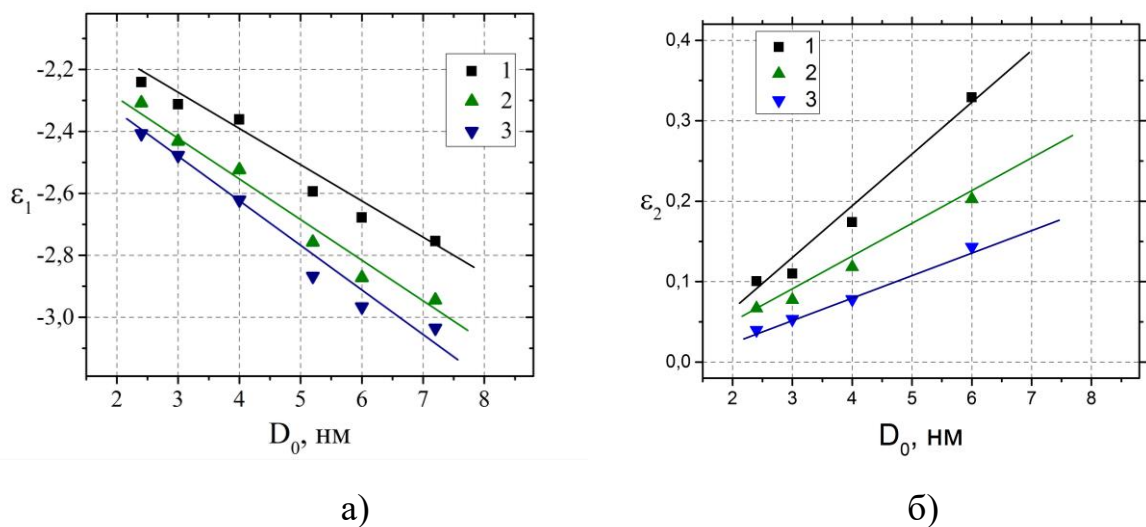


Рис. 4.22. Розмірні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин питомої комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок нікелю в шаруватих металодіелектричних структурах  $AlxNyOz - Ni - AlxNyOz$  при різних значеннях діелектричної проникливості  $AlxNyOz$   $\varepsilon_m$ : 1 –  $\varepsilon_m = 1,45$ ; 2 –  $\varepsilon_m = 1,8$ ; 3 –  $\varepsilon_m = 2,2$

В той же час, вплив мікроструктури нанорозмірних шарів в реальних шаруватих металодіелектричних системах на їх властивості вивчений недостатньо. Тому представляє інтерес оцінити вплив на морфологічну структуру та оптичні властивості нанорозмірних шарів поверхні діелектричного шару при їх формуванні. Зокрема, проведемо аналіз результатів експериментальних досліджень шаруватих металодіелектричних структур  $AlxNyOz - Cu - AlxNyOz$  та  $SiO_2 - Cu - SiO_2$ , які наведені в розділі

4.1.2 та представлені на рис. 4.7 і рис.4.8.. Зіставлення оптичних параметрів нанорозмірних шарів на основі міді в відповідних зразках шаруватих металодіелектричних структурах  $Al_xNyO_z - Cu - Al_xNyO_z$  та  $SiO_2 - Cu - SiO_2$  свідчить про їх розбіжності. Ці розбіжності також можна пов'язати з різною морфологічною мікроструктурою діелектричних плівок  $Al_xNyO_z$  та  $SiO_2$ . Цей факт підтверджується результатами електронно-мікроскопічних досліджень (див. розділ 3). Зокрема, для діелектричних шарів  $SiO_2$  характерна пориста крупнозерниста структура. Проте плівка  $Al_xNyO_z$  для всіх зразків мала щільну дрібнозернисту структуру. Очевидно, що такі відмінності в морфологічній мікроструктурі діелектричних шарів визначають мікроструктуру та відповідно оптичні властивості при формуванні нанорозмірних шарів металу (що властиво для шаруватих структур).

Водночас важливо зазначити, що відмінність оптичних властивостей нанорозмірних шарів на основі міді від матеріалу в макроскопічному об'ємі, на нашу думку, обумовлена також формуванням в металодіелектричних шаруватих системах проміжних нанокомпозитних шарів як і в випадку структур  $Ni - Al_xNyO_z$  та  $Cr - Al_xNyO_z$ .

З метою оцінки впливу неоднорідності структури острівцевих плівок на оптичні властивості зіставимо одержані результати досліджень оптичних параметрів для частинок-острівців нікелю на кварцевій підкладці зі значеннями відповідних параметрів для частинок нікелю в системі острівцева плівка на скляній підкладці, отриманими нами в попередніх дослідженнях і опублікованих в роботі [1.94]. На рис. 2.3 наведені розмірні залежності  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  наночастинок нікелю в статистично неоднорідній системі і показаний можливий інтервал розкиду значень  $\alpha$ , визначених за умови формальної оцінки розміру частинки при гіпотезі однорідного розподілу частинок за розміром. Порівняльний аналіз спектральних і розмірних залежностей  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  (див. рис. 4.10) з відповідними їм значеннями для наночастинок-острівців нікелю на скляній підкладці [1.94] показує, що вони в якісному відношенні

ідентичні. У кількісному відношенні відмінності між експериментальними значеннями  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  для обох зазначених випадків досягають 30%

Слід зазначити, що такі значні кількісні розбіжності обумовлені наступними аспектами:

- В роботі [1.94] мікроструктура нанодисперсному системи і розміри частинок оцінюються формально з відповідної гістограми розподілу частинок за розмірами для попередньо відібраних зразків за умови нормального розподілу частинок за розміром. Такий підхід є допустимим для структур з статистичною однорідністю розподілу частинок за розміром, що характерно, наприклад, для острівцевих плівок з ефективною товщиною до 1 нм і низькою концентрацією частинок.
- В наноструктурних системах з статистичною неоднорідністю, оцінка мікроструктурних параметрів частинок без урахування статистичного аналізу, веде до значної похибки, що на практиці має місце для острівцевих металевих плівок, [1.105].
- Результати електронно-мікроскопічних дослідження показали, що острівцеві плівки нікелю на скляних підкладках в більшості випадків мали статистично однорідну структуру, а на кварцевих підкладках – статистично неоднорідну.
- Експериментальна інформація про оптичні характеристики наночастинок вказує на значний вплив на їх властивості функції розподілу наночастинок за розмірами. Розвиток експериментально-аналітичного методу визначення значень комплексної питомої електричної поляризованості наночастинок з урахуванням аналізу статистики їх розподілу за розмірами дозволив підвищити точність отримання експериментальних значень оптичних параметрів.

#### 4.5. Апроксимаційні моделі експериментальних спектральних та розмірних залежності оптичних параметрів нанорозмірних частинок міді, нікелю, хрому

На основі експериментальних даних про спектральні та розмірні залежності оптичних параметрів нанорозмірних частинок досліджуваних металів встановлені їх апроксимаційні математичні моделі. Доцільність останніх обумовлена тим, що оскільки у разі металевих нанорозмірних частинок поки немає єдиної точки зору на природу їх оптичних аномалій, такі аналітичні представлення являється необхідними для моделювання та достовірного прогнозування важливих в практичному застосуванні оптичних властивостей металодіелектричних систем на їх основі.

Для створення апроксимаційної моделі був застосований алгоритм Левенберга-Марквардта, який направлений на визначення в більшості випадків поліноміальних виразів [4.38, 4.39]. В якості прикладу розглянемо апроксимаційні математичні моделі оптичних параметрів нанорозмірних частинок міді, нікелю, хрому в реальних металодіелектричних системах зі статистично неоднорідною структурою (острівцеві плівки металу на кварцевих підкладках), які були експериментально досліджені.

Для вибірки експериментальних даних нанорозмірних частинок міді, наприклад, з розміром від 3 нм до 8 нм в навколишньому середовищі з діелектричною проникністю ( $\epsilon_m$ ) 1.69 в спектральному інтервалі  $\lambda=0,2 \div 1,1$  мкм одержано аналітичні вирази для дійсної  $\alpha_1$  і уявної  $\alpha_2$  частин питомої комплексної електричної поляризованості:

$$\alpha_1 = \frac{66,98 + 111,92\lambda - 129,74D_0 + 36,19D_0^2 - 2,51D_0^3}{1 - 3,67\lambda - 15,23\lambda^2 + 17,31\lambda^3 + 0,77D_0 + 0,08D_0^2}, \quad (4.4)$$

$$\alpha_2 = \frac{267,69 - 123,66\lambda - 53,64D_0 + 18,23D_0^2 - 1,70D_0^3}{1 - 22,32\lambda + 32,58\lambda^2 - 15,25\lambda^3 + 2,49D_0 - 0,13D_0^2}, \quad (4.5)$$

де задано змінні  $\lambda$  в мкм,  $D_0$  – в нм.

Коефіцієнт детермінації ( $\bar{z}$ ) для апроксимаційної моделі  $\alpha_1$  має значення  $\bar{z} \geq 0,928$ , а для  $\alpha_2$   $\bar{z} \geq 0,979$  в заданих діапазонах змінних  $\lambda$ ,  $D_0$ .

Дійсну та уявну частини комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок міді (рис.4.4) за умови  $0,2 \leq \lambda \leq 1,1$  (мкм),  $\varepsilon_m = 1.69$  та  $3 \leq D_0 \leq 8$  (нм) можна описати аналітичними функціями:

$$\varepsilon_1 = \frac{-2,05 - 0,39\lambda - 0,23D_0 + 0,03D_0^2}{1 + 0,26\lambda - 0,08\lambda^2 - 0,09\lambda^3 + 0,16D_0 - 0,03D_0^2}, \quad (4.6)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{91215,38 - 13438,42\lambda - 47601,64D_0 + 7096,32D_0^2 - 419,70D_0^3}{1 - 454815,90\lambda + 2,05 \cdot 10^6 \lambda^2 - 2,44 \cdot 10^6 \lambda^3 - 31438,98D_0 + 2116,65D_0^2}, \quad (4.7)$$

де задано змінні  $\lambda$  в мкм,  $D_0$  – в нм.

При цьому для даної апроксимації (в заданих обмеженнях  $\lambda$ ,  $D_0$ ) для  $\varepsilon_1$   $\bar{z} \geq 0,983$ , а для  $\varepsilon_2$   $\bar{z} \geq 0,934$ .

Експериментальні дисперсійні та розмірні залежності дійсної  $\alpha_1$  і уявної  $\alpha_2$  частин питомої комплексної електричної поляризованості нанорозмірних частинок нікелю з розміром  $D_0 = 2 \div 7$  нм в спектральному інтервалі  $\lambda = 0,2 \div 1,1$  мкм та  $\varepsilon_m = 1.69$ , які відображені на рис. 4.11 були апроксимовані функціями (змінні  $\lambda$  задано в мкм,  $D_0$  – в нм):

$$\alpha_1 = 30,01 + 30,18\lambda - 2,13D_0 - 17,76\lambda^2 - 0,38D_0^2, \quad (4.8)$$

$$\alpha_2 = 0,21 + 37,52 \exp\left\{-\frac{\lambda}{0,56} - \frac{D_0}{4,14}\right\}, \quad (4.9)$$

При цьому для  $\alpha_1$   $\bar{z} \geq 0,978$ , а для  $\alpha_2$   $\bar{z} \geq 0,927$  в заданих діапазонах змінних  $\lambda$ ,  $D_0$ .

Дійсну та уявну частини комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок нікелю (рис. 4.12) за умови  $2 \leq D_0 \leq 7$  (нм),  $0,2 \leq \lambda \leq 1,1$  (мкм) та  $\varepsilon_m = 1.69$  можна описати функціями:

$$\varepsilon_1 = -2,68 + 0,36\lambda + 0,20D_0 - 0,21\lambda^2 - 0,03D_0^2, \quad \bar{z} \geq 0,938 \quad (4.10)$$

$$\varepsilon_2 = 0,32 - 0,64\lambda - 0,03D_0 + 0,37\lambda^2, \quad \xi \geq 0,784 \quad (4.11)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{-658410,18 + 409806,46\lambda + 106667,48D_0 - 35694,17D_0^2 + 2741,10D_0^3}{1 - 6,95 \cdot 10^6 \lambda - 1,90 \cdot 10^7 \lambda^2 + 1,91 \cdot 10^7 \lambda^3 - 1,25 \cdot 10^6 D_0 - 192201,83D_0^2}, \quad \xi \geq 0,985 \quad (4.12)$$

Оскільки в даному інтервалі розмірів частинок нікелю  $\varepsilon_2$  за допомогою виразу (4.11) на основі поліному не вдалося забезпечити необхідної точності відображення експериментальних даних була використана складніша функція (4.12).

Експериментальні дисперсійні та розмірні залежності  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  нанорозмірних частинок хрому, які наведені на рис. 4.16 за умови  $2 \leq D_0 \leq 6$  (нм),  $0,2 \leq \lambda \leq 1,1$  (мкм) та  $\varepsilon_m = 1.69$  та  $2 \leq D_0 \leq 7$  (нм) можна описати наступними функціями:

$$\alpha_1 = 36,21 + 10,95\lambda - 0,22D_0 - 5,51\lambda^2 - 0,73D_0^2, \quad \xi \geq 0,994 \quad (4.13)$$

$$\alpha_2 = -2,68 + 22,45 \exp\left\{-\frac{\lambda}{1,53} - \frac{D_0}{6,23}\right\}, \quad \xi \geq 0,882 \quad (4.14)$$

$$\alpha_2 = \frac{73,76 + 23,07\lambda + 8,48D_0 - 1,59D_0^2 - 0,31D_0^3}{1 - 25,80\lambda + 83,65\lambda^2 - 48,51\lambda^3 + 5,99D_0 - 0,92D_0^2}, \quad \xi \geq 0,995 \quad (4.15)$$

Дійсну та уявну частини комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок хрому (рис.4.18) за умови  $2 \leq D_0 \leq 6$  (нм),  $0,2 \leq \lambda \leq 1,1$  (мкм) та  $\varepsilon_m = 1.69$  можна описати функціями:

$$\varepsilon_1 = -2,46 - 0,04\lambda + 0,21D_0 + 0,03\lambda^2 - 0,04D_0^2, \quad \xi \geq 0,996 \quad (4.16)$$

$$\varepsilon_2 = 0,31 - 0,43\lambda - 0,07D_0 + 0,24\lambda^2 + 0,01D_0^2, \quad \xi \geq 0,917 \quad (4.17)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{-658410,18 + 409806,46\lambda + 106667,48D_0 - 35694,17D_0^2 + 2741,10D_0^3}{1 - 6,95 \cdot 10^6 \lambda - 1,90 \cdot 10^7 \lambda^2 + 1,91 \cdot 10^7 \lambda^3 - 1,25 \cdot 10^6 D_0 - 192201,83D_0^2}, \quad \xi \geq 0,985 \quad (4.6)$$

Слід зауважити, що у випадку складної структури дисперсійних характеристик оптичних параметрів для апроксимації експериментальних залежностей були використані більш складніші функції, зокрема вирази (4.6, 4.7, 4.12, 4.15, 4.17). Це дозволило забезпечити похибку даної апроксимації в діапазоні значень  $\lambda = 0,2 \div 1,1 \mu\text{м}$  не вище 7 %, що дає можливість підвищити достовірність прогнозування властивостей при моделюванні наноструктурних металодіелектричних систем.

Встановлені аналітичні вирази для опису експериментальних даних оптичних параметрів нанорозмірних частинок міді, нікелю, хрому в реальних металодіелектричних системах представляють значний практичний інтерес для моделювання наноструктурних систем, та розробки на їх основі функціональних пристроїв

#### 4.6. Висновки по розділу 4

У даному розділі отримані експериментальні спектральні та розмірні залежності дійсної  $\alpha_1$  і уявної  $\alpha_2$  частин питомої комплексної електричної поляризованості нанорозмірних частинок міді, нікелю та хрому в металодіелектричних системах зі статистично неоднорідною структурою (острівцева плівка металу на кварцевій підкладці) в розширеному оптичному спектральному діапазоні (ближній УФ, видимий, ближній ІЧ області спектру) при кімнатній температурі  $T = 300\text{К}$  на основі експериментально-аналітичного підходу за допомогою розроблених експериментально-аналітичних методів з урахуванням аналізу статистики розподілу металевих частинок за розмірами. На основі отриманих експериментальних  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  частинок проведена оцінка значень їх дійсної  $\varepsilon_1$  та уявної  $\varepsilon_2$  частин діелектричної проникності та показника заломлення і поглинання. Розраховані значення оптичних параметрів для модельної сферичної частинки з властивостями, характерними для макроскопічних об'єктів (за даними показника заломлення  $n$  та поглинання  $k$  в макроскопічному об'єкті) металів.

Проведеними дослідженнями встановлено особливості спектральних та розмірних характеристик оптичних параметрів частинок досліджуваних металів, а саме:

- зростання значень дійсної та уявної частин питомої комплексної електричної поляризованості нанорозмірних частинок міді, нікелю та хрому з зменшенням їх розміру до двох порядків величини;

- значення абсолютних величин дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок міді, нікелю та хрому зменшуються при зменшенні об'єму частинки;

- дисперсійні залежності оптичних параметрів досліджуваних нанорозмірних частинок якісно узгоджуються в ближній УФ, видимій області спектру з відповідними залежностями для макроскопічних об'ємів металів;

- зміни в експериментальних дисперсійних залежностях електричної поляризованості нанорозмірних частинок нікелю та хрому носять монотонний характер;

- в спектральних залежностях комплексної електричної поляризованості нанорозмірних частинок міді в інтервалі довжин хвиль 0,2 – 1,1 мкм спостерігається ряд смуг (біля 0,6 мкм, 0,31 - 0,47 мкм та менше 0,25 мкм);

- водночас положення максимуму смуги в області довжин хвиль біля 0,6 мкм зміщується у блакитну область спектру, тоді як пік в області 0,25 мкм зміщується в сторону більших  $\lambda$  при зменшенні розміру частинок міді з одночасним зростанням інтенсивності цих піків.

Встановлені закономірності в спектральних та розмірних залежностях оптичних параметрів нанорозмірних частинок міді, нікелю та хрому узгоджується з висновками та результатами відомих досліджень для благородних металів (срібло, золото). Це, відповідно, дозволяє припустити наступне:



– в залежності від того, з якої сторони по частоті відносно плазмонної осциляції розміщений міжзонний перехід, відповідно може спостерігатися його зміщення в коротко або довгохвильову сторону;

– зміщення смуг в спектральних характеристиках частинок обумовлені в них змішуванням одночастичних та колективних електронних станів;

– розмірні залежності оптичних параметрів нанорозмірних частинок досліджуваних нами металів обумовлені тими ж причинами, що і для благородних металів (срібло, золото), а саме розмірними трансформаціями (в результаті зростаючої ролі поверхневих атомів у властивостях частинок) параметрів електронної (Фур'є компонент псевдопотенціалу /  $V_g$  |) і фононної (температура Дебая  $T_D$ ) систем металів в нанорозмірних обсягах.

Для підтвердження цих положень необхідні додаткові дослідження електронних властивостей нанорозмірних компонент досліджуваних нами металів, зокрема розмірної залежності Фур'є-компонент псевдопотенціалу частинок.

Встановлено аналітичні апроксимаційні залежності комплексної електричної поляризованості та комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок міді, нікелю та хрому в досліджуваному інтервалі розмірів і частотному діапазоні, що визначають експериментально встановлені особливості їх оптичних властивостей.

Показано, що застосування вдосконаленого експериментально-аналітичного методу для оцінки значень електромагнітних параметрів наночастинок в системах з неоднорідною структурою шляхом урахування реальної функції розподілу частинок за розмірами дозволило в кількісному відношенні підвищити точність визначення експериментальних значень до 30%.

Здійснені дослідження дали можливість експериментально встановити суттєвий вплив на оптичні властивості шаруватих металодіелектричних систем морфологічної мікроструктури шарів та формуванням проміжних

нанокомпозитних структур. Показано, що для досліджуваних структур мають місце наноструктурні металодіелектричні композити типу  $Ni - Al_xNyO_z$ ,  $Cr - Al_xNyO_z$  та  $Cu - Al_xNyO_z$  з неоднорідним розподілом металевих включень. Одержані результати передбачають можливість оптимізації та керованого формування в наноструктурних металодіелектричних системах з необхідною структурою, обумовленою параметрами технологічних режимів, і, відповідно, прогнозованим комплексом оптичних характеристик.

Основні результати, представлені у даному розділі, опубліковані в роботах [1.105, 1.170, 2.18, 2.23, 4.3 - 4.7, 4.22, 4.23, 4.30, 4.40].

## РОЗДІЛ 5. ФОТОПОГЛИНАННЯ ТА ЕЛЕКТРОННА ПРОВІДНІСТЬ НАНОРОЗМІРНИХ МЕТАЛЕВИХ ЧАСТИНОК

Для достовірного прогнозування оптичних властивостей металодіелектричних систем на основі нанорозмірних металевих частинок при вирішенні прикладних завдань важливе значення мають знання явищ фотопоглинання та електропровідності таких систем, зокрема частинок як їх складових елементів. Разом з тим також важливо зазначити, що в ряді прикладних застосувань неоднорідних систем (зокрема при взаємодії з інтенсивним, або імпульсним лазерним випромінюванням) можливо зміна їх експлуатаційних властивостей, розігрів (руйнування) таких об'єктів в результаті аномального поглинання енергії неоднорідностями. Такі неоднорідності (нановключення, дефекти структури) розглядаються як нанорозмірні частинки, що і обумовлюють аномальні властивості [1.14, 5.1, 5.2].

Крім того, в розділі 1 проведено аналіз особливостей і природи електронної провідності ( $\sigma$ ) нанорозмірних металевих частинок та вказано на розмірно-стимульований перехід метал-діелектрик в частинці або напівпровідникову природу електромагнітного відгуку металевих частинок [1.19, 1.92, 1.97, 1.106]. При цьому падінням значень  $\sigma$  металевих частинок зі зменшенням їх розміру супроводжується аномально високим поглинанням в ІЧ інтервалі частот [1.106, 5.2, 5.3]. Незважаючи на те, що оптичні властивості нанорозмірних металевих частинок досліджуються давно, експериментальні дані про спектральні та розмірні залежності параметрів, які характеризують ці явища для таких речовин як мідь, нікель, хром в літературі відсутні. В силу цього поглинаючі властивості ЕМ енергії таких включень ( $D_0 \ll \lambda$ ) оцінювалися, як правило [5.3], на підставі даних, властивих речовинам в макроскопічних об'ємах, що значно занижувало прогнозовані величини [5.2, 5.4]. При цьому, також не вивчені механізми фотопоглинання частинок, не з'ясована роль розмірних залежностей оптичних характеристик

окремої металевої частинки на оптичні властивості наноструктурних систем. В той же час ці питання мають важливе значення для практичного застосування явищ аномального поглинання металодіелектричних систем, на основі нанорозмірних металевих частинок.

Для подолання цієї проблеми в даному розділі проведені дослідження  $\sigma$ , питомого поглинання та факторів ефективності поглинання та розсіювання нанорозмірних частинок міді, хрому, нікелю, які були визначені на основі результатів експериментальних досліджень цих матеріалів представлених в розділі 4.

Для дослідження природи розмірних залежностей електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок в оптичному діапазоні спектра проведено порівняльний аналіз розмірних залежностей експериментальних електромагнітних параметрів з результатами їх чисельних розрахунків за відомими теоріями класичного і квантового розмірного ефекту, а також відповідними характеристиками для матеріалів у макроскопічних об'ємах.

### **5.1 Фактор ефективності поглинання та розсіювання нанорозмірних металевих частинок**

При аналізі оптичних властивостей дисперсних середовищ на основі нанорозмірних включень слід враховувати, що фотопоглинання в них визначаються не лише механізмами поглинання, але і розсіювання електромагнітної енергії. Процеси поглинання та розсіювання електромагнітної енергії оптичного діапазону в дисперсному середовищі характеризуються, зокрема питомим поглинанням ( $\beta$ ) окремої частинки. Згідно [5.5]  $\beta$  задається співвідношенням:

$$\beta = \frac{K_{\Pi}}{K_p}, \quad (5.1)$$

де  $K_n$  – фактор ефективності (безрозмірний поперечний переріз) поглинання;  
 $K_p$  – фактор ефективності розсіювання.

$K_n$  та  $K_p$  нанорозмірних частинок на основі наближення Релея - Мі через комплексну поляризованість ( $\alpha = \alpha_1 - i\alpha_2$ ) частинки визначається наступними виразами [1.10-1.13]:

$$K_{\Pi} = \frac{4\pi}{3} \frac{D_0}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_m} \alpha_2 \quad (5.2)$$

$$K_P = \frac{8}{27} \frac{\pi^4 D_0^4}{\lambda^4} \sqrt{\varepsilon_m} (\alpha_1^2 + \alpha_2^2) \quad (5.3)$$

де  $R_0$  – радіус частинки.

Вирази (5.1) та (5.2) справедливі при наступних наближеннях:

- форма частинок - сферична;
- розмір частинок ( $D_0 = 2R_0$ ) набагато менше довжини електромагнітної хвилі в даному середовищі ( $D_0 \ll \lambda$ ) – дипольне наближення;
- металеві частинки хаотично розподілені за обсягом діелектричної матриці;
- система невзаємодіючих частинок (об'ємна концентрація частинок мала та розміри частинок набагато менші відстані між ними).

Для оцінки  $K_n$ ,  $K_p$  нанорозмірних частинок міді, нікелю, хрому на підставі співвідношень (5.2), (5.3) використовували отримані при  $T = 300\text{ K}$  експериментальні значення  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  окремої частинки відповідних металів (див. розділ 4). Варто відзначити, що металодіелектрична система (острівцева плівка металу на кварцевій підкладці), в якій зосередженні досліджувані частинки, відповідає обмеженням в представленні Релея – Мі. Результати досліджень спектральних та розмірних залежностей  $K_n$ ,  $K_p$ ,  $\beta$  досліджуваних частинок металів наведені на рис. 5.1 - рис. 5.5.

З рис.5.1 і рис.5.2 видно, що в спектральному інтервалі  $\lambda = 0,2 \div 1,1\text{ мкм}$  дисперсійні криві  $K_n$ ,  $K_p$ ,  $\beta$  нанорозмірних частинок міді в цілому повторювали закономірності властиві їх спектральним залежностям електричної поляризованості та діелектричної проникності (рис. 4.1, рис 4.3). Аналіз структури спектральних смуг  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  і  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  та їх особливостей

проведений в розділі 4. У випадку нанорозмірних частинок нікелю та хрому дисперсійні зміни  $K_n$ ,  $K_p$  в досліджуваній області спектру носять монотонний характер.

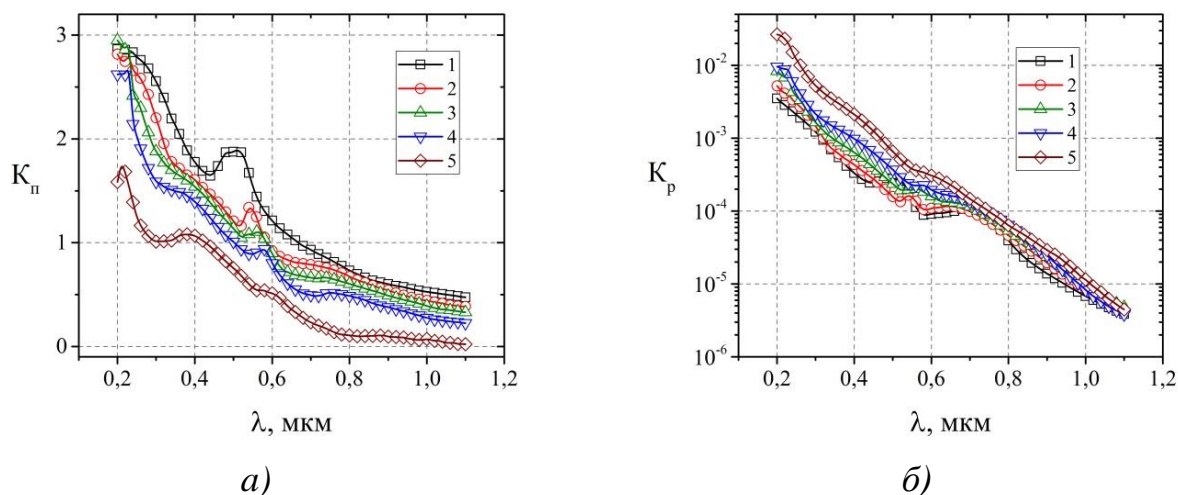


Рис. 5.1 Спектральні залежності факторів ефективності поглинання (а) та розсіювання (б) сферичних частинок міді при різних значеннях розміру  $D_0$  частинок: 1 –  $D_0=3,2$  нм; 2 –  $D_0=4$  нм; 3 –  $D_0=4,8$  нм; 4 –  $D_0=5,6$  нм; 5 –  $D_0=8$  нм

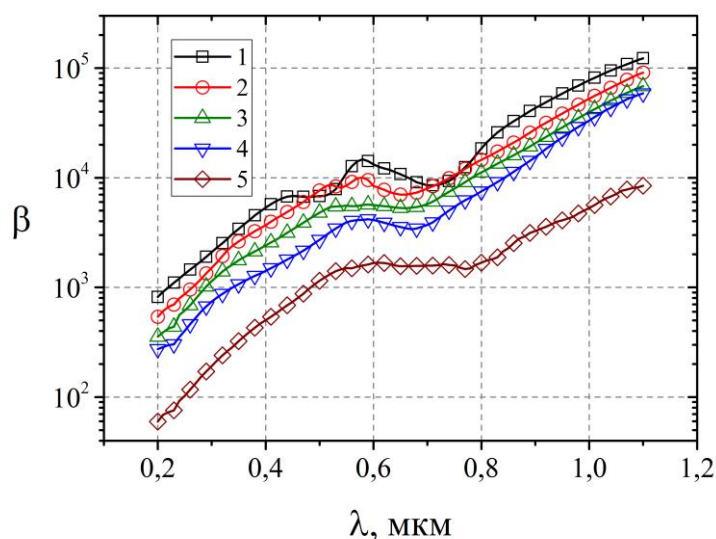


Рис. 5.2 Спектральні залежності питомого поглинання сферичних частинок міді при різних значеннях розміру  $D_0$  частинок: 1 –  $D_0=3,2$  нм; 2 –  $D_0=4$  нм; 3 –  $D_0=4,8$  нм; 4 –  $D_0=5,6$  нм; 5 –  $D_0=8$  нм

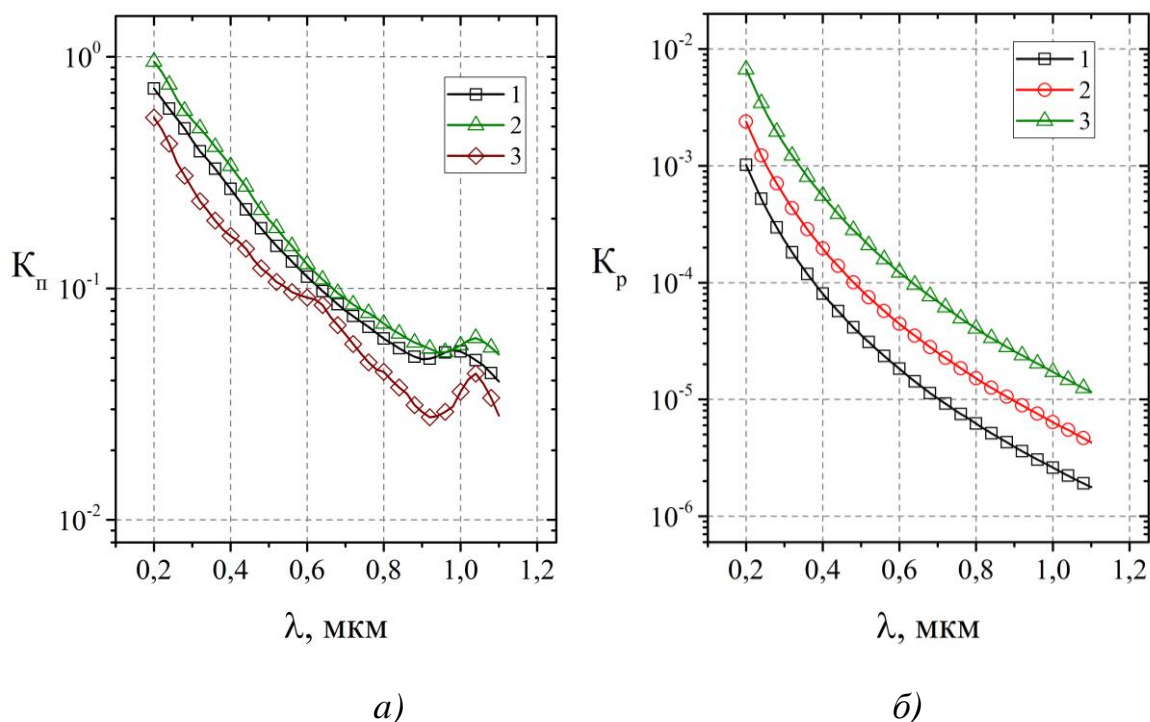


Рис. 5.3 Спектральні залежності факторів ефективності поглинання (а) та розсіювання (б) сферичних частинок нікелю при різних значеннях розміру  $D_0$  частинок: 1 –  $D_0=3,4$  нм; 2 –  $D_0=5$  нм; 3 –  $D_0=7$  нм

Слід відзначити значний ріст до двох порядків величини значень питомого поглинання частинок міді, нікелю, хрому розміром  $2 \div 8$  нм з збільшенням  $\lambda$  в досліджуваному спектральному діапазоні при одночасному зменшенні  $K_n$  в межах порядку їх величини ( $K_n \sim 10^0 \div 10^{-1}$ ) та  $K_p$  в межах до чотирьох порядків їх величини ( $K_p \sim 10^{-2} \div 10^{-6}$ ). Очевидно, цей факт можна пояснити з аналізу одержаних результатів та співвідношень Релея – Мі (5.2) і (5.3), що показує більш швидкий спад значень  $K_p$  в порівнянні з  $K_n$  в міру збільшення  $\lambda$  ( $K_n \sim 1 / \lambda$ ,  $K_p \sim 1 / \lambda^4$ ). В той же час слід звернути увагу на те, що для частинок міді в дисперсійних залежностей  $\beta$  в межах інтервалу  $\lambda$  від 0,55 до 0,75 мкм спостерігається смуга, інтенсивність якої зростає з зменшенням розміру частинок.

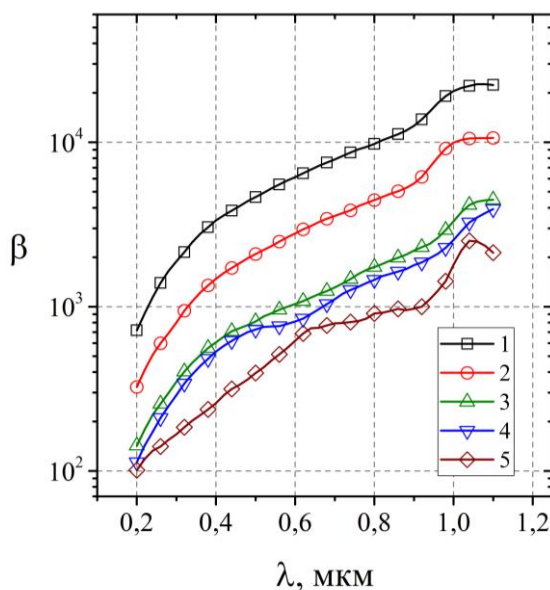


Рис. 5.4 Спектральні залежності питомого поглинання сферичних частинок нікелю при різних значеннях розміру  $D_0$  частинок: 1 –  $D_0 = 3,4$  нм; 2 –  $D_0 = 4$  нм; 3 –  $D_0 = 5$  нм; 4 –  $D_0 = 5,6$  нм; 5 –  $D_0 = 7$  нм

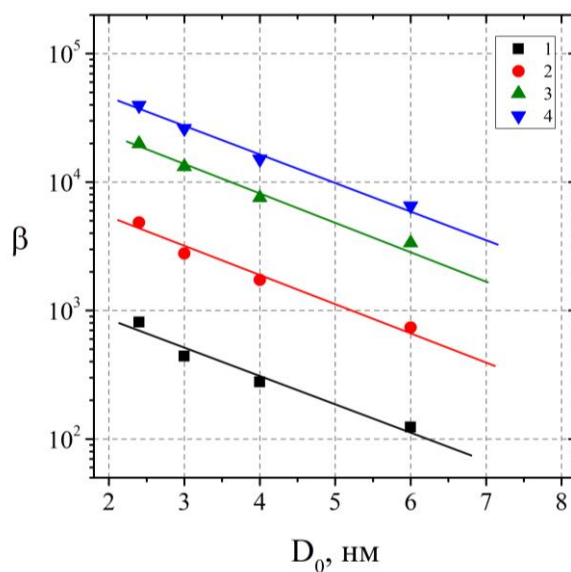


Рис. 5.5 Розмірні залежності питомого поглинання сферичних частинок хрому при різних значеннях довжини хвилі ЕМ випромінювання  $\lambda$ : 1 –  $0,2$  мкм, 2 –  $0,4$  мкм, 3 –  $0,8$  мкм, 4 –  $1$  мкм

Результати досліджень щодо впливу розміру нанорозмірних частинок міді, нікелю та хрому на процеси фотопоглинання в спектральному діапазоні  $\lambda = 0,2 \div 1,1$  мкм, дозволяють стверджувати наступне:



- збільшення значень  $K_n$ ,  $\beta$  до одного порядку величини при зменшенні розміру частинок в межах від 8 до 2 нм;
- для нанорозмірних частинок з розмірами від 2 до 8 нм основний вклад в зростання  $\beta$  вносить ефект поглинання ( $K_n \sim 10^0 \div 10^1$ ) при низькому впливу ефекту розсіювання ( $K_p \sim 10^{-2} \div 10^{-6}$ );
- значення  $\beta$  частинок досліджуваних металів корелюють з  $\beta$  для частинок золота та на два порядки величини перевершують  $\beta$  частинок срібла при відповідних значеннях  $\lambda$  і розмірах частинок, результати досліджень яких (золото, срібло) представлені в роботах [1. 92, 1.93, 1.95, 1.100].

Таким чином, встановлені закономірності розмірних залежностей оптичних параметрів окремої металевої частинки є доцільними з практичної точки зору для прогнозованого врахування процесів фотопоглинання при формуванні металодіелектричних систем на основі нанорозмірних металевих частинок. З теоретичної точки зору встановлені дисперсійні залежності  $K_n$ ,  $K_p$ ,  $\beta$  нанорозмірних частинок металів дозволяють проаналізувати важливі в практичному відношенні явища аномального інфрачервоного поглинання металодіелектричних систем, утворених нанорозмірними включеннями металів. В зв'язку з цим представляє інтерес дослідження природи та механізмів розмірних залежностей оптичних параметрів металевих частинок, зокрема на довгохвильовому краю області їх міжзонних переходів (Друдівське поглинання [1.29]). На підставі представлень, розвинених в [1.73, 1.92], можна припустити, що особливості поглинання частинок обумовлені розмірними змінами від збуджень електронно-діркових пар, злокалізованих на її поверхні та фур'є-компонент псевдопотенціалу частинки. Для підтвердження цих припущень необхідні додаткові дослідження закономірностей розмірних залежностей параметрів частинок досліджуваних металів.

## 5.2 Оптична електронна провідність нанорозмірних металевих частинок

Для дослідження особливостей електронної провідності нанорозмірних частинок міді, нікелю, хрому в даному підрозділі визначені її експериментальні значення для частинок з розмірами від 2 до 8 нм. А також проведено порівняльний аналіз одержаних даних з відповідними характеристиками для досліджуваних матеріалів в макроскопічному об'ємі.

Електронна провідність нанорозмірних частинок досліджуваних металів визначалась на основі отриманими для них експериментальними значеннями питомої комплексної електричної поляризованості ( $\alpha_1$  і  $\alpha_2$ ) за допомогою розроблених та вдосконалених експериментально - аналітичних методів, які представлені в розділі 5, на підставі співвідношення [5.6]:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi} \frac{9\varepsilon_m \alpha_2}{(3 - \alpha_1)^2 + \alpha_2^2} \omega, \quad (5.4)$$

де  $\varepsilon_m$  — діелектрична проникність середовища, що оточує частинку.

Значення  $\varepsilon_m$  приймалися рівними  $(1+n_0^2)/2$ , згідно [1.100, 4.8], з врахуванням дисперсійної залежності  $n_0$  (див. розділ 3).

Для порівняння також проведена оцінка провідності досліджуваних металів у макроскопічних об'ємах в оптичному діапазоні спектру за наведеними в [4.8, 4.32] значеннями їх показників заломлення і поглинання за допомогою співвідношення:

$$\sigma = \frac{nk\omega}{2\pi}, \quad (5.5)$$

де  $\omega$  — циклічна частота ЕМ випромінювання.

Приклади результатів досліджень  $\sigma$  нанорозмірних частинок міді, нікелю та хрому наведені відповідно на рис.5.6, рис.5.7 і рис.5.8.

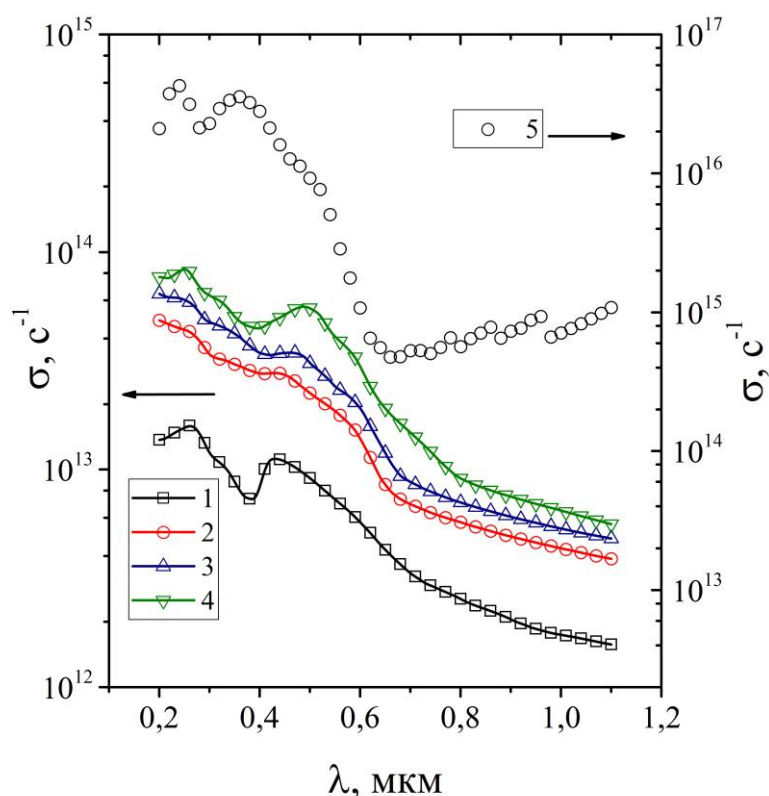


Рис. 5.6 Спектральні залежності оптичної електронної провідності нанорозмірних частинок міді при різних значеннях їх розміру  $D_0$ : 1 –  $D_0=3$  нм; 2 –  $D_0=4$  нм; 3 –  $D_0=5$  нм; 4 –  $D_0=8$  нм; 5 – для зразка міді в макроскопічному об'ємі [4.8]

З рис. 5.6 слідує, що у видимій області спектру для довжин хвиль менше  $0,7\mu\text{м}$  спектральні залежності  $\sigma$  міді (масивного металу) і його нанорозмірних частинок якісно подібні. При детальному аналізі даної області спектру спостерігається, що смуги, які мають місце в дисперсії провідності зі зменшенням розміру частинок зміщуються в сторону більш коротких довжин хвиль. В припущенні, що зонна структура міді в макроскопічних об'ємах властива і наночастинкам, то можна припустити, що смуги в залежностях  $\sigma$  при довжинах хвиль менше  $0,6\mu\text{м}$  також обумовлені міжзонними переходами як і в макроскопічних об'ємах міді.

Доцільно порівняти одержані експериментальні залежності  $\sigma$  з уже відомими результатами попередніх досліджень оптичної провідності нікелю.

Так наявність слабкої смуги в спектральних залежностях  $\sigma$  частинок нікелю на рис.5.2 підтверджують дослідження [5.7] дисперсії оптичної провідності суцільних ( $d \sim 60$  нм) хімічно чистих плівок нікелю. Результати, наведені в [5.7], свідчать про виявлення поблизу  $\hbar\omega \sim 1.4$  эВ ( $\lambda \sim 0.88$  мкм) слабкої смуги, яку відносять до довгохвильового міжзонного поглинання нікелю.

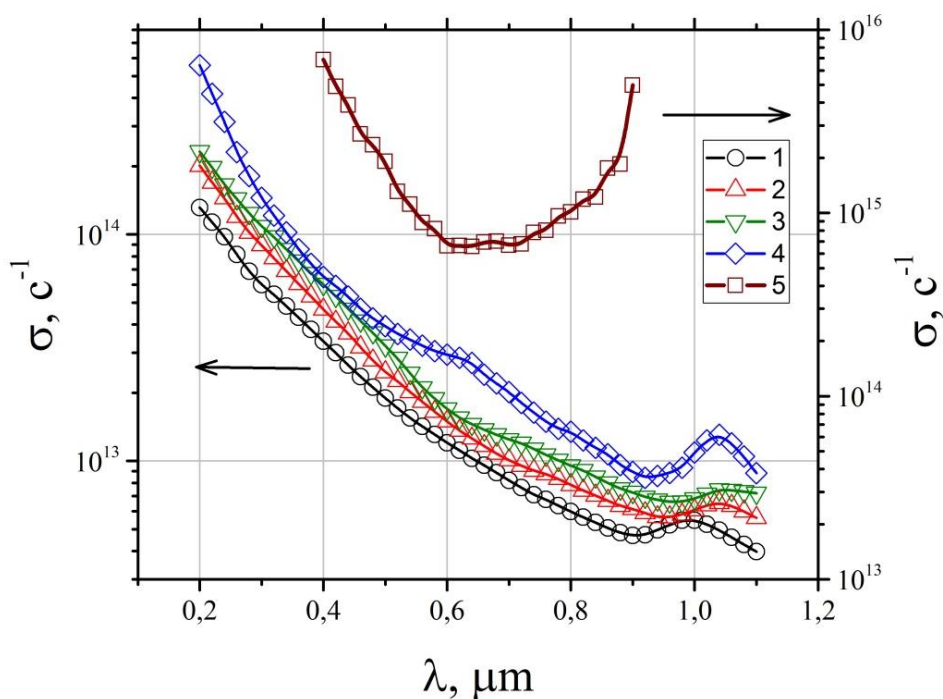


Рис. 5.7 Спектральні залежності оптичної електронної провідності нанорозмірних частинок нікелю при різних значеннях їх розміру  $D_0$ : 1 –  $D_0 = 3,4$  нм; 2 –  $D_0 = 5$  нм; 3 –  $D_0 = 5,6$  нм; 4 –  $D_0 = 7$  нм; 5 – для зразка нікелю в макроскопічному об'ємі [4.32]

В [1.96] було встановлено шляхом розв'язання оберненої задачі широко відомої теорії Максвелла-Гарнетта, що в діапазоні спектра  $0,5 \div 6$  мкм в острівцевих плівках нікелю значення  $\sigma$  окремої наночастинки-острівця падають зі зменшенням її діаметра  $D$  (починаючи з  $D < 25$  нм). Слід зазначити, що в [1.96]  $\sigma$  дані в відносних одиницях, а значення розміру частинки оцінювалися опосередковано по ваговій товщині плівок. Зіставлення розмірних і дисперсійних залежностей  $\sigma$ , отриманих нами і в [1.96], показало, що вони якісно подібні. В обох випадках (за винятком невеликих відхилень, викликаних довгохвильовою смугою в дисперсії  $\sigma$ )

спостерігається зменшення  $\sigma$  зі зменшенням розміру наночастинок. Останні свідчить про пригнічення в частинках поглинання електронів провідності, яке, як відомо [1.18, 1.96], проявляється в різкому підйомі в інфрачервоному діапазоні спектра дисперсійних кривих оптичної провідності металів.

У спектральних залежностях  $\sigma$  частинок хрому смуги міжзонного поглинання не спостерігалися. Особливо слід відмітити ту обставину, що в ближньому інфрачервоному діапазоні спектру в дисперсії металів в макроскопічних об'ємах та їх нанорозмірних частинок має місце істотна відмінність. Як відомо [1.30,1.31] поглинання масивних металів обумовлено внутрізонними переходами електронів провідності. Відповідно до моделі Друде [1.30]  $\sigma$  повинна зростати при збільшенні  $\lambda$  (див. розділ 1), що і спостерігаємо на спектральній залежності  $\sigma$  для нікелю, хрому, міді в макроскопічних об'ємах. Як витікає з отриманих нами результатів (рис.6.1 – рис.5.3), що в нанорозмірних частинках міді, нікелю та хрому поглинання "друдевского" типу в ближній інфрачервоній області спектра придушене. Слід зазначити, що відповідні тенденції були відмічені в дослідженнях для нанорозмірних частинок зі срібла та золота, наведених в роботах [1.92], автори яких на основі аналізу  $\sigma$  частинок срібла і золота в далекому і близькому інфрачервоних діапазонах спектру роблять висновок, що відхилення від "друдевского" ("металевого") характеру поглинання в нанорозмірних металевих частинках охоплюють усю інфрачервону область спектру.

Таким чином, проведеними дослідженнями встановлено, що в спектральному діапазоні  $\lambda=0,2 \div 1,1 \mu\text{м}$  значення  $\sigma$  частинок міді, нікелю та хрому діаметром менше 10 нм падають зі зменшенням їх розміру на 1-2 порядки величини. Відзначимо, що по порядку величини значення  $\sigma$  частинок нікелю, хрому, міді близькі між собою і міра спаду  $\sigma$  зі зменшенням слабо залежить від типу металу. Зіставлення отриманих значень  $\sigma$  частинок в межах розглянутого інтервалу розмірів зі значеннями  $\sigma$  макроскопічних

об'ємів відповідних металів показує, що в частинках значення  $\sigma$  на 2-3 порядки величини менше, ніж в масивних матеріалах. Важливо зазначити, що дослідження проведені в роботі [5.8] можливого впливу на величину провідності частинок алюмінію утворення оксидних шарів на їх поверхні, а також стійких до окислення благородних металів (срібло, золото) в роботах [1.92, 1.93] не дають підстав пояснити встановлені розмірні зміни оптичних параметрів за рахунок окислення металу в частинках.

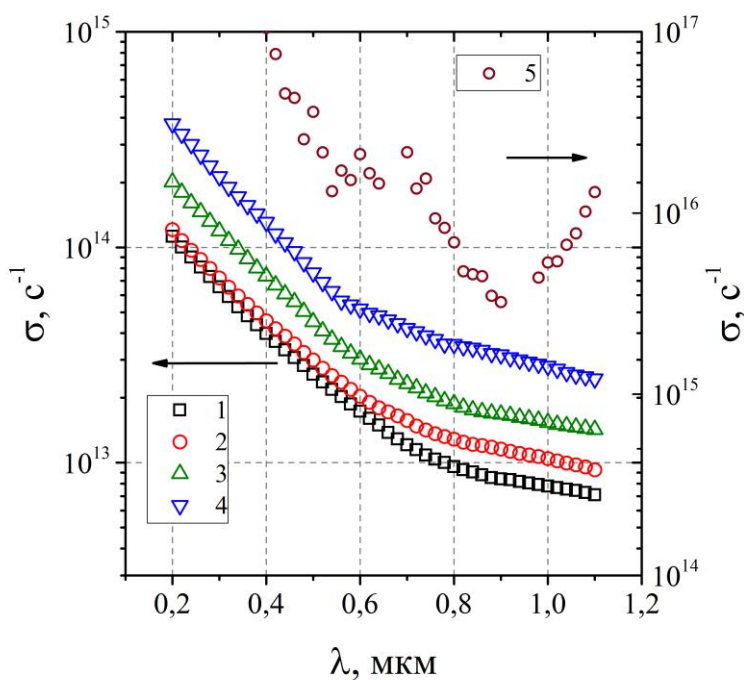


Рис. 5.8 Спектральні залежності оптичної електронної провідності нанорозмірних частинок хрому при різних значеннях їх розміру  $D_0$ : 1 –  $D_0=2,4$  нм; 2 –  $D_0=3$  нм; 3 –  $D_0=4$  нм; 4 –  $D_0=6$  нм; 5 – для зразка хрому в макроскопічному об'ємі [4.23]

Причиною цих явищ може бути в металевих наночастинках зміна механізму в низькочастотного електромагнітного відгуку у порівнянні з макроскопічними металами. Зазвичай, при вивченні розмірних явищ в нанорозмірних частинках в багатьох роботах (див. розділ 1) використовують відомі теорії класичного та квантового розмірних ефектів [1.19, 1.57-1.69]. Проте зокрема, в роботах [1.93, 1.100] на основі експериментальних даних

для частинок срібла, золото показано, що відомості про теоретичні (класичний та квантовий розмірний ефект) залежності вкрай суперечливі і потребують додаткових досліджень та аналізу. Таким чином, представляється доцільним провести аналіз розмірних залежностей електромагнітних параметрів досліджуваних нанорозмірних частинок нікелю, міді, хрому згідно цих двох підходів.

### **5.3. Аналіз результатів досліджень електромагнітних параметрів нанорозмірних металевих частинок за теоріями класичного і квантового розмірних ефектів**

ЕМ параметри сферичної нанорозмірної частинки згідно класичної електромагнітної теорії [1.16, 1.10, 4.16] описуються співвідношеннями (4.1), (4.2) за умови, що розмір частинки ( $D_0$ ) набагато менше довжини електромагнітної хвилі ( $D_0 \ll \lambda$ ). Як відзначено в розділі 4 та [1.12, 1.93], вказані вирази справедливі для будь-яких значень  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$ , що задовольняють умові (4.3), зокрема для  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$  залежних від розміру частинок при  $D_0 < 10$  нм. Крім того результати експериментальних досліджень нанорозмірних частинок міді (див. розділ 4) свідчать, що за наявності піків в дисперсії  $\varepsilon_2$  (рис. 4.3) відповідні смуги спостерігаються і на дисперсійних кривих  $\alpha_2$  і  $K_{II}$  (рис. 4.1, рис 5.1). Разом з тим аналіз співвідношень (4.1), (4.2) і (5.2) показує, що в дисперсійних залежностях  $\alpha_2$  і  $K_{II}$  може проявитись резонансний пік ( $\lambda = \lambda_p$ ) і при монотонному характері залежності  $\varepsilon_2(\lambda)$  за умови  $\varepsilon_1(\lambda = \lambda_p) = -2 \varepsilon_m$  (значення  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_m$  виміряні відносно повітря). Відповідно до [1.12] зазначене явище резонансу за умови  $\varepsilon_1(\lambda = \lambda_p) = -2 \varepsilon_m$  визначають як дипольний резонанс.

Розмірні ефекти електромагнітних властивостей в частинках металу описуються рядом теорій [1.19, 1.57-1.69]. В цих теоріях дипольний резонанс в металевих частинках зв'язують с поверхневим плазмовим резонансом електронів провідності. Із феноменологічної точки зору дипольний резонанс обумовлений скачком значень  $\varepsilon$  на поверхні частинки. Згідно з теоріями

зміни електромагнітних параметрів з зменшенням розміру частинок обумовлені двома типами розмірних ефектів [1.59, 1.62, 5.9 - 5.11]. В цих ефектах порівнюються розміри частинок з одним із мікроскопічних параметрів металу: квантовий розмірний ефект - довжина де *Бройля*; класичний розмірний ефект - середній вільний пробіг електронів провідності. Відповідно до [5.12] середній вільний пробіг електронів провідності, зокрема, в міді становить 27 нм. Оскільки в наших дослідженнях розглядаються частинки з розмірами в інтервалі від 1 нм до 10 нм, тому представляється важливим провести аналіз ЕМ параметрів з точки зору класичного [1.58, 1.19] та квантового [1.62] підходів до опису розмірного ефекту.

Відповідно до цих підходів комплексна діелектрична проникність металевих частинок задається співвідношеннями:

$$\varepsilon_1(\omega, R_0) = \varepsilon_{1v}(\omega) + \varepsilon_{1s}(\omega, R_0), \quad (5.6)$$

$$\varepsilon_2(\omega, R_0) = \varepsilon_{2v}(\omega) + \varepsilon_{2s}(\omega, R_0), \quad (5.7)$$

де:  $\varepsilon_{1v}(\omega)$  и  $\varepsilon_{2v}(\omega)$  – відповідно значення дійсна та уявна частини комплексної діелектричної проникності матеріалу в макроскопічному об’ємі;

$\varepsilon_{1s}(\omega, R_0)$ ,  $\varepsilon_{2s}(\omega, R_0)$  – відповідно значення дійсна та уявна частини комплексної діелектричної проникності частинки, які враховують розмірні зміни;  $\omega = 2\pi c/\lambda$  – циклічна частота електромагнітного випромінювання.

У класичному розмірному ефекті [1.19] вплив розміру частинки проявляється в обмеженні величини середньої довжини вільного пробігу електронів провідності поверхнею частинки (її діаметром). За умови припущень: про дифузний характер розсіювання електронів провідності на поверхні частинки, в випадку, що частота ЕМ випромінювання значно перевершує частоту зіткнень електронів в макроскопічному об’ємі матеріалу; та можливості застосування теорії металів Друде [1.16, 1.29-1.35] для опису внутрізонного поглинання частинки отримані співвідношення [1.58, 1.59]:



$$\varepsilon_{1s}(\omega, R_0) = 0, \quad (5.8)$$

$$\varepsilon_{2s}(\omega, R_0) = \frac{\omega_P^2}{\omega^3} \cdot \left( \frac{v_F}{R_0} \right), \quad (5.9)$$

де  $\omega_P$  – частота об'ємного плазмового резонансу для масивного металу (вираз 1.2);  $v_F$  – швидкість електронів на поверхні Фермі.

Таким чином, згідно класичної теорії розмірного ефекту значення  $|\varepsilon_1|$  частинок не залежить від розміру частинок, а значення  $|\varepsilon_2|$  зростають при зменшенні  $R_0$ .

У теорії квантового розмірного ефекту [1.59, 1.62] розмірні зміни проявляються в розщепленні на дискретні стани безперервного енергетичного спектру електронів в зоні провідності. Із урахуванням можливості передачі енергії від поверхні плазмових збуджень електронів до одночасткових збуджень електронів провідності залежність  $\varepsilon_{2s}(\omega, R_0)$  надано у вигляді [1.62]:

$$\varepsilon_{2s}(\omega, R_0) = \frac{32e^2 f(v)}{\pi \hbar \omega R_0}, \quad (5.10)$$

де 
$$f(v) = v^{-3} \int_{v_0}^1 dx [x^3 (x + v)]^{1/2}, \quad (5.11)$$

де  $\hbar$  – стала Планка,

$$v = \frac{\hbar \omega}{E_F}, \quad v_0 = 1 - v \text{ для } v < 1 \text{ и } v_0 = 0, \text{ коли } v > 1,$$

$E_F$  – енергія Фермі.

В [1.62] залежності  $\varepsilon_{1s}(\omega, R_0)$  не представлені.

Специфіка розрахунків по теоріям квантового та класичного розмірних ефектів ЕМ параметрів сферичних нанорозмірних частинок міді, нікелю, хрому полягала в наступному. Спочатку обчислювалися  $\varepsilon_1(\omega, R_0)$  та  $\varepsilon_2(\omega, R_0)$

по співвідношенням (5.6) - (5.11). Так як в теорії квантового розмірного ефекту  $\varepsilon_{is}(\omega, R_0)$  в явному вигляді не представлено, тому для розрахунків використовуємо апроксимацію  $\varepsilon_{ls}(\omega, R_0) = 0$  (аналогічно як у випадку класичного розмірного ефекту). Значення  $\varepsilon_{lv}$  та  $\varepsilon_{2v}$  розраховувалися за допомогою виразу (2.8) по експериментальних дисперсійних залежностях показника заломлення  $n$  і поглинання  $k$  нікелю в макроскопічному об'ємі міді, нікелю, хрому, представлених відповідно в [4.8], [4.32], [1.217]. Обчислення були виконані при наступних значеннях параметрів: для міді  $\omega_p = 5,1 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ,  $v_F = 1,21 \cdot 10^6 \text{ м/с}$  [4.10, 5.13]; для нікелю  $\omega_p = 8,39 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ,  $v_F = 0,53 \cdot 10^6 \text{ м/с}$  [5.7]; для хрому  $v_F = 0,42 \cdot 10^6 \text{ м/сек}$ ,  $N = 1,09 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$  [4.35]. Теоретичні розмірні і дисперсійні залежності  $\alpha_l$  та  $\alpha_2$  в дипольному наближенні ( $R_0 \ll \lambda$ ) визначалися по розрахованим  $\varepsilon_l(\omega, R_0)$ ,  $\varepsilon_2(\omega, R_0)$  з урахуванням класичного і квантового розмірних ефектів по співвідношенням (4.1), (4.2). Потім по формулах (5.2), (5.3) Кп, Кр. Для досягнення відповідності при зіставленні розрахованих теоретичних та експериментальних значень  $\alpha_l$ ,  $\alpha_2$  та Кп, Кр окремої частинки (в МД системі – острівцева плівка на підкладці з плавленого кварцу з діелектричною проникністю  $\varepsilon_0 = 2,38$ ), в виразах (4.1), (4.2), (5.2), (5.3) використовувалися значення  $\varepsilon_m$ , які оцінювалися, згідно [1.100], за співвідношенням  $\varepsilon_m = (1 + \varepsilon_0)/2$ .

Результати досліджень досліджуваних металів за теоріями класичного і квантового розмірних ефектів представлені на рис.5.9 - рис.5.15. Для порівняння там же приведені відповідні експериментальні розмірні залежності.

Порівняльний аналіз експериментальних та розрахованих теоретичних спектральних та розмірних залежностей електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок досліджуваних металів з розмірами менше 10 нм показує значні кількісні та якісні розбіжності між ними в спектральному діапазоні 0,2 - 1,1 мкм.

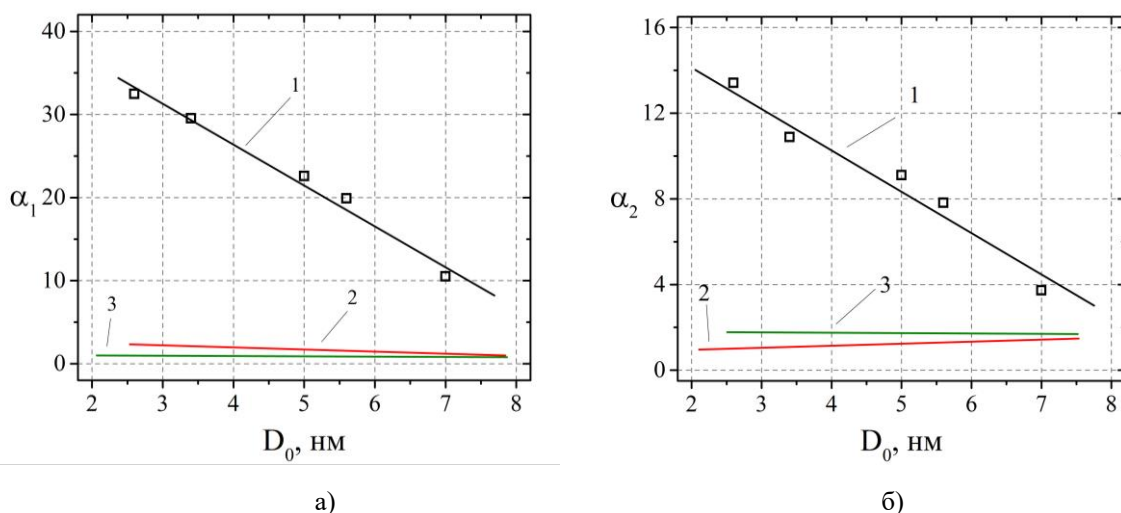


Рис. 5.9. Розмірні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин питомої комплексної електричної поляризованості нанорозмірних частинок нікелю для  $\lambda=0,2$  мкм, 1 – експериментальна. 2 – розрахована за теорією класичного розмірного ефекту. 3 – розрахована за теорією квантового розмірного ефекту

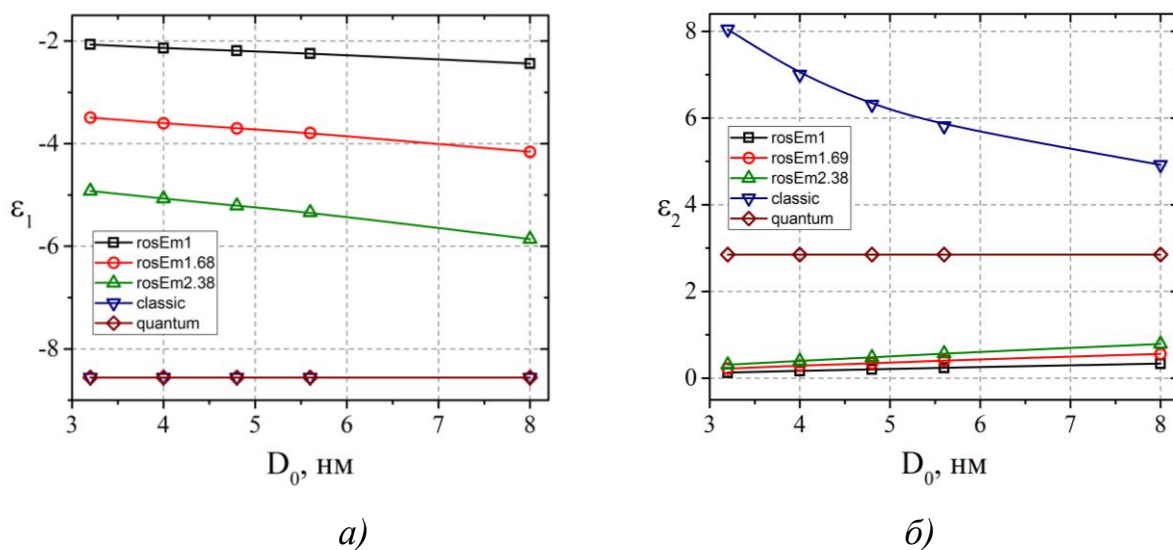
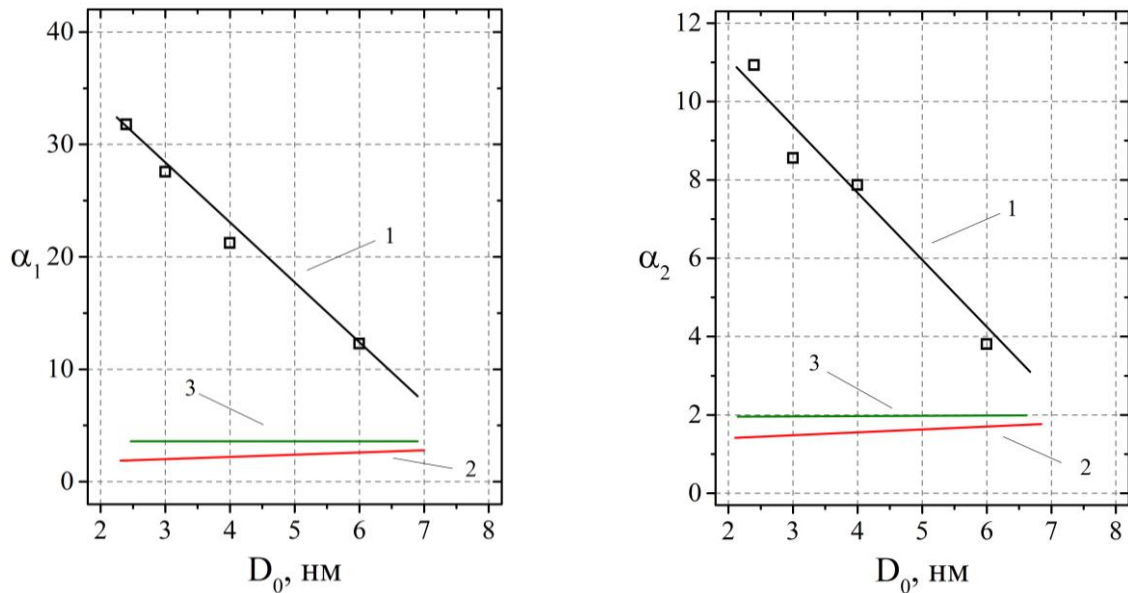


Рис. 5.10. Розмірні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин питомої комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок міді для  $\lambda=0,6$  мкм, 1 – експериментальна. 2 – розрахована за теорією класичного розмірного ефекту. 3 – розрахована за теорією квантового розмірного ефекту

При цьому, на розмірних залежностях абсолютних значень  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  розрахованих згідно з теорією класичного розмірного ефекту спостерігається

незначний спад значень  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  зі зменшенням розміру частинок. У відмінності від цього експериментальні абсолютні значення  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  зростають при зменшенні об'єму частинок. Аналогічна тенденція має місце і для розмірних залежностей  $\alpha_2$ .



а)

б)

Рис. 5.11. Розмірні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин питомої комплексної електричної поляризованості нанорозмірних частинок хрому для  $\lambda=0,2$  мкм, 1 – експериментальна, 2 – розрахована за теорією класичного розмірного ефекту, 3 – розрахована за теорією квантового розмірного ефекту

Слід зазначити, що розраховані значення  $\alpha$  за теорією квантового розмірного ефекту не суттєво відрізняються від відповідних значень  $\alpha$ , розрахованих за теорією класичного розмірного ефекту. Така особливість може бути пов'язана з тим, що розмір досліджуваних нами частинок досить великий для впливу квантового ефекту, тому на розмірних залежностях  $\alpha$  він проявляється слабо. Необхідно відмітити, що на спектральних залежностях  $\alpha$ , розрахованих за теорією Друде з урахуванням класичного розмірного ефекту для модельних сфер з міді розмірами менше 10 нм положення смуги поглинання залишається незмінним. Проте на експериментальних кривих,

представлених на рис. 5.1 спостерігалось зміщення піків поглинання ЕМ випромінювання у міру зменшення розміру частинок міді. В теоретичних залежностях  $\alpha_2(\lambda)$  частинок нікелю при  $\lambda > 0.9$  мкм не спостерігається смуга, яка має місце на експериментальних залежностях  $\alpha_2(\lambda)$  (рис. 4.11).

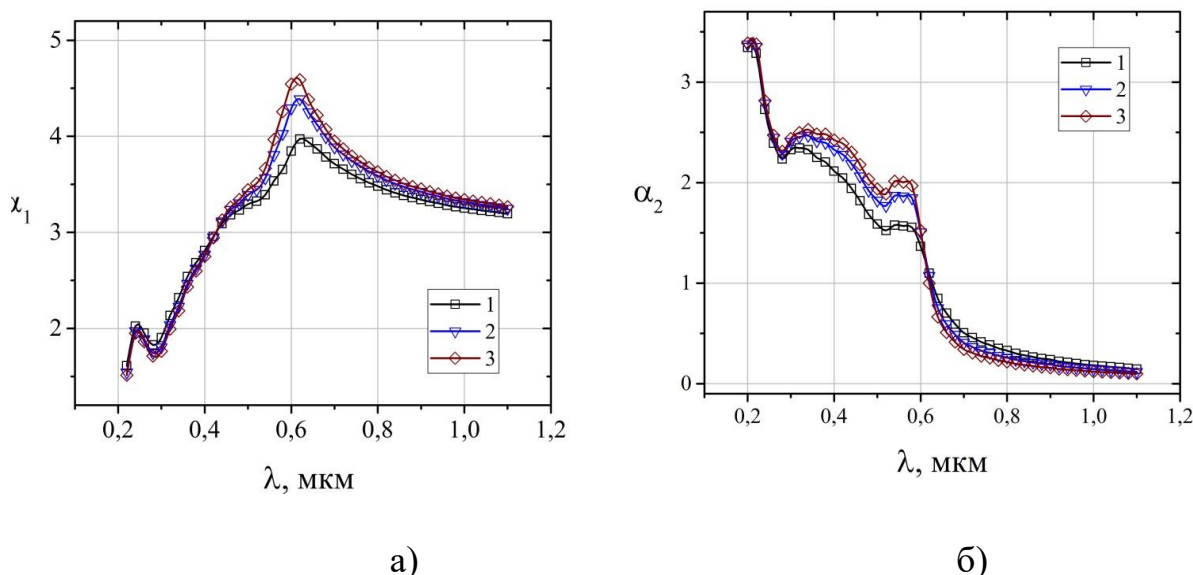


Рис. 5.12. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин комплексної питомої електричної поляризованості нанорозмірних частинок міді для модельної сфери міді в середовищі з  $\epsilon_m = 1.69$  розрахована за теорією класичного розмірного ефекту при різних значеннях  $D_0$  : 1 –  $D_0 = 3.2$  нм; 2 –  $D_0 = 5.6$  нм; 3 –  $D_0 = 8.0$  нм

З представлених даних випливає, що в досліджуваному діапазоні довжин хвиль і розмірів частинок значення  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  та  $K_n$ ,  $K_p$  частинок нікелю, міді, хрому згідно з результатами розрахунків за теоріями класичного і квантового розмірних ефектів падають зі зменшенням розміру частинок та мають значення величин менше в порівнянні з експериментальними. Це не розходиться також з даними для срібла та золота, відомими з робіт [1.73, 1.93, 1.100], автори яких, до речі, теж відмічали відповідні закономірності для частинок з розмірами менше 20 нм. Необхідно відмітити, що така тенденція зберігається в спектральному діапазоні довжин хвиль від 0,2 до 1,1 мкм.

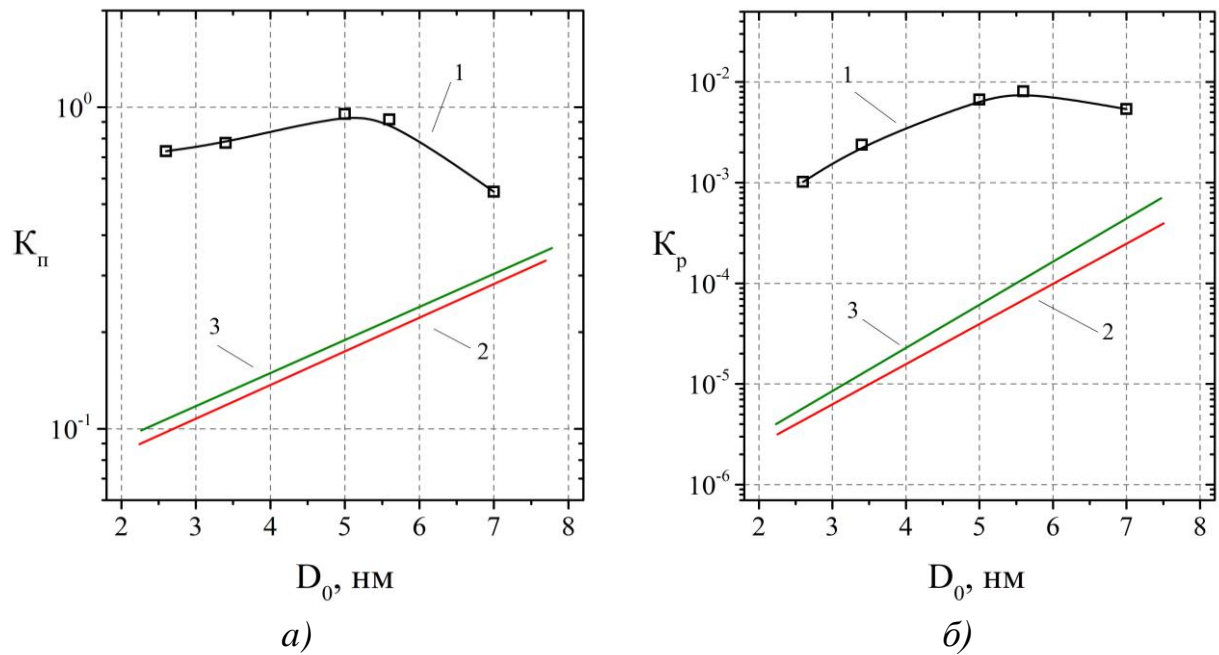


Рис. 5.13 Розмірні залежності факторів ефективності поглинання (а) та розсіювання (б) сферичних нанорозмірних частинок нікелю для  $\lambda=0,2$  мкм 1 – визначена експериментально – аналітичним методом; 2 – розрахована за теорією класичного розмірного ефекту; 3 – розрахована за теорією квантового розмірного ефекту

Слід зазначити, що згідно з класичною моделлю, розвиненою в [1.59], розмірні зміни в електромагнітному відгуку металевих частинок обумовлені поверхневими плазовими збуреннями електронів провідності (колективні коливання електронного газу на поверхні частинки). При цьому поглинання ЕМ випромінювання зосереджене у вузькому інтервалі  $\lambda$ , що відповідає дипольному піку (задовольняє критерію дипольного резонансу  $\varepsilon_1 = -2 \varepsilon_m$ ) в спектральних залежностях ЕМ параметрів. Спектральні зміни ЕМ параметрів частинки в області  $\lambda$  більших за  $\lambda_p$  (дипольного резонансу) можна розглядати як червоне крило плазового резонансу. Аналіз результатів досліджень розмірних залежностей  $\varepsilon_1$   $\varepsilon_2$  частинок міді в середовищі з  $\varepsilon_m$  (МД система – острівцева плівка міді на кварцевій підкладці) для  $\lambda=0,6$  мкм, наведених на рис.6.11, показав, що експериментальні значення  $\varepsilon_2$  падали зі зменшенням розміру частинок. Проте розраховані теоретичні значення  $\varepsilon_2$  зростали при скороченні обсягу частинок міді. При цьому для експериментальних значень

$\varepsilon_1$  в межах досліджуваному інтервалу спектра та розмірів частинок міді в системі острівцева плівка міді на кварцевій підкладці характерна нерівність  $|\varepsilon_1| < 2 \varepsilon_m$ .

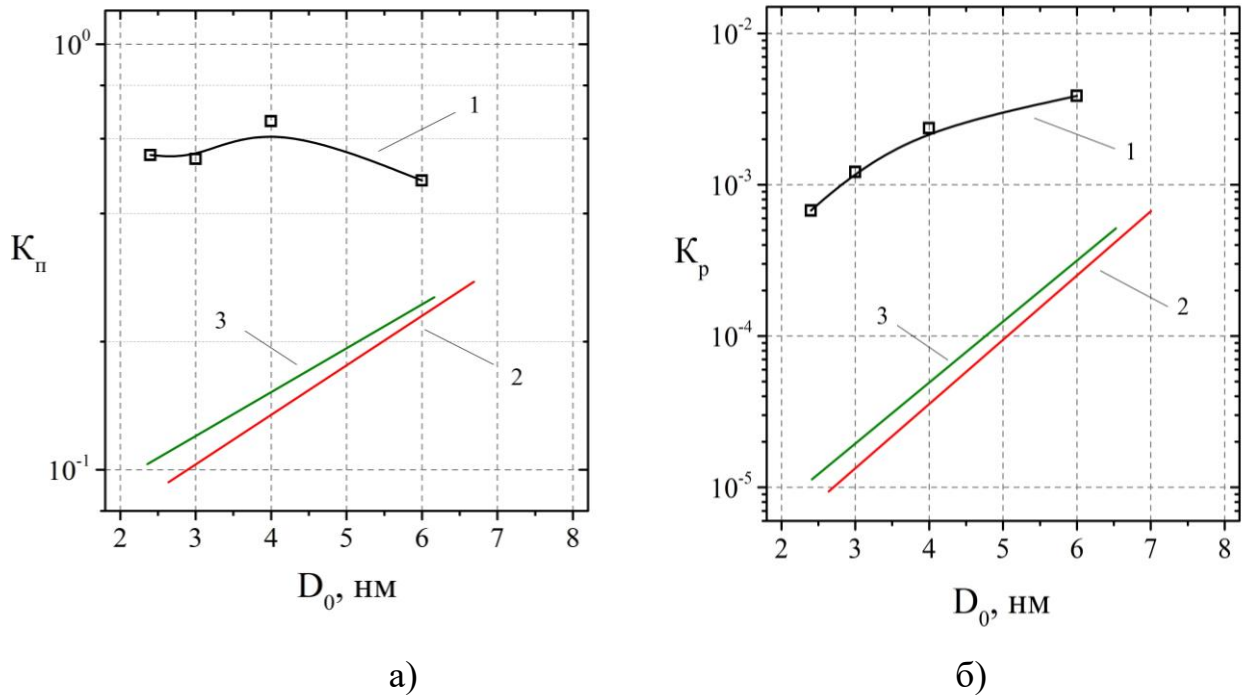


Рис. 5.14 Розмірні залежності факторів ефективності поглинання (а) та розсіювання (б) сферичних нанорозмірних частинок хрому для  $\lambda=0,2$  мкм 1 – експериментальна; 2 – результати розрахунків за теорією класичного розмірного ефекту; 3 – результати розрахунків за теорією квантового розмірного ефекту

Вказана тенденція спостерігається при варіації значень діелектричної проникності навколишнього середовища частинки в можливих межах від  $\varepsilon_m = 1.69$  (для апроксимації  $\varepsilon_m = (1 + \varepsilon_0)/2$ ) до  $\varepsilon_m = 2.38$  (для апроксимації  $\varepsilon_m = \varepsilon_0$ ). Таким чином, піки в спектральних залежностях електромагнітних параметрів в області довжин хвиль 0.5 - 0.65 мкм для частинок міді на підкладках з плавленого кварцу не можуть бути віднесені до дипольного (і зокрема, згідно [1.59], поверхневого плазмового) резонансу електронів провідності в металевій частинці. Аналогічні результати були одержані при



дослідженні частинок срібла з розміром менше 20 нм, які опубліковані в [1.73, 1.93, 1.100].

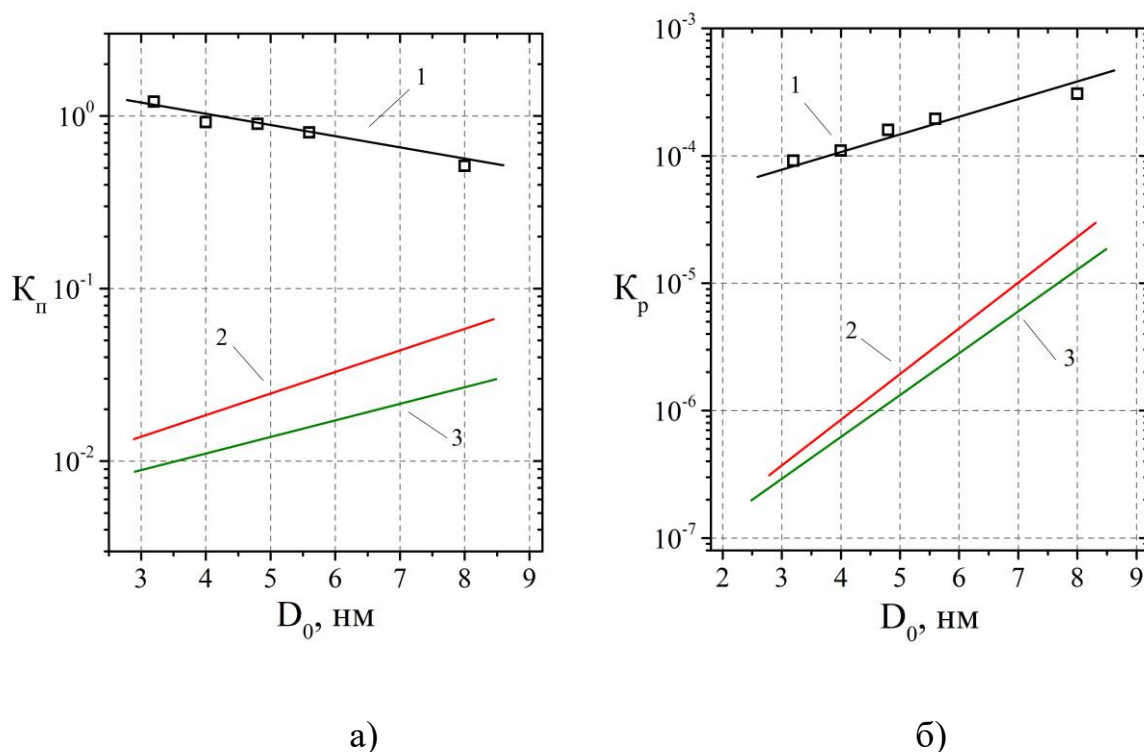


Рис. 5.15 Розмірні залежності факторів ефективності поглинання (а) та розсіювання (б) сферичних нанорозмірних частинок міді для  $\lambda=0,6 \mu\text{м}$  1 – експериментальна; 2 – результати розрахунків по теорії класичного розмірного ефекту; 3 – результати розрахунків по теорії квантового розмірного ефекту

Таким чином, аналіз результатів досліджень експериментальних та теоретичних спектральних і розмірних залежностей оптичних параметрів металевих частинок вказує наступне:

- дипольний поверхневий плазмовий резонанс у вказаних металевих частинках благородних металів (зокрема міді та срібла) з розміром менше 10 нм (в системі острівцева плівка на кварцевій підкладці) в досліджуваному діапазоні спектру не реалізується;



- розмірні залежності ЕМ параметрів цих частинок не можуть бути пояснені виключно класичним або квантовим розмірним ефектом в дипольному резонансі частинки;
- в поглинанні зовнішнього оптичного випромінювання суттєвий домінуючий вплив відіграє поверхня частинки зі зменшенням її об'єму, зокрема посилення локального внутрішнього електричного поля в приповерхневій області частинки [5.10].

Разом з тим слід звернути увагу на те, що в частотному діапазоні міжзонного поглинання на спектральних характеристиках електронної провідності, а також комплексної діелектричної проникливості досліджуваних нанорозмірних металевих частинок (розділ 4) відтворюються властиві відповідним металам у макроскопічних об'ємах смуги міжзонного поглинання. Це свідчить про те, що зонна електронна структура в нанорозмірних частинках зберігається, хоча і в розмірно-трансформованому вигляді, та обумовлює специфіку електромагнітного відгуку частинок в оптичному діапазоні спектру. В цьому сенсі особливий інтерес мають дослідження та інтерпретація їх результатів провідності частинок срібла, золота в роботах [1.73, 1.92], у яких вказані особливості нанорозмірних частинок благородних металів пояснюють розмірними трансформаціями електронної і фононої систем металевих частинок. Зважаючи на відсутність в літературі даних про електронні властивості частинок досліджуємих металів, провести аналіз такого підходу в цьому випадку доки неможливо. Тому це обумовлює необхідність подальших досліджень електронних властивостей наноструктурних систем (зокрема фур'є-компонент псевдопотенціалу).

#### **5.4. Аналіз результатів досліджень та специфіки фотопоглинання нанорозмірних частинок міді**

Як встановлено і показано в роботах [1.31, 1.92,], що в металах та їх субмікроскопічних об'ємах у особливостях поглинання ЕМ випромінювання

в ультрафіолетовому, видимому, ближньому інфрачервоному діапазоні спектру основну роль відіграють міжзонні переходи, пов'язаними з бреггівським розщепленням енергії. Ці переходи проявляються смугами в спектральних залежностях електронної провідності та відповідно уявної частини діелектричної проникності на частотах, які визначаються співвідношенням [1.31]:

$$\omega = 2|Vg|/\hbar, \quad (5,12)$$

де  $Vg$  - Фур'є-компонента псевдопотенціалу металу,  $g$ - індекс бреггівської площини,  $\hbar$ -стала Планка.

У [1.73] було висловлено припущення, що відмінності оптичних властивостей нанорозмірних частинок металів від їх макроскопічних об'ємів обумовлені розмірними змінами Фур'є-компонента псевдопотенціалу металу. Проте, наскільки нам відомо, експериментальні дослідження впливу Фур'є-компонент псевдопотенціалу на особливості фотопоглинання нанорозмірних частинок металів, які досліджувались в даній роботі, не проводилися.

У відповідності з роботами [1.19, 1.31, 1.73, 5.14] та на основі аналізу результатів виконаних нами досліджень, наведених в розділах 4 і 5.3, у припущенні, що зонна структура металів в макроскопічних об'ємах властива і наночастинкам, можна допустити, що найбільш інтенсивні смуги в залежностях  $\varepsilon_2$ , а також  $\sigma$  нанорозмірних металевих частинок у ультрафіолетовій, видимій, ближній інфрачервоній області спектру також обумовлені міжзонними переходами як і в макроскопічних об'ємах металів. При детальному аналізі рис. 4.3 та рис. 5.6 в вказаному інтервалі спектру спостерігалось, що наявні смуги в дисперсії  $\varepsilon_2$ ,  $\sigma$ , які при переході від макроскопічних об'ємів міді до нанорозмірних частинок зі зменшенням їх розміру зміщуються в сторону більш коротких довжин хвиль. Слід відзначити, що у дисперсії  $\varepsilon_2$ ,  $\sigma$  частинок хрому та нікелю смуги міжзонного поглинання в досліджуваному діапазоні спектру не спостерігалися (див. розділ 4, 5.3).

Дослідження експериментальних спектральних залежностей ЕМ характеристик нанорозмірних частинок міді та ідентифікація їх смуг міжзонного поглинання проводилися з використанням псевдопотенціального наближення [5.15]. При цьому застосовано відомий метод визначення значень Фур'є-компонент псевдопотенціалу металів по їх оптичних вимірюваннях [1.31], який адаптовано для системи нанорозмірних металевих частинок. Відповідно до [1.31, 5.14], положення екстремумів в дисперсійних залежностях  $\varepsilon_2$ ,  $\sigma$ , за допомогою співвідношення (5,12) дозволяє оцінити Фур'є-компоненти псевдопотенціалу металу. Метод засновано на припущенні адитивності впливу на оптичні властивості металів електронів провідності та міжзонних переходів. Для металів в макроскопічних об'ємах внесок міжзонних переходів  $\sigma_{mn}(\omega)$  в експериментальну  $\sigma(\omega)$  визначався шляхом виділення з  $\sigma(\omega)$  внеску електронів провідності  $\sigma_{np}(\omega)$ , який розраховувався на основі даних про концентрацію і частоту зіткнень електронів провідності металу [1.30, 1.31]. Як відомо [1.19, 1.27], для нанорозмірних частинок металів у ближньому ультрафіолетовому, видимому і ближньому інфрачервоному діапазонах, поглинання, обумовлене електронами провідності, пригнічене та дає внесок лише в далекій інфрачервоній області спектру. Даний факт дає можливість з високою достовірністю для випадку нанорозмірних частинок металів використати наближення  $\sigma(\omega) \sim \sigma_{mn}(\omega)$  [1.19, 1.73]. В дисперсійних залежностях електронної провідності нанорозмірних частинок міді (рис.6.16) для розділення смуг поглинання використовувався традиційний метод послідовних наближень [1.31, 5.14]. В таблиці 5.1 наведені параметрів смуг електронної провідності міді в макроскопічних об'ємах та розраховані значення Фур'є - компонент псевдопотенціалу  $|V_{200}|$  і  $|V_{111}|$  при кімнатній температурі представлені в роботах [4.8, 4.11, 5.14].

Результати обробки експериментальних даних дисперсійних залежностей електронної провідності нанорозмірних частинок міді та значення Фур'є -

компонент псевдопотенціалу при температурі  $T = 293\text{K}$  приведені на рис. 5.16, рис.5.17 та в таблиці 5.2.

Таблиця 5.1.

Параметри смуг електронної провідності міді в макроскопічному об'ємі ( $T = 293\text{ K}$ )

Літер. джерело	$\hbar\omega_1$ , eV	$\hbar\omega_2$ , eV	$\hbar\omega_3$ , eV	$ V_{200} $ , eV	$\hbar\omega_4$ , eV	$ V_{111} $ , eV
[5.8]	2,1 - 2,5	4,0	4,9 - 4,95	-	-	-
[5.11]	1,9 - 2,6	3,9	5,0	-	-	-
[6.22]	-	-	4,9	2,45	7,18	3,59

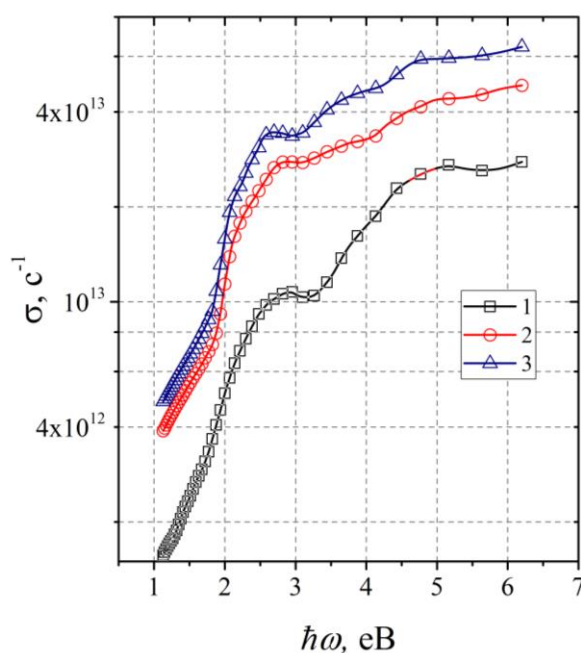


Рис. 5.16 Дисперсійні залежності оптичної електронної провідності нанорозмірних частинок міді при різних значеннях їх розміру  $D_0$ : 1 –  $D_0=3\text{ нм}$ ; 2 –  $D_0=4\text{ нм}$ ; 3 –  $D_0=5,6\text{ нм}$

Із зіставлення даних (табл. 5.1, табл 5.2), в припущенні, що зонна структура міді в макроскопічних об'ємах властива і нанорозмірним

частинкам та якісної подібності їх дисперсійних залежностей  $\sigma$  при енергії фотонів  $\hbar\omega > 1.8$  еВ, можна вважати, що інтенсивні смуги з максимумами локалізованими біля  $(\omega_3, \omega_4)$  в нанорозмірних частинках обумовлені міжзонними переходами електронів, як і в макроскопічних об'ємах міді та пов'язані відповідно з бреггівськими площинами  $\{200\}$  і  $\{111\}$ . Слід зазначити, що значення Фур'є - компоненти псевдопотенціалу  $|V_{200}|$  для частинок з розміром 8,0 нм близькі до значень відповідних величин для міді в макроскопічному об'ємі. З табл. 5.1 та рис. 5.17 видно, що зі зменшенням розміру частинок міді абсолютні значення  $|V_{200}|$  зростають. При цьому зауважимо, що походження слабких смуг локалізованими біля  $(\omega_1, \omega_2)$  на дисперсійних залежностях  $\sigma$  міді як для макроскопічних об'ємів так і в частинках залишається нев'ясненим. Як відзначено в працях [1.31, 1.73] для випадку благородних металів вказані смуги можливо зв'язані з розщепленням енергії та являється значно слабшими бреггівських.

Таблиця 5.2.

Параметри смуг електронної провідності нанорозмірних частинках міді (T = 293 K)

діаметр частинки, нм	$\hbar\omega_{1 \text{ мак}}, \text{ еВ}$	$\hbar\omega_2, \text{ еВ}$	$\hbar\omega_3, \text{ еВ}$	$ V_{200} , \text{ еВ}$
3,2	2,91	4,32	5,38	2,69
4,0	2,8	4,14	5,22	2,61
4,8	-	4,15	5,25	2,62
5,6	2,7	3,35	5,14	2,57
8,0	2,55	4,0	4,95	2,47

Дослідження нанорозмірних частинок срібла в роботах [1.92, 5.9] показали, що зміни Фур'є - компоненти псевдопотенціалу  $|V_{200}|$  з розміром

частинки можуть бути пояснені як наслідок квантового розмірного ефекту та добре описуються виразом:

$$2|V_g| = 2|V_{g_m}| + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mR_0^2}, \quad (5,13)$$

де  $V_g$  – Фур'є-компонента псевдопотенціалу частинки металу розміром (радіусом)  $R_0$ ,  $V_{g_m}$  – Фур'є-компонента псевдопотенціалу металу в макроскопічному об'ємі,  $m$  – маса електрона. Співвідношення (5,13) базується на основі квантового розмірного ефекту розвинутого в роботі [1.83] для напівпровідникових частинок та встановлює зрушення енергетичних щілин із-за квантування енергетичних станів електронів в зоні провідності, які відповідають за смуги міжзонного поглинання. На рис. 5.17 представлені результати розрахунків за допомогою виразу (5,13) та теоретичних значень  $V_{g_m}$  наведена в [4.23]. З рис. 5.17 видно, що апроксимаційна залежність на основі співвідношення (5,13) узгоджується з експериментальною розмірною залежністю зміщення смуги міжзонного переходу поблизу бреггівської площини {200} нанорозмірних частинок міді.

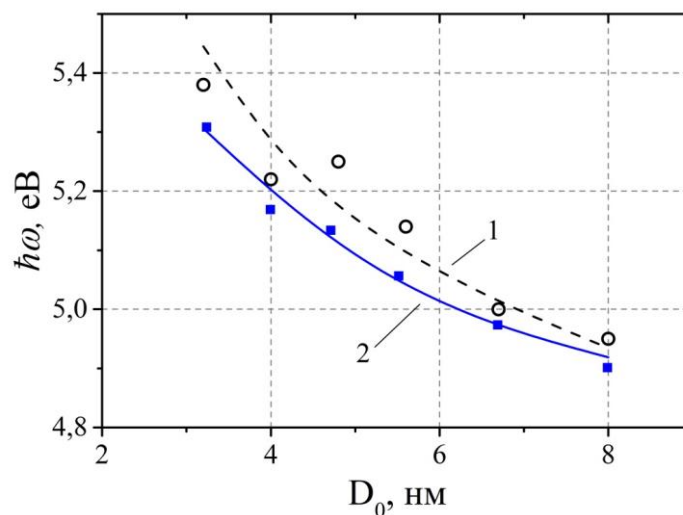


Рис. 5.17 Розмірна залежність зміщення смуги міжзонного переходу поблизу бреггівської площини {200} нанорозмірних частинок міді: 1 – експериментальна крива; 2 – розрахована на основі виразу (5.13)

В роботах [1.31, 1.73] встановлено та обґрунтовано, що в низькочастотній області оптичного діапазону спектра істотний вплив буде проявляти лише довгохвильовий Фур'є-компонент псевдопотенціалу металу, а саме поблизу бреггівської площини  $\{200\}$  ( $|V_{200}|$ ). Аналіз одержаних результатів в розділах 4.1 та 5.3, з врахуванням даного положення показує, що можна вважати, що резонансна смуга локалізована поблизу області 5 еВ в дисперсійних залежностях електромагнітних характеристик ( $\alpha$ ,  $\epsilon$ ) нанорозмірних частинок міді обумовлена міжзонними переходами електронів, пов'язаних з розщеплюванням енергії поблизу бреггівської площини  $\{200\}$ . Водночас зміщення положення максимуму цієї смуги у блакитну область спектру, при зменшенні розміру частинок міді пов'язано з розмірними змінами Фур'є-компонент їх псевдопотенціалу. Одержані результати досліджень особливостей фотопоглинання нанорозмірних частинок міді також підтверджують припущення, висунуте для частинок срібла [1.73, 5.9], що резонансні смуги в дисперсійних залежностях їх оптичних параметрів в видимому діапазоні спектру обумовлені бреггівським міжзонним переходом, який пов'язаний з дією довгохвильової Фур'є-компоненти псевдопотенціалу  $|V_{200}|$ .

### **5.5 Апроксимаційна модель оптичної провідності та поглинання нанорозмірних частинок металів**

Результати досліджень, наведених в попередніх підрозділах (5.2, 5.4) показують, що провідність електромагнітного випромінювання досліджуваних нанорозмірних металевих частинок в оптичному діапазоні спектру падає до значень, типових для статичної провідності напівпровідників. Спад значень  $\sigma$  зі зменшенням розміру частинок супроводжується аномально високим фотопоглинанням в частинках в ІК діапазоні частот. Водночас в області їх міжзонних переходів зберігаються особливості (смуги міжзонного поглинання), властиві металам в макроскопічних об'ємах. При цьому спостерігається "блакитне" зрушення

смуг міжзонного бреггівського поглинання в УФ і видимому інтервалах спектру. Виходячи з одержаних нами даних для досліджуваних матеріалів та авторами [1.73, 5.9] для інших металів можна припустити, що особливості міжзонного бреггівського поглинання частинок металів можуть бути пояснені розмірною трансформацією параметрів електронної систем частинки (Фур'є-компоненти псевдопотенціалу). Як слідує з отриманих нами результатів (рис.5.1 – рис.5.3) та наведених в роботах [1.19, 1.92, 1.93], у інфрачервоній діпазоні спектру (починаючи від краю міжзонного поглинання частинок) для нанорозмірних частинках металів поглинання "друдівського" типу (характерне для металів в макроскопічних об'ємах) спектра придушене. Причиною цього явища може бути зміна механізму низькочастотного електромагнітного відгуку металевих частинках в порівнянні з металами в макроскопічних об'ємах. Спроби описати вказані особливості розмірних і дисперсійних змін  $\sigma$  за допомогою загальновідомих теорій класичного розмірного ефекту [1.58, 1.163] і квантового розмірного ефекту [1.67, 1.68] не досягли успішного результату. Тим самим немає єдиної точки зору на природу та механізми особливостей аномального фотопоглинання металевих частинок і, зокрема напівпровідниковий [1.3] (розмірно - стимульований [1.98, 1.106]) характер їх електромагнітного відгуку. Таким чином, доцільним є завдання встановлення апроксимаційних аналітичних моделей опису розмірних та дисперсійних залежностей параметрів електромагнітного відгуку досліджуваних нанорозмірних частинок на довгохвильовому краю області їх міжзонного поглинання.

Для характеристики електромагнітного відгуку металевих частинок в якості параметру вибрана величина питомого поглинання ( $\beta$ ), яка зв'язана з фактором ефективності поглинання ( $K_n$ ) та фактором ефективності розсіювання ( $K_p$ ) співвідношенням (6.1). Із врахуванням виразів (5.2), (5.3) та 12 співвідношення (5.1) має вигляд:

$$\beta = \frac{36 \cdot c^3}{\omega^3} \cdot \frac{1}{D_0^3} \cdot \frac{\alpha_2}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}, \quad (5.14)$$



В (5.14) діелектрична проникність середовища, що оточує частинку, приймалася рівною 1. Зіставлення співвідношення (5.14) та (5.4) за умови  $\alpha_l \gg 3$  дає можливість визначити оптичну провідність частинки через її величину питомого поглинання за допомогою виразу:

$$\sigma \approx \frac{1}{16\pi} \cdot \frac{\omega^4}{c^3} \cdot D_0^3 \beta, \quad (5.15)$$

Вказана умова добре виконується для експериментальних значень  $\alpha_l$  частинок міді, нікелю, хрому (див. розділ 4), а також срібло, золото [1.100, 1.156] розмір яких менше 10 нм). Розмірні зміни оптичної провідності визначаються, як функціональною залежністю питомого поглинання від розміру частинки так і об'ємом частинки ( $\sim D_0^3$ ). Аналіз особливостей результатів експериментальних досліджень розмірних та дисперсійних залежностей фотопоглинання ( $\beta$ ,  $K_n$ ,  $K_p$ ) нанорозмірних частинок досліджуваних металів представлено в розділі 6.1.

Для створення апроксимаційної моделі розмірних та дисперсійних залежностей  $\sigma$ ,  $\beta$  нанорозмірних частинок були використані наступні припущення.

- Дисперсійні залежності параметрів фотопоглинання (коефіцієнт поглинання –  $K$ ) нанорозмірних металевих частинок у видимому і ближньому ІЧ діапазонах спектру мають урбахівський експоненціальний характер (правило Урбаха [5.16]), що також специфічно для електромагнітного відгуку ряду напівпровідників [5.17, 5.18] за довгохвильовим краєм їх міжзонного поглинання.

$$K = q_1 \exp\left\{-q_2 \frac{\hbar\omega_0 - \hbar\omega}{k_B T}\right\}. \quad (5.16)$$

де  $\omega_0$  - циклічна частота ЕМ випромінювання, що характерна для краю власного поглинання речовини,  $q_1$ ,  $q_2$  – параметри,  $k_B$  - постійна Больцмана,  $T$  – температура.

- Поглинання ( $K$ ) дисперсних композиційних систем у видимому та ближньому ІЧ діапазонах спектру ЕМ випромінювання зв'язано з  $K_n$

впроваджених в композиційну систему дисперсних частинок виразом [1.15, 1.18, 5.5]:

$$K = (\varepsilon_m^{3/2} N \pi R_0^2) \cdot K_n, \quad (5.17)$$

де  $R_0$ ,  $N$  – відповідно радіус та об’ємна концентрація частинок.

- Особливості поглинання нанорозмірних частинках металів за областю міжзонних переходів (ІЧ діапазоні спектру) обумовлені екситонним механізмом поглинання. Це припущення обґрунтовується результатами досліджень, представлених в роботі [5.19], де вказано, що основний внесок в поглинання металевих частинок вносять збурення екситонних станів, які локалізовані на їх поверхні. У роботі [5.20] відзначено, що виникнення локалізованих електронно-діркових пар в металевих частинках можливо лише при низькій концентрації в них електронів провідності та як наслідок зменшення екранування ЕМ опромінювання. Також слід зазначити, що вказана специфіка фотопоглинання також підтверджується нашими результатами експериментальних досліджень (див. розділ 4, 5.1, 5.2). Зокрема подавленням «друдівського» поглинання електронів провідності в ближньому ІЧ діапазоні спектру в металевих частинках. Ці обставини дозволили використати екситонної моделі розширення краю власного поглинання речовини, в якій передбачається, що експоненціальний характер поглинання обумовлений взаємодією екситонів з фононами [1.12, 5.21].
- Електрон-фононна взаємодія в системі, відповідно до [5.21, 5.22], враховується заміною у формулі (5.16) замість  $T$  на характеристичну температуру ( $T_x$ ), яка прирівнюється до температури Дебая ( $T_D$ )

$$T_x = \frac{1}{k_B} \frac{\hbar \omega_q}{2} \coth \frac{\hbar \omega_q}{2k_B T}.$$

У роботі [5.5] показано, що дисперсійні залежності параметрів фотопоглинання частинок срібла поблизу максимуму смуги поглинання може бути апроксимується за допомогою функції Гауса, а за областю їх

міжзонного поглинання (довгохвильова область) експоненціальним розподілом (правило Урбаха).

В роботі [1.79] зазначено, що фотопоглинання частинок срібла представляється розподілом з щільністю вірогідності  $f(x) = \tau_1 \exp\{-\tau_2 x\}$ , де параметр  $x = (\hbar\omega_0 - \hbar\omega)/k_B T$  ( $\hbar\omega_0$  - енергія фотонів в максимумі смуги поглинання). Зокрема, узагальнено на довгохвильовій ділянці області їх міжзонного поглинання на основі співвідношень:

$$\beta = Q_1 \exp\left\{Q_2 \left(\frac{\hbar\omega_0 - \hbar\omega}{k_B T_D}\right)^{\frac{1}{2}}\right\}, \quad (5.18)$$

$$Q_1 = \frac{2}{5} \cdot \frac{1}{\pi^{3/2} Q_2} \cdot \sqrt{\frac{N_s}{N_v}}, \quad Q_2 = \frac{2}{5} \cdot \sqrt{M} \cdot \frac{0.33 E_i}{13.6}, \quad (5.19)$$

де  $Q_1$  і  $Q_2$  - матеріальні константи речовини частинки;  $N_s$  і  $N_v$  - число атомів, відповідно на поверхні та об'ємі частинки;  $M$  - атомна маса;  $E_i$  (еВ) - енергія іонізації атомів в частинці.

Відповідно [1.29],  $N_s$  и  $N_v$  можна оцінити за допомогою виразів:

$$N_s = \frac{S}{a^2}, \quad N_v = \frac{V}{a^3}, \quad (5.21)$$

де  $a$  - постійна кристалічної ґратки;

$S$ ,  $V$  - відповідно площа поверхні та об'єм частинки.

При цьому оскільки правило Урбаха не встановлює обмежень на  $\hbar\omega_0$ , тому в (5.18) величина  $\hbar\omega_0$  у відповідності з співвідношенням (5.12) може приймати значення  $2|V_g|$ , яке характерно довгохвильовому краю області міжзонного поглинання частинки. Слід також зазначити, що в цьому випадку внаслідок універсального характеру правила Урбаха співвідношення (5.18) матиме місце для частинок металу, зонна структура яких може бути інтерпретована у рамках псевдопотенційного наближення. Результати досліджень змін  $|V_g|$  з розміром частинок для досліджуваних металів представлені в розділі 5.4 та описуються виразом (5.13). Можна припустити, що розмірні зміни  $\beta$ ,  $\sigma$

будуть визначатися розмірними залежностями параметрів  $|V_g|$  та  $T_D$ . Розмірна залежність  $T_D$ , яка обумовлена обмежуючим впливом поверхні сферичної частинки на електронні і фононні стани в ній, відповідно до [1.15 - 1.19] задається співвідношенням:

$$T = T_{Дмас} \left[ 1 - \left( \frac{3}{4} \pi^2 \right)^{\frac{1}{3}} \frac{a}{2D_0} \right], \quad (5.22)$$

де  $T_{Дмас}$  - температури Дебая металу в макроскопічному об'ємі.

В припущенні основного внеску в поглинання частинки екситонів в області довгохвильового краю міжзонних переходів в співвідношеннях (5.19) можна ввести параметр  $\varphi$ , який є відношенням енергії дисоціації екситона ( $0.33 E_i$ ) до енергії зв'язку пари електрон-дірка ( $13.6/\sqrt{M_a}$ ), локалізованої на поверхні частинки [1.12, 6.31]:

$$\varphi = \frac{0.33 E_i}{13.6} \sqrt{M_a}, \quad (5.23)$$

де  $M_a$  – атомна маса,  $E_i$  (еВ) – енергія іонізації атома.

Тоді з врахуванням (5.12) та (5.23) дисперсійні залежності питомого поглинання металевих частинок за областю їх міжзонного поглинання із зміною об'єму частинки має вид:

$$\beta = \frac{1}{\pi^{3/2} \varphi} \sqrt{\frac{N_s}{N_v}} \exp \left[ \frac{2}{5} \varphi \left( \frac{2|V_g| - \hbar\omega}{k_B T_{Дмас}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5.24)$$

Дисперсійні та розмірні залежності оптичної провідності металеві частинки з врахуванням співвідношень (5.15) та (5.22) описується виразом:

$$\sigma = \frac{1}{16\pi^{5/2}} \frac{\omega^4}{c^3} \frac{D_0^3}{\varphi} \sqrt{\frac{aS}{V}} \exp \left[ \frac{2}{5} \varphi \left( \frac{2|V_g| - \hbar\omega}{k_B T_D} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (5.25)$$

Для випадку сферичної частинки з врахуванням виразів (5.21) одержуємо:

$$\sigma = \frac{\sqrt{3}}{2\pi^{5/2}} \frac{\omega^4}{c^3} \frac{\sqrt{a}}{\varphi} \left( \frac{D_0}{2} \right)^{\frac{5}{2}} \exp \left[ \frac{2}{5} \varphi \left( \frac{2|V_g| - \hbar\omega}{k_B T_{\text{Дмас}} \left( 1 - \frac{a}{D_0} \right)} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (5.26)$$

Отже, розмірні та дисперсійні зміни оптичної провідності та питомого поглинання частинки на довгохвильовому краю області їх міжзонного поглинання можуть бути апроксимовані експоненціальною функцією, яка включає матеріальні константи речовини частинки (енергію іонізації атомів, атомну масу, постійну кристалічної ґратки) та розмірну трансформацію параметрів  $T_D$  і  $V_g$ .

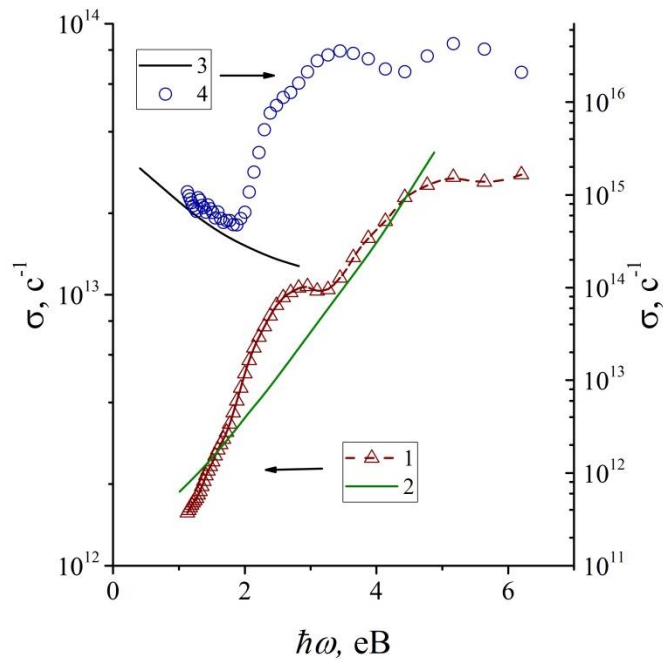


Рис. 5.18 Дисперсійні залежності оптичної електронної провідності нанорозмірних частинок міді розміром  $D_0=4$  нм: 1 – експериментальна залежність; 2 – результати розрахунків по апроксимаційним співвідношенням (6.25); 3 – результати розрахунків по моделі класичного розмірного ефекту на основі теорії вільних електронів; 4 – для зразка міді в макроскопічному об’ємі [4.8]

Для порівняльного аналізу експериментальних розмірних і дисперсійних залежностей  $\sigma$ ,  $\beta$  з розрахованими на підставі теоретичних моделей розмірних ефектів та апроксимаційної моделі нами були проведені відповідні розрахунки для частинок досліджуваних металів, результати яких представлені на рис. 5.18 – рис.5.23. Там же надані одержані нами (див. розділ 4, 5.1, 5.2) експериментальні характеристики відповідних параметрів.

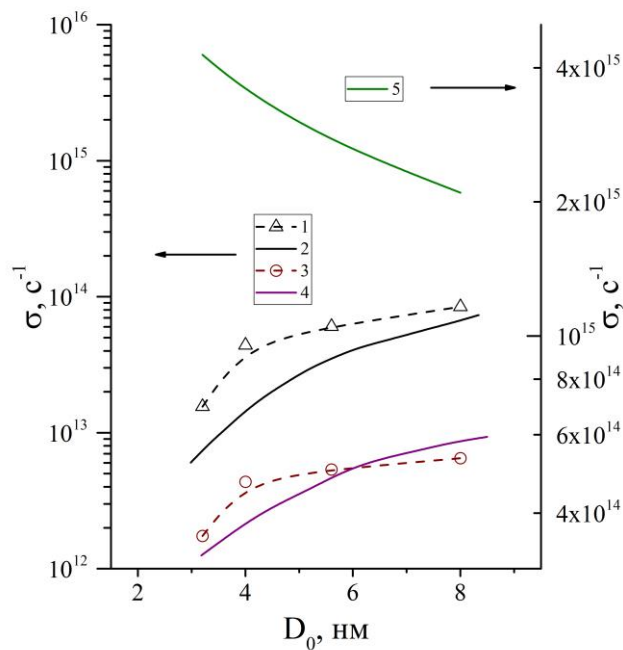


Рис. 5.19 Розмірні залежності оптичної електронної провідності нанорозмірних частинок міді : для  $\hbar\omega = 5.0$  eV (1, 2) и  $\hbar\omega = 1.24$  eV (3, 4, 5): 1,3 – експериментальна залежність; 2,4 – результати розрахунків по апроксимаційним співвідношенням (5.25); 5 – результати розрахунків по моделі класичного розмірного ефекту на основі теорії вільних електронів

Відповідно до уявлень про класичний розмірний ефект на основі теорії вільних електронів розмірна залежність  $\sigma$  задається співвідношенням [1.19, 1.88]:

$$\sigma = \frac{Ne^2}{m} \cdot \frac{\omega_R}{\omega^2 + \omega_R^2}, \quad (5.27)$$

$$\omega_R = \frac{1}{\tau} + \frac{v_F}{R_0}, \quad (5.28)$$

де  $R_0$  - радіус частинки;  $N$  і  $\tau$  - відповідно концентрація і час релаксації електронів провідності в макроскопічних зразках металу;  $v_F$  - швидкість електронів на поверхні Фермі;  $e$ ,  $m$  - заряд і маса електрона.

Розрахунки теоретичних характеристик за виразами (5.27), (5.28) та на основі апроксимаційної моделі співвідношення (5.24), (5.26) виконані з значеннями фізичних параметрів  $v_F$ ,  $\tau$ ,  $M$ ,  $E_i$ ,  $a$ ,  $T_{Дб}$  характерними для досліджуваних металів в макроскопічному об'ємі, які наведені в роботах [4.10, 4.35, 5.7, 5.13, 5.23, 5.24]. Із-за відсутності даних про  $|V_g|$ , для нанорозмірних частинок нікелю та хрому в розрахунках використовували значення  $|V_g|$  характерні для них в макроскопічних об'ємах [5.15].

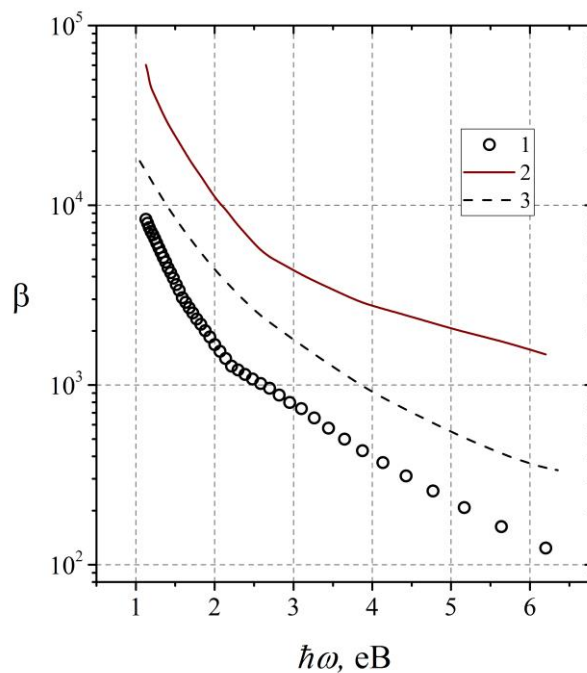


Рис. 5.20 Дисперсійні залежності питомого поглинання нанорозмірних частинок хрому з розміром  $D_0=6$  нм: 1 – експериментальна залежність; 2 – результати розрахунків по моделі класичного розмірного ефекту на основі теорії вільних електронів; 3 – результати розрахунків за апроксимаційним співвідношенням (5.24)

З зіставлення на рис.5.21 експериментальної (крива 1) і теоретичної (результати розрахунків по моделі класичного розмірного ефекту на основі теорії вільних електронів) (крива 3) видно, що між ними є дуже великі кількісні та якісні розбіжності. Ці відмінності в кількісному відношенні усуваються (крива 4) при використанні в розрахунках (вираз 5.27) нижчих значень величини  $N = 1.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , замість  $N = 1.3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  для нікелю в макроскопічному об'ємі [1.30], що застосовувалися при розрахунку кривої 3.

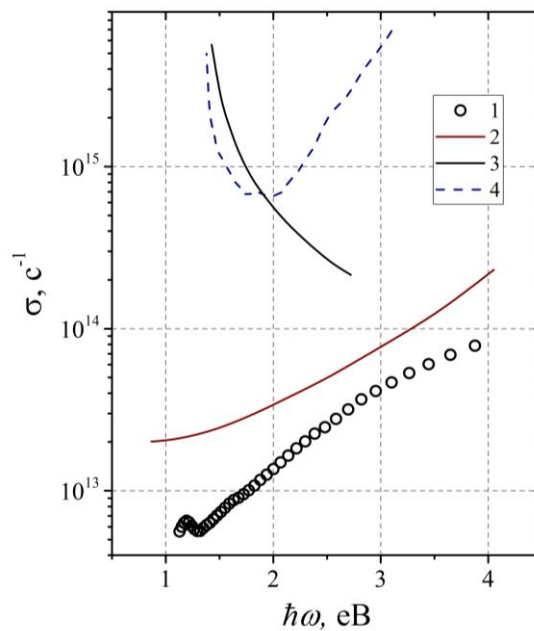


Рис. 5.21 Дисперсійні залежності оптичної електронної провідності нанорозмірних частинок нікелю розміром  $D_0=5$  нм: 1 – експериментальна залежність; 2 – результати розрахунків за апроксимаційним співвідношенням (5.25); 3 – результати розрахунків за моделлю класичного розмірного ефекту на основі теорії вільних електронів; 4 – для зразка нікелю в макроскопічному об'ємі [4.32]

Цей факт (різке зниження значень  $N$ ) є ще одним доказом, що вказує на користь концепції розмірно – стимульованого переходу "метал-напівпровідник" в частинці. Проте питання про розмірні зміни концентрації вільних носіїв заряду в частинках потребує додаткових досліджень. Разом з тим порівняння результатів розрахунків на основі апроксимаційної моделі  $\sigma$ ,



$\beta$  (співвідношення 5.24, 5.25) з відповідними експериментальними результатами показує, що для нанорозмірних частинок міді (рис.5.18, рис.5.19) вони якісно та кількісно корелюють між собою за областю їх міжзонного поглинання. Проте в разі частинок нікелю та хрому оціночні значення  $\sigma$  і  $\beta$  (рис.5.20) перевершують експериментальні. Очевидно, ці розбіжності, можна пояснити тим, що в розрахунках  $\sigma$ ,  $\beta$  для частинок нікелю та хрому використовувалися значення величини  $|V_{200}|$  характерні для цих металів в макроскопічному об'ємі.

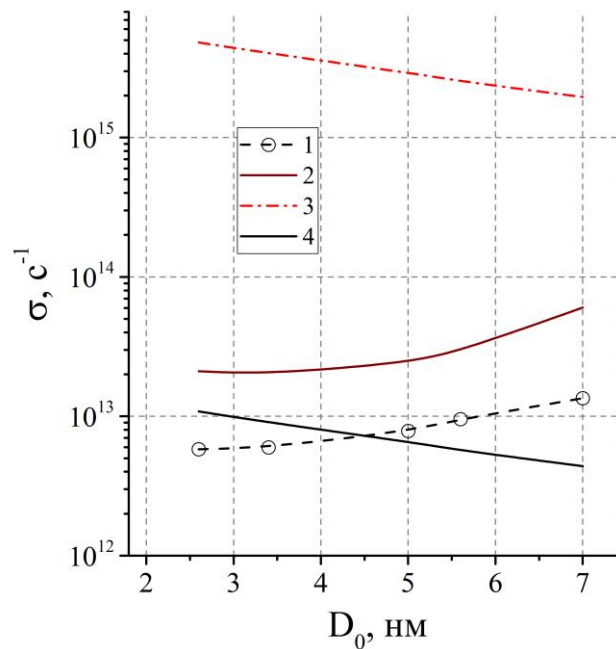


Рис. 5.22 Розмірні залежності оптичної електронної провідності нанорозмірних частинок нікелю для  $\hbar\omega = 1.77$  эВ: 1 – експериментальна залежність; 2 – результати розрахунків по апроксимаційним співвідношенням (5.25); 3 – результати розрахунків по моделі класичного розмірного ефекту на основі теорії вільних електронів з  $N_0 = 1.3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ; 4 – результати розрахунків по моделі класичного розмірного ефекту на основі теорії вільних електронів  $N = 6.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$

Таким чином, аналіз представлених результатів досліджень розмірних та дисперсійних залежностей фотопоглинання та оптичної електронної

провідності нанорозмірних частинок міді, нікелю, хрому підтверджує висловлене, наприклад, в роботах [1.18, 1.19] припущення про те, що розмірні зміни оптичних характеристик нанорозмірних металевих частинок обумовлені зростаючим фактором їх об'єму «геометричний ефект». Проте, як показують результати проведених досліджень, цей ефект обумовлений спільною дією наступних незалежних факторів:

1. специфікою розмірних залежностей процесів фотопоглинання і розсіювання електромагнітного випромінювання на малих сферах, які описуються в дипольному наближенні класичними формулами Релея-Мі [1.10 – 1.16];
2. зростаючим внеском поверхні в властивості частинки при зменшенні її розміру, що визначається в зростанні значень  $N_s / N_v$  (див. вираз 5.19 та 6.25);
3. розмірною трансформацією електронної та фононої систем частинки ( $|V_g|$ ,  $T_d$ ), що приводить до залежності  $\sigma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  (відповідно співвідношенням 5.4, 5.24, 5.25) від її розміру (наслідком цієї залежності є зростання значень  $\alpha_l$  частинок до величини  $\alpha_l \gg 3$ ).

Необхідно відзначити, що для частинок металу в яких значення  $|V_g|$ ,  $T_d$  не відрізнятися від величин характерних для металів в макроскопічних об'ємах (відповідно до [1.16 – 1.19]) умова  $\alpha_l \gg 3$  не виконується. Отже, співвідношення (5.15) може бути використано для оцінки критичного значення розміру частинки, при якому можуть проявлятися розмірні зміни їх електромагнітних характеристик.

## 5.6. Висновки по розділу 5

У цьому розділі визначено дисперсійні та розмірні характеристики факторів ефективності поглинання та розсіювання, електронної провідності нанорозмірних частинок міді нікелю і хрому з розміром від 2 до 10 нм в діапазоні спектра  $\lambda = 0,2 \div 1,1$  мкм на основі експериментальних значень електромагнітних параметрів (питома комплексна електрична

поляризованість, комплексна діелектрична проникність) досліджених в розділі 4 за допомогою запропонованих експериментально-аналітичних методів (див. розділ 2). Виявлено, що для частинок металів, які досліджуються, спостерігається збільшення значень параметрів  $K_n$ ,  $\beta$  до одного порядку величини при зменшенні розміру частинок. Встановлено, що основний вклад в зростання  $\beta$  частинок вносить процес поглинання ( $K_n \sim 10^0 \div 10^{-1}$ ) при низькому впливі ефекту розсіювання ( $K_p \sim 10^{-2} \div 10^{-6}$ ).

Отримано експериментальні значення оптичної провідності сферичних частинок нікелю, хрому, міді в діапазоні  $\hbar\omega = 1.1 \div 6.2$  еВ. Встановлено, що значення  $\sigma$  досліджуваних частинок діаметром менше 10 нм падають зі зменшенням їх розміру до двох порядків величини. Відзначимо, що по порядку величини значення  $\sigma$  частинок нікелю, хрому, міді близькі між собою і міра спаду  $\sigma$  зі зменшенням слабо залежить від типу металу. Зіставлення отриманих значень  $\sigma$  частинок в межах розглянутого інтервалу розмірів зі значеннями  $\sigma$  макроскопічних об'ємів відповідних металів показує, що в частинках значення  $\sigma$  на два порядки величини менше, ніж в макроскопічних об'ємах матеріалів. В дисперсійних залежностях  $\sigma$  частинок відтворюються (по числу і близько по положенню їх в спектрі) усі властиві металам в макроскопічних об'ємах смуги міжзонного поглинання. Показано, що на відміну від зразків металу в макроскопічних об'ємах, в яких  $\sigma$  зростає при зменшенні  $\hbar\omega$  в ближній інфрачервоній області спектру (за областю міжзонних переходів), в нанорозмірних частинках зі зменшенням  $\hbar\omega$  значення оптичної провідності падають.

Слід відзначити, що достовірність експериментально отриманих оптичних параметрів нанорозмірних металевих частинок міді, нікелю і хрому дають можливість посвідчити наступні факти:

- Дисперсійні та розмірні залежності  $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ ,  $\beta$  частинок міді, нікелю і хрому за своїм характером подібні аналогічним залежностям для благородних металів (срібло, золото) [1.92, 1.93, 1.100].

- Дисперсійні залежності  $\sigma$  ультрадисперсних конденсатів нікелю якісно узгоджуються з аналогічними залежностями, наведеними в роботі [1.96].
- У міру збільшення розміру металевих частинок значення їх електромагнітних параметрів наближаються до відповідних значень для металів в макроскопічному об'ємі.

Показано, що в діапазоні спектра  $\lambda = 0,2 \div 1,1$  мкм значення  $\alpha_l$  і  $\alpha_2$  та  $K_n$ ,  $K_p$  частинок нікелю, міді, хрому з розмірами менше 10 нм згідно з результатами розрахунків за теоріями класичного і квантового розмірних ефектів падають з зменшенням розміру частинок та мають значення величин менше в порівнянні з експериментальними. Виявлено, що розраховані значення  $\alpha$  за теорією квантового розмірного ефекту не суттєво відрізняються від відповідних значень  $\alpha$  розрахованих за теорією класичного розмірного ефекту. Така особливість може бути обумовлена тим, що розмір досліджуваних нами частинок досить великий для впливу квантового ефекту, тому на розмірних залежностях  $\alpha$  він проявляється слабо. Отже встановлено, що розмірні залежності електромагнітних параметрів досліджених металевих частинок не можуть бути пояснені виключно класичним або квантовим розмірним ефектом в дипольному резонансі частинки.

На основі аналізу результатів досліджень експериментальних та теоретичних дисперсійних залежностей оптичних параметрів металевих частинок показано, що дипольний поверхневий плазмовий резонанс в металевих частинках міді (благородних металів) з розміром менше 10 нм (в системі острівцева плівка на кварцевій підкладці) в дослідженому діапазоні спектру не реалізується.

Досліджено електронні властивості нанорозмірних частинок міді, нікелю, хрому. Проведена ідентифікація смуг експериментальних дисперсійних залежностях електромагнітних параметрів досліджених нанорозмірних частинок в області міжзонних переходів в наближенні псевдопотенціалу. Встановлено, що смуга локалізована поблизу області 5 еВ

в дисперсійних залежностях електромагнітних характеристик ( $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ) нанорозмірних частинок міді обумовлена міжзонними переходами електронів, пов'язаними з розщеплюванням енергії поблизу бреггівської площини {200}. Зміщення положення максимуму цієї смуги у блакитну область спектру, при зменшенні розміру частинок міді пов'язано з впливом розмірних змін Фур'є-компонент їх псевдопотенціалу. Визначено на основі експериментальних досліджень значення Фур'є-компонент псевдопотенціалу (поблизу бреггівської площини {200}) нанорозмірних частинок міді та їх зростання зі зменшенням розміру частинок.

Запропоновано апроксимаційну модель оптичної провідності та фотопоглинання нанорозмірних металевих частинок на довгохвильовому краю області їх міжзонного поглинання з врахуванням аналізу розмірної трансформації електронної та фононної системи на основі результатів їх експериментальних досліджень

Отже, результати проведених досліджень встановили, що розмірні та дисперсійні залежності фотопоглинання та оптичної електронної провідності нанорозмірних частинок міді, нікелю, хрому обумовлені спільною дією наступних незалежних факторів: специфікою розмірних залежностей процесів фотопоглинання і розсіювання електромагнітного випромінювання на малих сферах, які визначаються в дипольному наближенні класичними формулами Релея-Мі; домінуючим впливом поверхні частинки з зменшенням її об'єму, розмірною трансформацією електронної та фононної систем частинки ( $|V_g|$ ,  $T_D$ ).

Отримані результати можуть служити основою для фундаментальних досліджень нанорозмірних структур та спрямованого регулювання процесів формування наноструктурних металодіелектричних систем з прогнозованими динамічними ЕМ характеристиками з врахуванням розмірного фактору.

Основні результати представлені у даному розділі, опубліковані в роботах автора [4.3 - 4.7, 5.6, 5.25, 5.26].

## РОЗДІЛ 6

### ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТАЛОДІЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОСТРУКТУРНИХ СИСТЕМ З ПРОГНОЗОВАНИМИ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Результати досліджень наведені в попередніх розділах свідчать про перспективи, які відкривають металодіелектричні наноструктурні системи на основі нанорозмірних компонент для розширення функціональних можливостей наявних матеріалів та створення нових для застосування в різних галузях техніки (оптоелектроніка, інформатика, радіотехніка, енергетика, архітектурна оптика т. і.). Зокрема, у даному розділі, як приклад, наводяться результати розробок, дослідження нових металодіелектричних наноструктурних систем та функціональних пристроїв на їх основі. А саме:

- оптично селективні металодіелектричні наноструктурні системи для застосування в пристроях електроніки та енергозберігаючих технологіях [6.1 – 6.4];
- радіовідбиваючих оптично прозорих та селективно поглинаючих покриттів на основі застосування металодіелектричних, метал полімерних нанодисперсних плівок, які формуються з використанням тонкоплівкової вакуумної та товстоплівкової технологій [6.5 – 6.9];
- особливості застосування металодіелектричних наноструктурних матеріалів для оптичних хвилеводів [1.224, 1.226, 4.3].

Аналіз (див. розділ 1) сучасного стану досліджень, розробки металодіелектричних наноструктурних систем із нанорозмірними металевими включеннями та їх прикладного застосування в функціональних пристроях показав, що при їх проектуванні між розрахунковими та експериментальними параметрами ЕМ відгуку таких структур є істотні розбіжності. Зазвичай це пов'язується з особливостями реальної мікроструктури, морфології поверхні розділу шарів у шаруватій наноструктурній системі, з наявністю нанорозмірних перехідних шарів та використанням в розрахунках значень ЕМ параметрів компонент системи, які

характерні для макроскопічних об'ємів речовини. В той же час, відомі в літературі теоретичні розробки ґрунтуються на допущенні однорідності шарів, ідеально плоскої поверхні розділу між шарами, яку практично неможливо отримати в реальній тонкоплівковій системі [6.10, 6.11]. Слід також зазначити, що вплив мікроструктури і наявність перехідних нанорозмірних шарів в багатошарових металодіелектричних структурах на їх електромагнітні характеристики недостатньо вивчено та не враховують при проектуванні та оптимізації металодіелектричних структур.

Тому даний розділ роботи присвячений вивченню впливу структурних параметрів, морфології компонент металодіелектричних систем на їх електромагнітні параметри з метою формування композитних матеріалів з прогнозованими електромагнітними властивостями для вирішення ряду прикладних завдань. Проведено чисельне моделювання електромагнітного відгуку селективних металодіелектричних систем з врахуванням визначених в роботі на основі експериментально-аналітичного підходу реальних значень електромагнітних параметрів нанорозмірних компонент. Дані рекомендації по вибору матеріалів та структурних параметрів для створення селективних металодіелектричних систем на основі нанорозмірних компонент. Проведено моделювання ефективності екранування плівкових структур з вікном прозорості в видимому діапазоні спектру в залежності від їх конструктивних параметрів та наноструктурних матеріалів метал - полімер. Виготовлені зразки електромагнітних екранів на основі перфорованих металевих і металодіелектричних покриттів. Проведено комплексне експериментальне дослідження тестових зразків. Представлено аналіз експериментальних і теоретичних досліджень.

### **6.1. Моделювання спектральних характеристик оптичних параметрів композитних металодіелектричних наноструктурних систем**

У розділі 1 показано, що при вирішенні прикладних задач для ефективного використання та підвищення стабільності металодіелектричних структур на основі благородних металів застосовують нанорозмірні шари

(товщиною 1 нм) металів, зокрема нікелю та хрому. Електронно – мікроскопічні дослідження реальних металодіелектричних наноструктурних покриттів показали, що їх можна представити як шарувату систему, яка включає двокомпонентні композитні шари (перехідні шари) на основі нанорозмірних частинок металу та оточуючої їх речовини (середовища, в якому вони зосереджені). Ці перехідні шари впливають на електромагнітний відгук покриття, проте це питання недостатньо висвітлено в літературі [6.12]. Тому є доцільним провести дослідження впливу на електромагнітні параметри нанокompозитного шару (ефективної комплексної діелектричної проникності -  $\epsilon_{ef}$ ) розміру металевих включень, параметрів оточуючого середовища ( $\epsilon_0$ ) та мікроструктури, морфології поверхні розділу шарів у шаруватій системі [6.13]. Зокрема, проведено чисельне моделювання двокомпонентних наноструктурних композитних структур  $Cu - Al_xN_yO_z$ ,  $Ni - Al_xN_yO_z$ ,  $Cr - Cr_2O_3$  [1.165, 6.14]. Приклади результатів таких розрахунків наведені на рис. 6.1 – рис. 6.6.

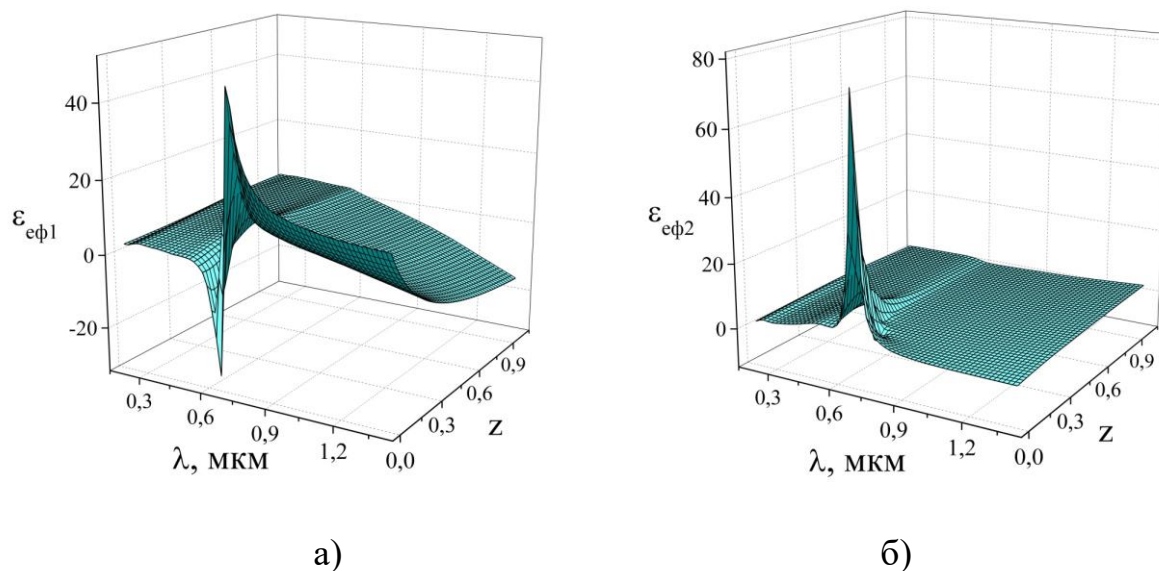


Рис. 6.1. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин ефективної комплексної діелектричної проникності металодіелектричних наноструктурних систем  $Cu - Al_xN_yO_z$  при різних значеннях структурного параметра  $z$ , та фіксованих значеннях  $w = 0,3$ ,  $\epsilon_0 = 2,2$



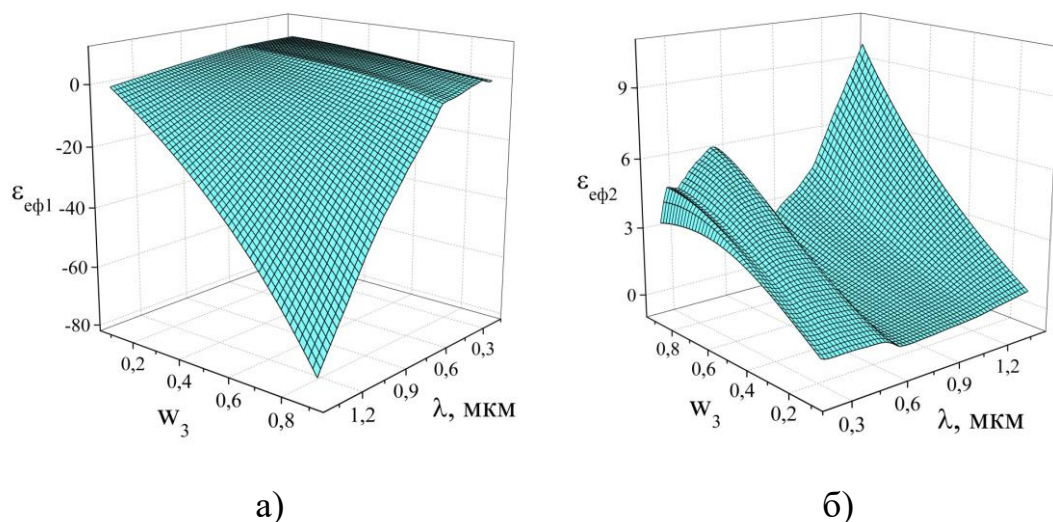


Рис. 6.2. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин ефективної комплексної діелектричної проникності металодіелектричних наноструктурних систем  $\text{Cu} - \text{Al}_x\text{N}_y\text{O}_z$  при значеннях  $z = 0,7$ ,  $\varepsilon_0 = 2,2$  та різних значеннях структурного параметра  $w$

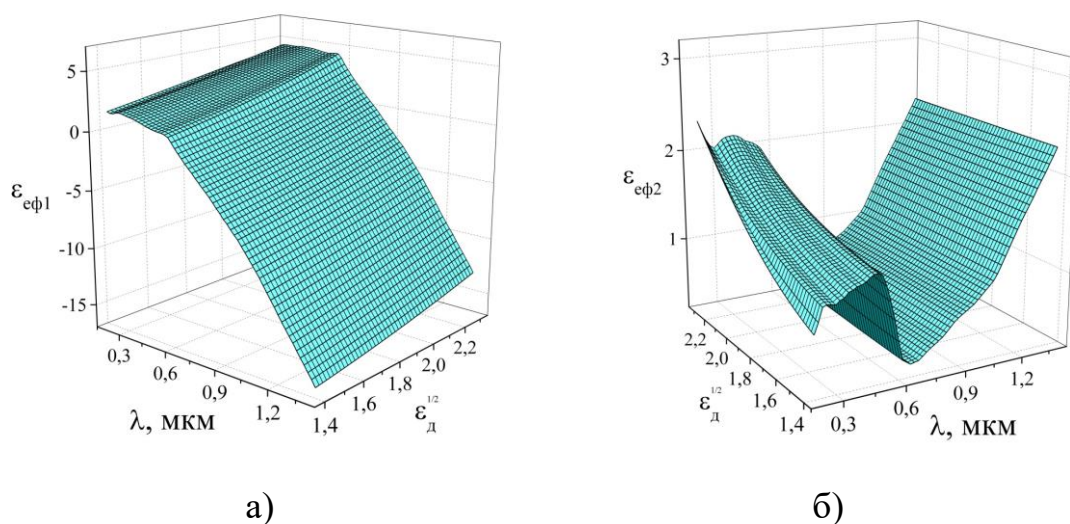


Рис. 6.3. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин ефективної комплексної діелектричної проникності металодіелектричних наноструктурних систем  $\text{Cu} - \text{Al}_x\text{N}_y\text{O}_z$  при значеннях структурних параметрів  $z = 0,7$ ,  $w_3 = 0,3$  та різних значеннях  $\varepsilon_0$ ,

Слід відзначити, що для прогнозування властивостей таких нанокомпозитів використано запропоновані нами апроксимаційні моделі нанорозмірних компонент металів міді, нікелю та хрому, які наведені в розділі 4. Для вивчення впливу діелектричної матриці в розрахунках ми використовували значення діелектричної проникності оксинітриду алюмінію,

які були визначені за результатами наших експериментальних досліджень та наведені в розділі 3. Розрахунок дисперсійних залежностей ефективної комплексної діелектричної проникності вказаних двокомпонентних нанокompозитних структур проведено на основі моделей, представлених в розділі 2.

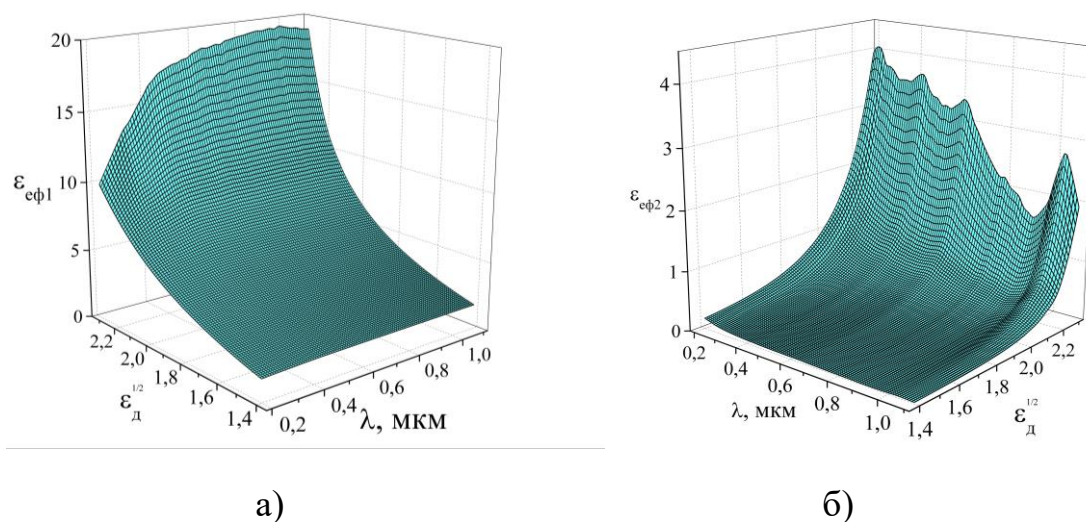


Рис. 6.4. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин ефективної комплексної діелектричної проникності металодіелектричних наноструктурних систем  $Ni - Al_xN_yO_z$  при значеннях структурних параметрів  $z = 0,7$ ,  $w_3 = 0,3$  та різних значеннях  $\varepsilon_0$ ,

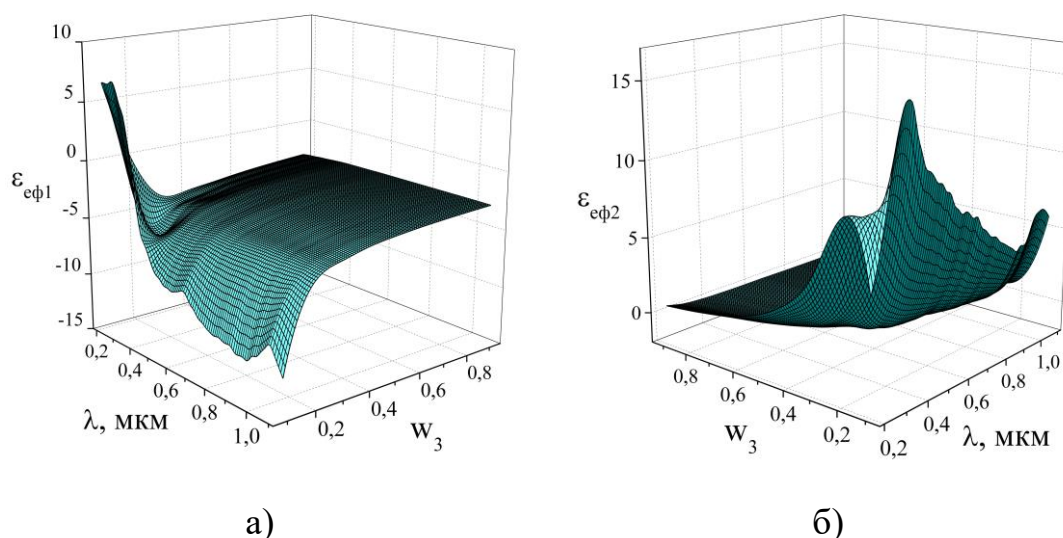
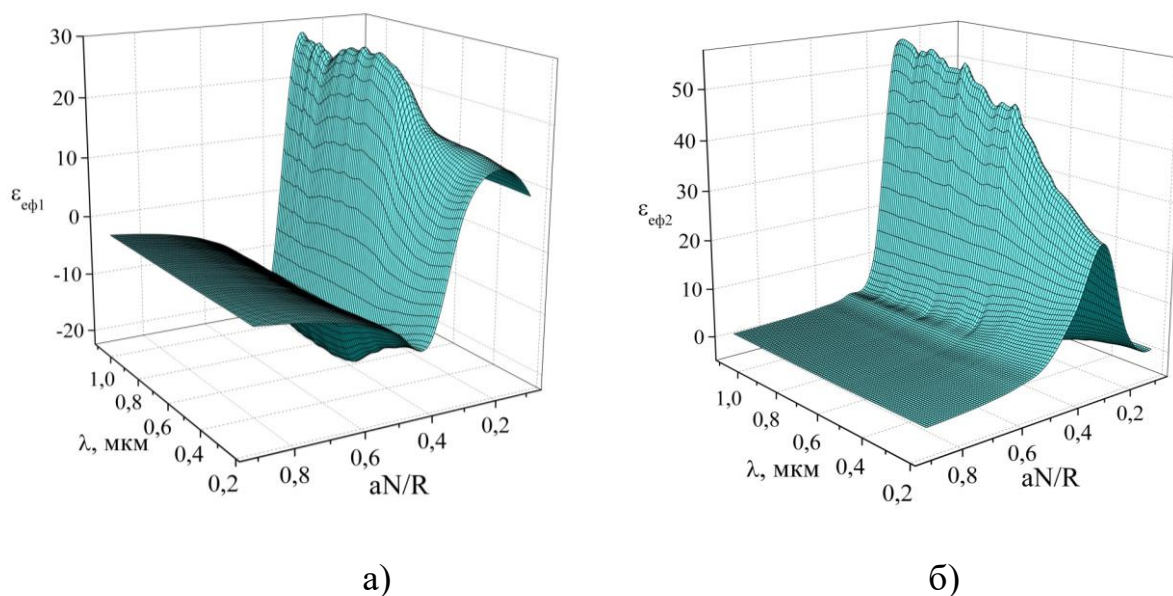


Рис. 6.5. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин ефективної комплексної діелектричної проникності металодіелектричних наноструктурних систем  $Ni - Al_xN_yO_z$  при різних значеннях структурного параметра  $w$  та фіксованих значеннях  $z = 0,5$ ,  $\varepsilon_0 = 2,2$



*Рис. 6.6. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин ефективної комплексної діелектричної проникності металодіелектричних наноструктурних систем  $Cr - Cr_2O_3$  при значенні  $z = 0,7$  та різних значеннях структурного параметру  $w_3$*

З метою зіставлення результатів експериментально одержаних (див. розділ 4) спектральних залежностей  $\epsilon_{ef}$  металодіелектричних наноструктурних систем  $Si - Al_xN_yO_z$  з результатами розрахунків модельних структур на рис. 6.7 наведені приклади відповідних характеристик. Видно, що результати розрахунків спектральних залежностей параметрів металодіелектричних наноструктурних систем на основі моделі, яка заснована на модифікованій теорії Бруггемана, корелюють з відповідними експериментальними даними (зокрема, в високочастотній області спектра). Аналіз результатів проведених досліджень свідчить, що розбіжності між теоретичними та експериментальними даними можливо можуть бути пов'язані з неоднорідностями в мікроструктурі нанорозмірних композитних шарів. В модифікованій теорії Бруггемана неоднорідності в мікроструктурі композиту враховуються шляхом введення структурних параметрів  $z$ ,  $w$ . Для граничних значень структурних параметрів (див. розділ 2) співвідношення модифікованій теорії Бруггемана зводиться до відомих виразів моделі

Максвелла-Гарнетта або Бруггемана. В цих випадках спостерігаються значні кількісні та якісні розбіжності між модельними та реальними експериментальними характеристиками.

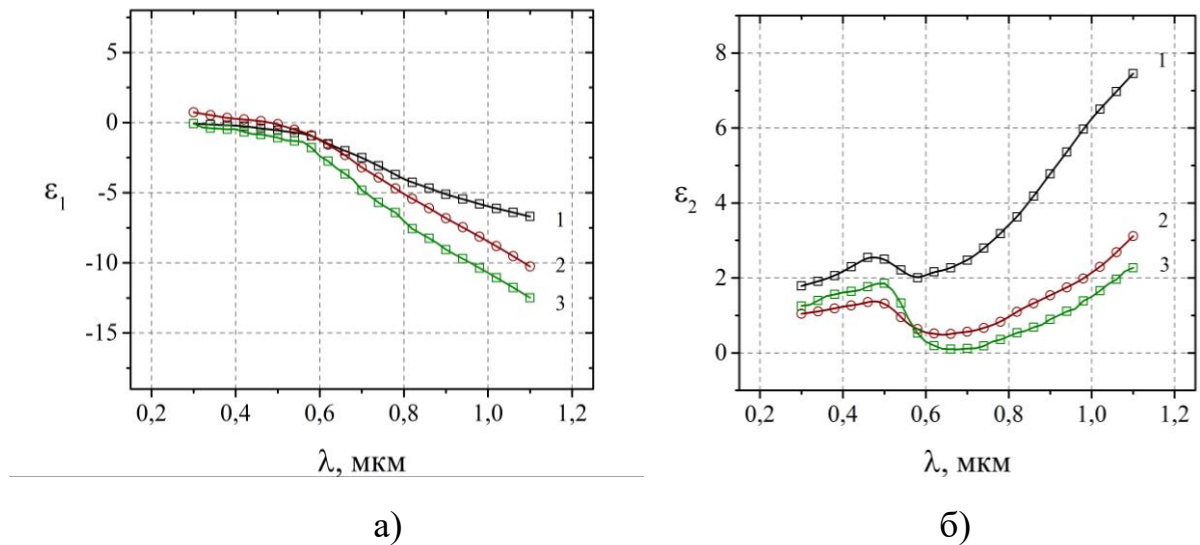


Рис. 6.7. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин ефективної комплексної діелектричної проникності металодіелектричних наноструктурних систем  $\text{Cu} - \text{Al}_x\text{N}_y\text{O}_z$  при різних значеннях структурних параметрів  $x = 0,7$ ;  $w_3 = 0,1; 0,4; 0,8$

Результати моделювання показали, що спрямована зміна мікроструктури компонентів металодіелектричних систем може служити одним із механізмів модифікування їх оптичних параметрів і створення бази даних нанокомпозитів на основі досліджених металів. Разом з тим, очевидно, що поглинання нанодисперсної системи є чутливим до  $n$  і  $k$  матриці композитного матеріалу, тому при оцінюванні поглинання нанокомпозиту необхідно враховувати спектральні особливості електромагнітних параметрів матриці [6.15].

Результати моделювання композитних нанодисперсних систем дають можливість провести оцінку та оптимізацію електромагнітного відгуку досліджуваних структур при розробці на їх основі функціональних елементів.



## 6.2. Селективні оптичні металодіелектричні наноструктурні системи для застосування в енергозберігаючих технологіях

Важливим завданням при розробці та оптимізації оптично селективних пристроїв на основі металодіелектричних наноструктурних систем на основі нанорозмірних компонент є встановлення взаємозв'язку між її електромагнітним відгуком і структурними та електромагнітними параметрами системи [6.16].. У зв'язку з цим для розв'язку вказаних завдань нами запропоновано алгоритм визначення спектральних, інтегральних оптичних характеристик і критерію селективної ефективності перетворення сонячного випромінювання енергоефективних відсікаючих оптичних фільтрів на основі металодіелектричних структур з нанорозмірними компонентами [6.17]. Алгоритм заснований на використанні моделі опису електромагнітного відгуку трьохмірної металодіелектричної наноструктурної системи, представленої в розділі 2.2.2 та загальноприйнятих інтегральних оптичних показників. Зокрема, інтегральних візуальних показників -  $T_{\text{вз}}$  і  $R_{\text{вз}}$ , інтегральних сонячних показників -  $T_c$  і  $R_c$ , інтегральна випромінююча здатність (ступінь чорноти) -  $E$  і, інтегральна поглинаюча здатність щодо сонячного спектра -  $A$ ,  $A_N$ ,  $E_N$  - спрямована (нормальна)  $A$   $E$ , параметр селективності  $\eta$ , які оцінюються наступними виразами [1.241, 1.245]:

$$R_{\text{вз}} = \frac{\int_{0,38}^{0,78} R_{\lambda} V_{\lambda} P_{\lambda} d\lambda}{\int_{0,3}^{2,5} V_{\lambda} P_{\lambda} d\lambda}, \quad T_{\text{вз}} = \frac{\int_{0,38}^{0,78} T_{\lambda} V_{\lambda} P_{\lambda} d\lambda}{\int_{0,3}^{2,5} V_{\lambda} P_{\lambda} d\lambda}, \quad (6.1)$$

$$R_c = \frac{\int_{0,3}^{2,5} R_{\lambda} P_{\lambda} d\lambda}{\int_{0,3}^{2,5} P_{\lambda} d\lambda}, \quad T_c = \frac{\int_{0,3}^{2,5} T_{\lambda} P_{\lambda} d\lambda}{\int_{0,3}^{2,5} P_{\lambda} d\lambda}, \quad (6.2)$$

$$E = \frac{\int_1^{10} [1 - R_{\lambda}] W_B(\lambda, T_B) d\lambda}{\int_1^{10} W_B(\lambda, T_B) d\lambda}, \quad A = \frac{\int_0^{\infty} [1 - R_{\lambda}] P_{\lambda}(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} P_{\lambda}(\lambda) d\lambda}, \quad (6.3)$$

$$E(\lambda, \varphi) = A(\lambda, \varphi) = 1 - R(\lambda, \varphi), \quad \eta = \frac{A}{E}, \quad (6.4)$$

де  $T_\lambda$ ,  $R_\lambda$  – спектральні характеристики відповідно коефіцієнтів пропускання та відбивання структури;  $P_\lambda$  – спектральний розподіл сонячного випромінювання;  $V_\lambda$  – крива видимості людського ока;  $W_B(\lambda, T_\theta)$  – спектральний розподіл енергії тіла випромінювання абсолютно чорного при температурі  $T_\theta$ .

Запропонований підхід також дозволяє формувати та оптимізувати спектральні характеристики селективних пристроїв на основі металодіелектричних наноструктурних систем з необхідними селективними параметрами для різних типів оптичних фільтрів з енергозберігаючими властивостями. Їх ефективність на практиці залежить та визначається наступними факторами [1.239, 1.241]:

- місцеположенням (географічне розташування) об'єкту;
- орієнтації об'єкту відносно сторін світу ;
- кліматичних умов (температурні фактори, рефлекторні і т.д.).

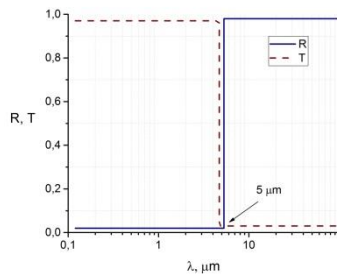
Забезпечити максимальну ефективність об'єкта з точки зору енергозбереження можливо шляхом оптимізації спектральних характеристик оптичних параметрів фільтрів. Для вирішення задачі оптимізації застосовано еволюційний метод, який використовують для вирішення подібних завдань [6.18, 6.19]. В якості критерію оцінки ефективності запропоновано параметри:

$$\begin{aligned} \delta_c &= (T_{0c} - T_{ec})^2 + (R_{0c} - R_{ec})^2 + (\varepsilon_0 - \varepsilon_e)^2 \\ \delta_e &= (T_{0e} - T_{ee})^2 + (R_{0e} - R_{ee})^2 + (\varepsilon_0 - \varepsilon_e)^2 \end{aligned} \quad , \quad (6.5)$$

де  $T_{in}$ ,  $R_{in}$  – прогнозоване значення інтегрального параметра,  $T_{ip}$ ,  $R_{ip}$  – розрахункове значення інтегрального параметра.

На основі аналізу типових спектральних характеристик оптичних фільтрів з енергозберігаючими властивостями встановлені ідеальні спектральні характеристики коефіцієнтів пропускання і відбивання та їх апроксимаційні моделі, приклади яких наведені на рис. 6.8. Використання моделей електромагнітного відгуку металодіелектричної наноструктурної

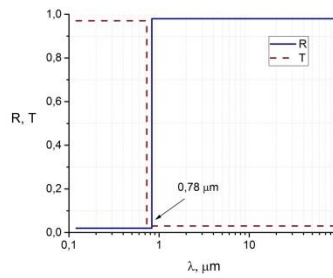
системи дозволило встановити взаємозв'язок характеристик  $T_\lambda$ ,  $R_\lambda$  з електромагнітними та структурними параметрами компонент металодіелектричної системи. Зокрема, у випадку композитних шарів на основі нанорозмірних частинок з електромагнітними параметрами частинки ( $\epsilon_i$ ), середовища, в якому вони зосереджені ( $\epsilon_D$ ), розміру ( $D_0$ ) та концентрацією ( $N$ ) частинок.



$$R = \begin{cases} R \approx 0, \text{ якщо } \lambda < 5 \\ 0 \lesssim R \lesssim 1, \text{ якщо } \lambda = 5 \\ R \approx 1, \text{ якщо } \lambda > 5 \end{cases}$$

$$T = \begin{cases} T \approx 1, \text{ якщо } \lambda < 5 \\ 0 \lesssim T \lesssim 1, \text{ якщо } \lambda = 5 \\ T \approx 0, \text{ якщо } \lambda > 5 \end{cases}$$

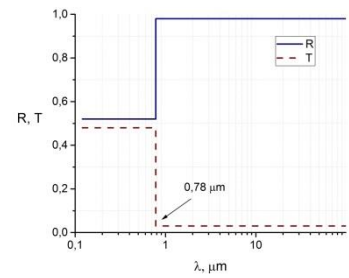
а)



$$R = \begin{cases} R \approx 0, \text{ якщо } \lambda < 0,78 \\ 0 \lesssim R \lesssim 1, \text{ якщо } \lambda = 0,78 \\ R \approx 1, \text{ якщо } \lambda > 0,78 \end{cases}$$

$$T = \begin{cases} T \approx 1, \text{ якщо } \lambda < 0,78 \\ 0 \lesssim T \lesssim 1, \text{ якщо } \lambda = 0,78 \\ T \approx 0, \text{ якщо } \lambda > 0,78 \end{cases}$$

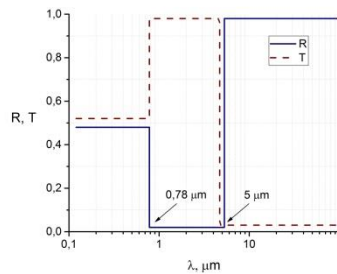
б)



$$R = \begin{cases} R \approx 0,5, \text{ якщо } \lambda < 0,78 \\ 0,5 \lesssim R \lesssim 1, \text{ якщо } \lambda = 0,78 \\ R \approx 1, \text{ якщо } \lambda > 0,78 \end{cases}$$

$$T = \begin{cases} T \approx 0,5, \text{ якщо } \lambda < 0,78 \\ 0 \lesssim T \lesssim 0,5, \text{ якщо } \lambda = 0,78 \\ T \approx 0, \text{ якщо } \lambda > 0,78 \end{cases}$$

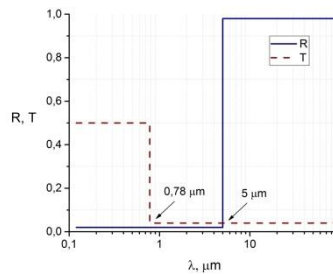
в)



$$R = \begin{cases} R \approx 0,5, \text{ якщо } \lambda < 0,78 \\ 0 \lesssim R \lesssim 0,5, \text{ якщо } \lambda = 0,78 \\ R \approx 0, \text{ якщо } 0,78 < \lambda < 5 \\ 0 \lesssim R \lesssim 1, \text{ якщо } \lambda = 5 \\ R \approx 1, \text{ якщо } \lambda > 5 \end{cases}$$

$$T = \begin{cases} T \approx 0,5, \text{ якщо } \lambda < 0,78 \\ 0,5 \lesssim T \lesssim 1, \text{ якщо } \lambda = 0,78 \\ T \approx 1, \text{ якщо } 0,78 < \lambda < 5 \\ 0 \lesssim T \lesssim 1, \text{ якщо } \lambda = 5 \\ T \approx 0, \text{ якщо } \lambda > 5 \end{cases}$$

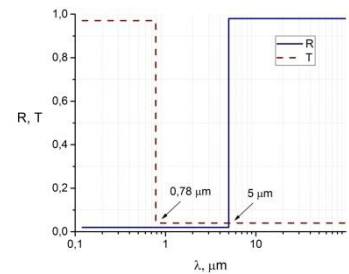
а)



$$R = \begin{cases} R \approx 0, \text{ якщо } \lambda < 0,78 \\ 0 \lesssim R \lesssim 1, \text{ якщо } \lambda = 0,78 \\ R \approx 1, \text{ якщо } \lambda > 0,78 \end{cases}$$

$$T = \begin{cases} T \approx 0,5, \text{ якщо } \lambda < 0,78 \\ 0 \lesssim T \lesssim 0,5, \text{ якщо } \lambda = 0,78 \\ T \approx 0, \text{ якщо } \lambda > 0,78 \end{cases}$$

б)



$$R = \begin{cases} R \approx 0, \text{ якщо } \lambda < 0,78 \\ 0 \lesssim R \lesssim 1, \text{ якщо } \lambda = 0,78 \\ R \approx 1, \text{ якщо } \lambda > 0,78 \end{cases}$$

$$T = \begin{cases} T \approx 1, \text{ якщо } \lambda < 0,78 \\ 0 \lesssim T \lesssim 1, \text{ якщо } \lambda = 0,78 \\ T \approx 0, \text{ якщо } \lambda > 0,78 \end{cases}$$

в)

Рис. 6.8. Приклади ідеальних спектральних характеристик та їх апроксимаційні моделі типових оптичних фільтрів з енергозберігаючими властивостями

Отже, прогнозування оптично селективних характеристик наноструктурних металодіелектричних систем, щодо зміни їх структурних параметрів (товщина, фактор заповнення, матеріал підкладки і діелектричної матриці) можна здійснювати шляхом їх чисельного моделювання на основі вказаного алгоритму з урахуванням особливостей реальної структури та електромагнітного електромагнітних властивостей нанорозмірних компонент.

З метою дослідження впливу металевих нанорозмірних компонент на селективні властивості металодіелектричних наноструктурних систем моделювання їх характеристик здійснювалося для двох припущень:

- оптичні параметри металевих нанорозмірних компонент залежать від їх розмірів;
- оптичні параметри частинок в нанорозмірному стані та макроскопічних об'ємах однакові і не залежать від їх розміру.

У першому випадку для моделювання використовували встановлені на основі експериментальних даних (див. розділ 4) апроксимаційні спектральні та розмірні залежності нанорозмірних компонент досліджуваних металів. У другому випадку значення електромагнітних параметрів розраховували за відомими в літературних джерелах величинами  $n$  і  $k$  в макроскопічних обсягах речовини (відповідні розрахунки та посилання наведені в розділі 4).

Як відзначено в розділі 1, практичний інтерес представляють наноструктурні металодіелектричні покриття на основі нанорозмірних шарів міді. Для чисельного експерименту як модельний зразок вибрано шарувату металодіелектричну структуру на прозорій підкладці на основі нанорозмірних шарів  $AlxNyOz$ , міді та нанорозмірних частинок нікелю, хрому. Структурна схема оптичного фільтру наведена на рис. 6.9.

Моделювання проводиться за умови, що кожен шар характеризується ефективною товщиною  $d_i$  ( $i$  – індекс шару), спектральними комплексними електромагнітними параметрами: комплексною діелектричною проникністю  $\varepsilon_i$ , комплексною магнітною проникністю  $\mu_i$  (в оптичному діапазоні спектру



електромагнітного випромінювання для металевої компоненти  $\mu_i = 1$ ). Необхідно зазначити, що перехідний шар типу  $Cr/Al_xNyO_z$  представляє собою нанокompatитну структуру, яка характеризується ефективною комплексною діелектричною проникністю  $\varepsilon_{effK}$ . Чисельне моделювання виконано при різних значеннях товщини нанорозмірного шару металу (мідь)  $d_m$ , товщини діелектричних шарів ( $Al_xNyO_z$ )  $d_1$  та співвідношення товщин просвітлюючого  $d_1$  та перехідного  $d_2$  шарів. В даному випадку  $d_1$  була фіксованою і становила 20 нм, товщина  $d_2$  змінювалася в межах від 1 до 10 нм. Результати чисельних розрахунків електромагнітного відгуку металодіелектричної структури представлені на рис. 6.10 – рис.6. 12 та таблиця 6.1.

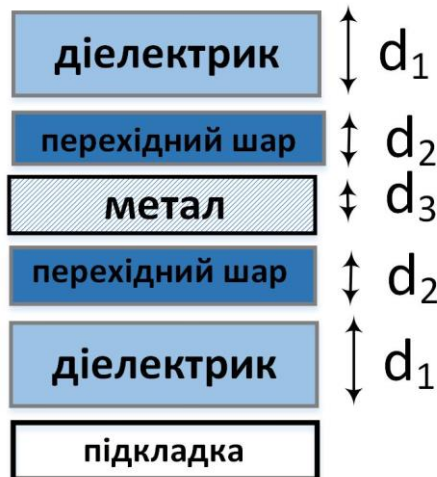


Рис. 6.9. Структурна схема оптичного фільтру

Результати моделювання показують, що зміна товщини нанорозмірного шару міді від 0,001 до 0,05 мкм приводить до зрушення положення краю смуги поглинання в більш довгохвильову область. Аналогічна тенденція спостерігається також при збільшенні товщини нанокompatитного шару  $Cr/Al_xNyO_z$  або шару діелектрика. Разом з тим з тим можна відзначити, що для селективних структур на основі діелектричної шарів  $Al_xNyO_z$  з  $\varepsilon_d > 2$ , вид спектральних залежностей  $R(\lambda)$ ,  $T(\lambda)$  в ближній інфрачервоній області спектру більше за інших наближається до ідеальної характеристики типового оптичного фільтру з енергозберігаючими властивостями. Проте для таких структур має місце збільшення коефіцієнта відбиття у видимій області.

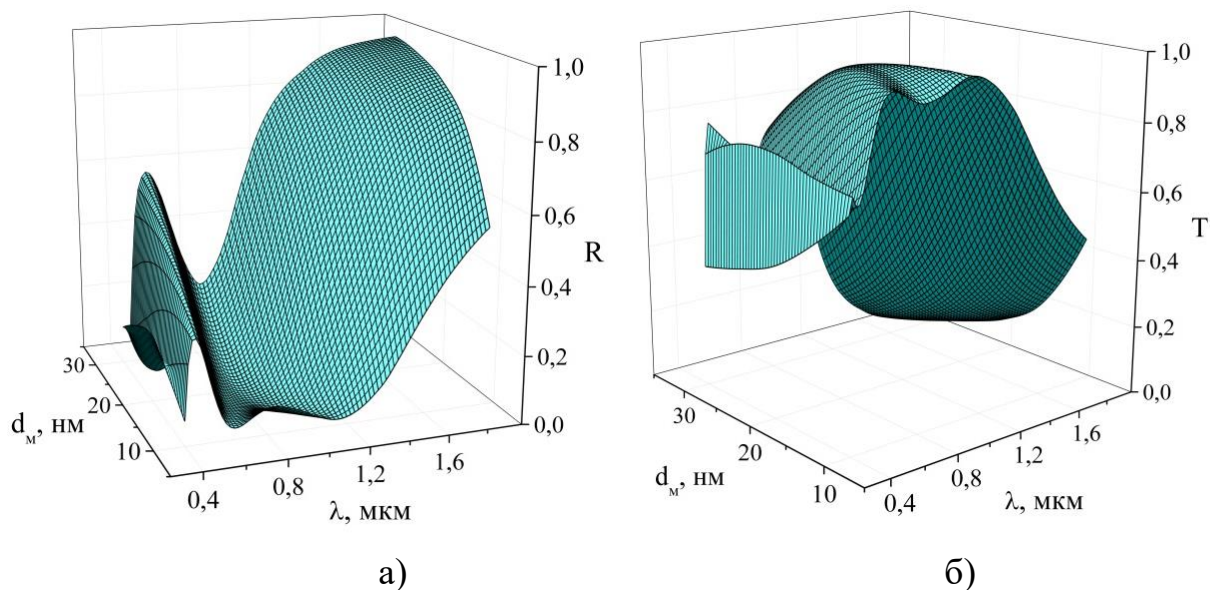


Рис. 6.10. Спектральні залежності коефіцієнтів відбивання  $R$  (а) та пропускання  $T$  (б) оптичного фільтру типу  $Al_xN_yO_z - Cr / Al_xN_yO_z - Cu - Cr / Al_xN_yO_z - Al_xN_yO_z$  при різних значеннях товщини шару міді  $d_M$ ,

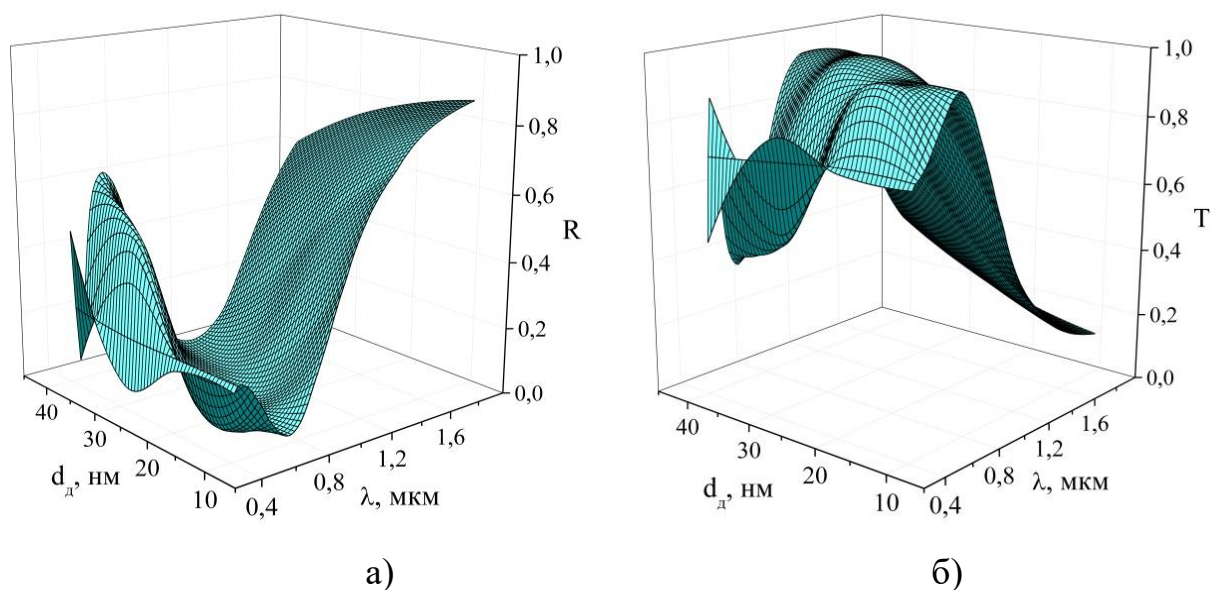


Рис. 6.11. Спектральні залежності коефіцієнтів відбивання  $R$  (а) та пропускання  $T$  (б) оптичного фільтру типу  $Al_xN_yO_z - Cr / Al_xN_yO_z - Cu - Cr / Al_xN_yO_z - Al_xN_yO_z$  при різних значеннях товщини шару  $Al_xN_yO_z - d_D$

Таким чином, на основі запропонованого підходу можна проводити моделювання та оптимізацію спектральних характеристик оптичних параметрів металодіелектричних наноструктурних систем з урахуванням

реальних особливостей їх мікроструктури та оптичних характеристик його складових елементів. Це дає можливість:

- істотно підвищити точність прогнозування оптичних характеристик металодіелектричних наноструктурних систем;
- встановити взаємозв'язок між оптичними параметрами металодіелектричних систем та їх структурними параметрами, що дозволяє проводити оптимізацію складних композитних структур та розробляти пристрої з заданими спектрально-селективними характеристиками.

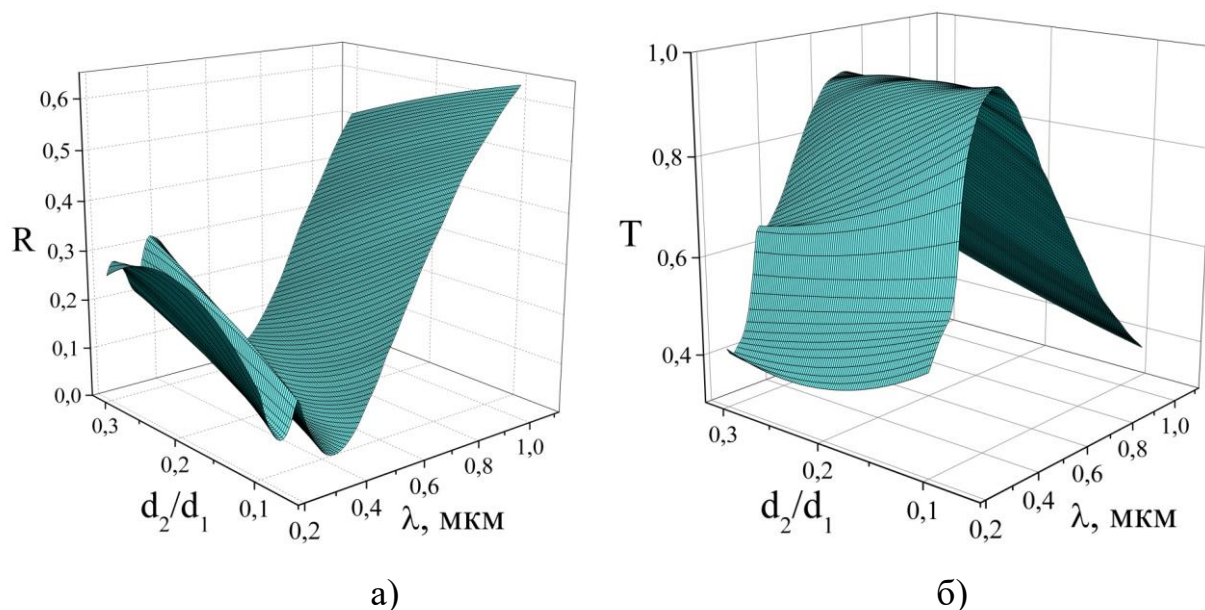


Рис. 6.12. Спектральні залежності коефіцієнтів відбивання  $R$  (а) та пропускання  $T$  (б) оптичного фільтру типу  $Al_xN_yO_z - Cr / Al_xN_yO_z - Cu - Cr / Al_xN_yO_z - Al_xN_yO_z$  при різних значення співвідношення  $d_2/d_1$

Отримані результати показують, що металодіелектричні структури на основі нанорозмірних компонент досліджених в роботі металів можна використовувати в якості оптично прозорих енергозберігаючих покриттів з низькоемісійними або рефлекторними властивостями. Результати досліджень показують, що металодіелектричні структури з нанорозмірним шаром міді товщиною до 5 нм доцільно використовувати в якості селективних низькоемісійних, а при товщині більше 10 нм - в якості рефлекторних (відбиваючих електромагнітне випромінювання) покриттів.

Таблиця 6.1.

Приклади розроблених оптичних фільтрів з енергозберігаючими властивостями та їх інтегральні селективні параметри.

Тип структури	$R_{\text{єз}}$	$T_{\text{єз}}$	$E$
Граничні значення параметрів	0 – 0.5	0.5 - 0,99	0,02 – 0,25
на основі $Al_xO_yN_z$ -Cr / Cu / Cr - $Al_xO_yN_z$ 50 нм / 15 нм / 50 нм	0,140	0,413	0,042
на основі $Al_xO_yN_z$ -Cr / Cu / Cr - $Al_xO_yN_z$ 30 нм / 6 нм / 30 нм	0,090	0,692	0,071

Отримані дані про спектральні залежності оптичних параметрів металодіелектричних систем можуть бути використані при розробці різноманітних енергетично ефективних і захисних покриттів.

Перспективними селективними структурами є структури на основі Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1.241, 1.242, 1.252]. Вони представляють собою композитну структуру, що складається з оксиду хрому з металевими включеннями хрому [1.245, 6.20]. Однак, до теперішнього часу взаємозв'язок селективних характеристик таких нанокompозитів з їх реальними структурними параметрами та властивостями металевих частинок недостатньо вивчена.

У зв'язку з цим були проведені розрахунки спектральних характеристик Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при різних значеннях структурних параметрів покриття. В обчисленнях використовували встановлені нами апроксимаційні моделі електромагнітних характеристик нанорозмірних компонент металодіелектричних систем (див. розділ 4). Було проаналізовано вплив на оптичні характеристики покриттів таких параметрів, як товщина покриття, об'ємний вміст металевих нанорозмірних включень, розмір частинок, діелектрична проникність оточуючого середовища (матриці) і підкладки. Як матеріал підкладки використовувалися мідь, нікель, алюміній ..

Приклади результатів розрахунків для системи металева підкладка - Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлені в таблиці 6.2. З даних, наведених у таблиці 6.2 слідує, що зміна товщини покриття від 4,0 до 40,0 нм (при розмірах частинок хрому

менше 6,0 нм) призводить до збільшення спрямованої поглинальної здатності і отже параметру селективності  $\eta$ . При збільшенні товщини покриття до 120 нм спостерігається зниження значень  $A_N$  і збільшення  $E_N$ , що призводить до значного зменшення  $\eta$ . Використання нікелевої підкладки замість мідної призвело до збільшення  $E_N$  більш ніж в два рази і до зниження значень параметра селективності. Однак, оскільки нікель є корозійно-стійким, то покриття на його основі володіють більш стабільнішими властивостями, тому його здебільшого застосовують в якості захисних шарів підкладки [1.241, 1.245].

Таблиця 6.2.

Характеристики селективних структур на основі композитів  $Cr/Cr_2O_3$

Товщина покриття, нм.	Фактор заповнення	Діаметр частинок, нм	Матеріал підкладки	$A_N$	$E_N$	$\eta$	примітки
4	0.1	2.0	мідь	0.46	0.04	15.3	розрахункові значення
13	0.15	2.0	мідь	0.66	0.04	16.5	
20	0.1	6.0	мідь	0.61	0.04	15.2	
40	0.15	4.0	мідь	0.85	0.04	21.3	
90	0.3	10.0	мідь	0.53	0.06	8.8	
120	0.25	6.0	мідь	0.51	0.1	5.1	
4	0.15	2.0	алюміній	0.4	0.04	6.6	
20	0.15	6.0	алюміній	0.45	0.06	7.5	
4	0.15	2.0	нікель	0.62	0.15	4.1	
20	0.15	6.0	нікель	0.71	0.1	7.1	
4	0.15	4.0	полірована мідь	0.52	0.03	17.3	експериментальні значення
13	0.15	2.0	полірована мідь	0.76	0.04	19	
44	0.15	5.0	полірована мідь	0.91	0.04	22.7	
20	0.15	4.5	полірована мідь	0.7	0.04	17.5	

Для отримання експериментальних зразків металодіелектричних структур використовувалася модернізована установка вакуумного напилення на базі УВН-15, яка оснащена джерелами магнетронного і дугового розпилення. Конденсати хрому наносилися при тиску залишкових газів від  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $8 \cdot 10^{-4}$  Па зі швидкістю 0.1-0.5 нм / с при температурі 300 К, і методом магнетронного розпилення в атмосфері аргону при тиску від  $2 \cdot 10^{-1}$  до  $8 \cdot 10^{-1}$  Па. Діелектричні плівки типу нітриду алюмінію  $AlN$ , оксиду алюмінію  $Al_2O_3$ , оксинитрида алюмінію  $Al_xO_yN_z$ , отримували методом реактивного магнетронного розпилення алюмінієвої мішені (99.99%) в атмосфері аргон-азот за технологією наведеною нами в роботах [3.5, 3.35]. В якості підкладки використовувалися мідні пластини товщиною 2 мм з параметром шорсткості  $Ra$  2.0 і 0.125 мкм. Різний мікрорельєф поверхні підкладки створювався механічним поліруванням пластин абразивними порошками. Контроль товщини плівок хрому здійснювався методом кварцового резонатора, а діелектричних плівок  $Al_xO_yN_z$  - методом еліпсометрії. Для оцінки фазового складу і структури конденсатів хрому плівки одночасно наносилися на мідні сіточки з підшаром графіту і кремнієві підкладки. Мікроструктура плівок досліджувалася методом електронної мікроскопії за методикою описаною в розділі 3. Якісно фазовий склад зразків оцінювався методом інфрачервоної спектроскопії. Аналіз інфрачервоних спектрів показав, що конденсати хрому, отримані при  $p = 10^{-1}$  Па складаються з оксиду хрому  $Cr_2O_3$ , а при  $p = 10^{-4}$  Па з металевого хрому.

Зразки металодіелектричних покриттів  $Cr/Al_xO_yN_z$  отримували послідовним осадженням спочатку шару типу  $Al_xO_yN_z$ , потім нанодисперсного шару хрому і знову шару  $Al_xO_yN_z$ . Параметри отриманих таким чином покриттів  $A_N$ ,  $E_N$  і  $\eta$  визначалися за запропонованим алгоритмом на підставі виміряних коефіцієнтів відбиття при нормальному куті падіння випромінювання. Приклади розроблених селективних структур для фототермічних перетворювачів на основі конденсатів хрому на підкладці з

міді (характеристики покриттів, технологічні параметри) представлені в таблиці 6.3 та таблиці 6.4.

Таблиця 6.3.

Характеристики та технологічні параметри селективних структур на основі композитів  $Cr/Cr_2O_3$ ,  $Cr-Al_xO_yN_z$

Структура покриття	Технологічні параметри режимів						Товщина, нм	$R_a$ , мкм	$A_N$	$E_N$	$A_N/E_N$
	Матеріал	Газ	тиск в робоч. камері, Па		потужність	$T$ підк., °C					
			$P_1$	$P_2$							
$Cr-Cr_2O_3$	$Cr$	$O_2$	$7 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-3}$	–	25	4.0	0.125	0.52	0.03	17.3
$Cr-Cr_2O_3$	$Cr$	$O_2$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	–	25	6.0	0.125	0.61	0.03	20.3
$Cr-Cr_2O_3$	$Cr$	$O_2$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	–	25	13.0	0.125	0.76	0.04	19
$Cr-Cr_2O_3$	$Cr$	$O_2$	$9 \cdot 10^{-4}$	$9.3 \cdot 10^{-3}$	–	25	44.0	0.125	0.91	0.04	22.7
$Cr-AlN$	$Cr$	–	$4 \cdot 10^{-4}$	–	–	100	1/20	0.125	0.51	0.03	17.0
	$Al$	$Ar-N_2$	$2 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-1}$	500						
$Cr- Al_xO_yN_z$	$Cr$	–	$3 \cdot 10^{-4}$	–	–	100	1.5/60	0.125	0.64	0.03	21.3
	$Al$	$Ar-N_2$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-1}$	200						
$Al_xO_yN_z$ - $Cr-Al_xO_yN_z$	$Cr$	–	$4 \cdot 10^{-4}$	–	–	100	50/2/50	0.125	0.89	0.04	22.7
	$Al$	$Ar-N_2$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5.8 \cdot 10^{-1}$	200						
$Cr-Cr_2O_3$	$Cr$	$O_2$	$9 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-3}$	–	25	8.0	2.0	0.93	0.30	2.8
$Cr-Cr_2O_3$	$Cr$	$O_2$	$9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	–	25	10.0	2.0	0.93	0.32	2.9
$Cr- Al_xO_yN_z$	$Cr$	–	$8 \cdot 10^{-4}$	–	–	100	1/80	2.0	0.93	0.32	2.9
	$Al$	$Ar-N_2$	$7 \cdot 10^{-4}$	$5.8 \cdot 10^{-1}$	200						

На рис. 6.13 показані спектральні залежності відбивної здатності металодіелектричних покриттів на основі нанодисперсних конденсатів хрому -  $Cr-Al_xO_yN_z$  і  $Cr-Cr_2O_3$  різної товщини на високополірованих мідних підкладках з параметром  $Ra$  0.125 мкм.



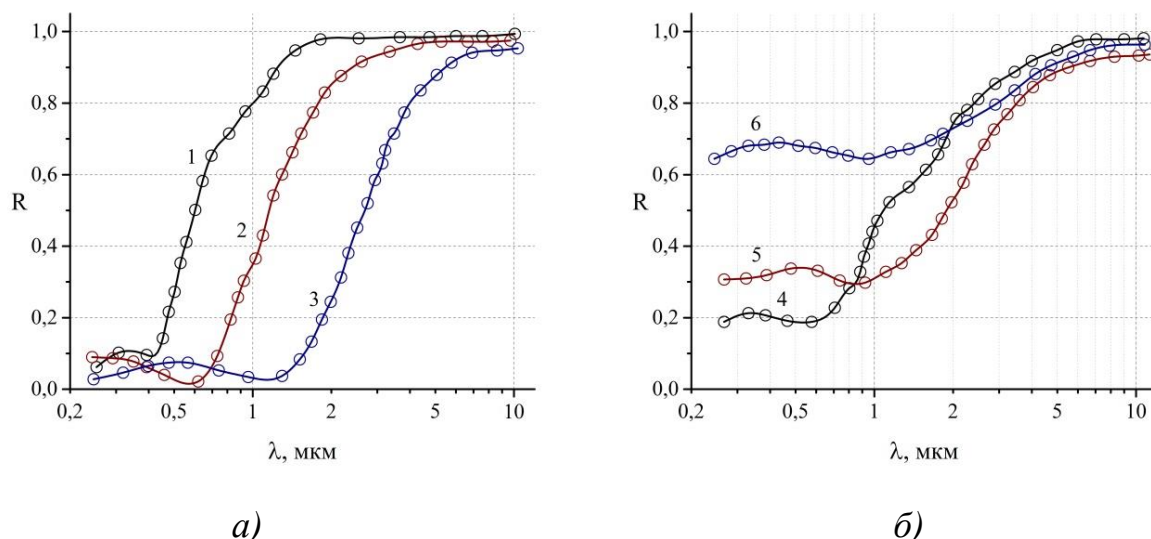


Рис. 6.13. Спектральна залежність  $R$  металодіелектричних структур  $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  -(а) и  $\text{Cr}-\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$  -(б) різної  $t_2$  на підкладці з міді: 1 – 4.0 нм; 2 – 3.0 нм; 3 – 44.0 нм; 4 – 1.5/60 нм; 5 – 50/2/50 нм; 6 – для модельної структури з властивостями хрому в макроскопічних об'ємах по даних роботи [1.217]

Як випливає з рис. 6.13, зміна вагової товщини плівок від 4.0 до 44.0 нм призводить до зміщення краю смуги поглинання в довгохвильову область від 0.5 мкм до 2 мкм структур  $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При цьому для зазначених товщини плівок зростає поглинальна здатність щодо сонячного випромінювання відповідно від 0.52 до 0.91. У той же час ступінь чорноти зберігає низьке значення - 0.03 - 0.04.

Як відомо [1.241, 6.21 - 6.23], оптичні властивості поверхні визначаються її мікрорельєфом. Тому нами проведено оцінку впливу розміру нерівностей мікрорельєфу підкладки на селективні оптичні параметри покриттів (таблиця 6.4). При збільшенні параметра шорсткості підкладок  $R_a$  то 0.125 мкм до 2.0 мкм, параметр  $A_N$  зростали незначно від 0.65 до 0.9, в той же час ступінь чорноти збільшувалася відповідно з 0.04 до 0.32 (в 8 разів). Результати досліджень показують, що тепловипромінююча здатність досліджуваних селективних структур не залежить від його товщини (в досліджуваному діапазоні товщини) і повністю визначається мікрорельєфом поверхні підкладки. Це, очевидно, пояснюється тим, що тонкі плівки повторюють структуру мікрорельєфу підкладки [6.21, 6.22].



Таблиця 6.4

Характеристики покриттів на основі конденсатів хрому на підкладці з міді

Товщина покриття, нм	Тиск в робочій камері, Па	Параметр шорсткості підкладки, мкм	Структура покриття	$A_{NC}$	$E_N$	$\eta$
2.0	$10^{-4}$	0.125	$Cr-Al_xO_yN_z$	0.51	0.03	17.0
4.0	$10^{-1}$	0.125	$Cr-Cr_2O_3$	0.52	0.03	17.3
6.0	$10^{-1}$	0.125	$Cr-Cr_2O_3$	0.61	0.03	20.3
7.5	$10^{-4}$	0.125	$Cr-Al_xO_yN_z$	0.64	0.03	21.3
13.0	$10^{-1}$	0.125	$Cr-Cr_2O_3$	0.76	0.04	19
20.0	$10^{-4}$	0.125	$Cr-Al_xO_yN_z$	0.89	0.04	22.2
44.0	$10^{-1}$	0.125	$Cr-Cr_2O_3$	0.91	0.04	22.7
4.0	$10^{-1}$	2.0	$Cr-Cr_2O_3$	0.90	0.31	2.9
8.0	$10^{-1}$	2.0	$Cr-Cr_2O_3$	0.93	0.32	2.9
12.0	$10^{-1}$	2.0	$Cr-Cr_2O_3$	0.93	0.32	2.9

Використання розроблених покриттів в якості селективних покриттів в фототермічна перетворювачах призведе до впливу на них наступних факторів: підвищеної температури і ультрафіолетового випромінювання. У зв'язку з цим були проведені дослідження змін селективних характеристик отриманих покриттів до впливу цих факторів. Результати досліджень показали, що покриття  $Cr-Cr_2O_3$  не змінювали селективні характеристики після впливу підвищення температури до  $560\text{ }^{\circ}K$  протягом 8 годин і охолодженні до  $300\text{ }^{\circ}K$  в вакуумі  $p = 10^{-1}$  Па. При впливі більш високих температур спостерігалось погіршення оптичних характеристик (зменшувалася  $A_N$  і збільшувалася  $E_N$ ). Аналогічні дослідження покриттів  $Cr-Al_xO_yN_z$  показали, що вони зберігали селективні параметри до температури  $640\text{ }^{\circ}K$  в вакуумі  $p = 10^{-1}$  Па.

Дослідження впливу ультрафіолетового випромінювання на селективні характеристики сформованих селективних структур показало, що

опромінення зразків на повітрі ультрафіолетової ртутно-кварцової лампи не впливає на оптичні властивості зразків.

Таким чином, можна рекомендувати металодіелектричні структури на основі нанорозмірних включень хрому  $Cr-Cr_2O_3$  для застосування в фототермічних перетворювачах до температури  $550^\circ K$  в умовах вакууму  $10^{-1}$  Па, а структури  $Cr - Al_xO_yN_z$  до температури  $640^\circ K$ .

Результати проведених досліджень є методологічною основою розробки технологічних процесів формування металодіелектричних наноструктурних тонкоплівкових покриттів в одному технологічному циклі методом іонно-плазмового вакуумного розпилення з прогнозованими енергозберігаючими властивостями.

### **6.3. Електромагнітні фільтри з екрануючими властивостями в НВЧ діапазоні електромагнітного випромінювання**

Електромагнітні фільтри для захисту від електромагнітного випромінювання радіочастотного діапазону, зокрема з вікном прозорості у видимому діапазоні спектра представляють особливий інтерес при використанні в електронних пристроях, системах відображення інформації, захисту інформації, апаратів космічного призначення, об'єктах авіації типу «Стелс», а також світлопрозорих дисплеях [1.229-1.237, 6.5-6.9, 6.24]. Серед відомих методів реалізації екранують покриттів, прозорих у видимому діапазоні спектра, в основному застосовуються перфоровані дріотові екрани [6.25]. Недоліками таких екранів є несумісність з мікроелектронною технологією виробництва електронних пристроїв, невисока міцність, втрата ефективності в процесі використання, порушення електричного контакту в вузлах сітки, складність застосування в пристроях з розвиненим рельєфом. Зазначених недоліків можна уникнути шляхом використання екранів у вигляді плівкових струмопровідних покриттів, нанесених на прозору підкладку. Такі екрани можуть бути реалізовані у вигляді суцільного

металодіелектричних або металевих покриття перфорується методом літографії [6.26].

З розвитком методів вакуумного напилення стало можливим отримання тонкоплівкових покриттів практично на будь-якій формі поверхні екранованого приладу. У порівнянні з традиційними екранами використання тонких металевих плівок має ряд переваг: такі покриття практично не збільшують масу і габарити екранованого пристрою, повторюють форму його корпусу; легко перфорується за допомогою літографії; процес вакуумного напилення спочатку забезпечує достатню герметичність екрану по відношенню до витoku електромагнітного випромінювання. Технологічні методи отримання плівок можуть використовуватися для масового виробництва. Технологія вакуумного осадження дозволяє наносити у вигляді тонких плівок різні матеріали (метали, діелектрики, напівпровідники), що дозволяє не тільки отримувати екранують плівки різного складу і структури, а й наносити захисні шари, що підвищують їх експлуатаційні властивості [6.5, 6.7, 6.26].

У той же час деякі положення, пов'язані з фізичними особливостями використання плівкових екранів, мало висвітлені в літературі, присвяченій теорії електромагнітного екранування [1.175, 1.289-5, 6.25]. Наприклад, в роботах [1.229, 1.231] стверджується, що використання багат шарових структур з різних матеріалів, в якості екранів, дозволяє збільшити ефективність екранування в широкому діапазоні частот.

### **6.3.1. Багатофункціональні електромагнітні фільтри екрануючі випромінювання в радіочастотному діапазоні та вікном прозорості в видимому діапазоні спектру**

В даному підрозділі представлені результати досліджень ефективності екранування електромагнітного випромінювання плівковими покриттями, отриманими методом вакуумного осадження, прозорими у видимому діапазоні спектра.

Розглянемо вплив на ефективність екранування конструктивних параметрів перфорованих екранів, вважаючи, що вони складаються з ідеально провідного матеріалу. До конструктивних параметрів належать: період решітки -  $p$ , ширина стрічок -  $2b$  і відстань між ними -  $2g$  (рис.6.14).

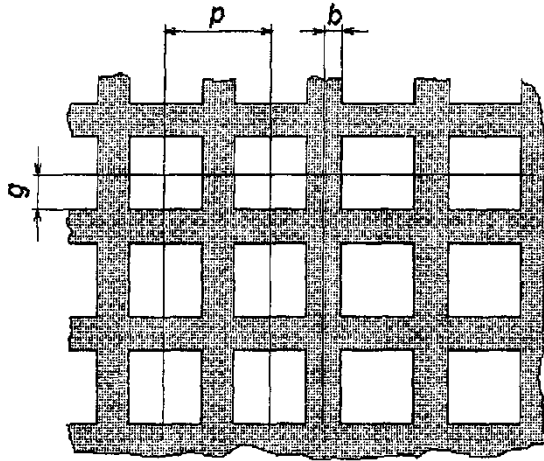


Рис. 6.14 Структура перфорованого плівкового екрану

Похідними параметрами є:

коефіцієнт заповнення

$$q = \frac{2b}{p}, \quad (6.6)$$

коефіцієнт прозорості

$$k_t = \frac{S_t}{S}, \quad (6.7)$$

де  $S_t$  – площа прозорої частини решітки, а  $S$  – повна площа екранованої поверхні.

Із (6.6) і (6.7) випливає що

$$k_t = (1 - q)^2, \quad (6.8)$$

Для моделювання перфорованого плівкового екрану розглянемо випадок нормального падіння електромагнітної хвилі довжиною  $\lambda$  на поверхню. При цьому коефіцієнти відбиття  $R$  і проходження  $T$  визначаються виразами [6.27]:

$$R = -\frac{1}{1+x}, \quad (6.9)$$

$$T = \frac{x}{1+x}, \quad (6.10)$$

де

$$x = \frac{2ip}{\lambda} \ln \left[ \frac{1}{\sin\left(\frac{b\pi}{p}\right)} \right].$$

У загальному випадку ефективність екранування визначається:

$$k_{ек} = 20 \log \frac{1}{|T|} = 20 \log \frac{\lambda}{2p \ln\left(\frac{1}{\sin(b\pi/p)}\right)}, \text{ [дБ]} \quad (6.11)$$

Таким чином, з виразу (6.11) випливає, що при заданих значеннях  $\lambda$  і  $p$ , ефективність екранування зростає зі зменшенням періоду решітки зі швидкістю  $20 \text{ дБ} / \text{дек}$ , але при цьому зменшується коефіцієнт прозорості у видимому діапазоні.

Одним із шляхів вирішення даної проблеми є використання екрану, в якому плівкове покриття нанесене по обидва боки прозорої підкладки. Аналіз подібної структури показує, що решітки в такому дисплеї не суміщені. Для того щоб коефіцієнт прозорості структури не зменшувався в порівнянні з однієї решіткою, необхідно при тому ж періоді решітки зменшити коефіцієнт заповнення в два рази ( $q' = q / 2$  або  $b' = b / 2$  при  $p = \text{const}$ ). Коефіцієнт екранування двошарового екрану  $k_{12ек}^0$  можна визначити за допомогою виразу [7.28]:

$$k_{12ек}^0 = \frac{k_{1ек}^0 k_{2ек}^0}{1 - R_1 R_2}, \quad (6.12)$$

де  $k_{1ек}^0 = \frac{1}{|T_1|}$  – коефіцієнт екранування першого шару екрану, аналогічно

$k_{2ек}^0 = \frac{1}{|T_2|}$  – другого шару екрану.

Підставивши вирази (6.9) і (6.10) в (6.12), отримаємо:

$$k_{12ек} = 60 \log \frac{\lambda}{2p \ln \left( \frac{1}{\sin(b\pi/2p)} \right)} - 20 \log 2, [\text{дБ}] \quad (6.13)$$

З порівняння виразів (6.9) і (6.11) видно, що ефективність двостороннього екрану дорівнює:

$$k_{12ек} \approx 3k_{scr} - 6, [\text{дБ}] \quad (6.14)$$

Отже, ефективність екранування двостороннього перфорованого екрану має більш виражену залежність від періоду решітки (або довжини падаючої хвилі).

Промодельємо, використовуючи вирази (6.8) і (6.11) зміни ефективності екранування перфорованого екрану в залежності від значення параметра  $p$  і відповідних йому значень коефіцієнта прозорості при фіксованій довжині хвилі. Результати розрахунку зведені в таблиці 6.5, де  $\Delta k_{ек}$  зміна ефективності екранування щодо величини  $k_{ек}$  обчисленої при  $k_t = 0.5$ . У таблиці 6.6 представлені розрахункові значення ефективності екранування перфорованої структури з прозорістю 50%, для різних частот електромагнітного випромінювання, отримані за формулою (6.11). Відзначимо, що для обчислення ефективності екранування перфорованої структури з іншими значеннями прозорості можна використовувати значення поправок з таблиці 6.6. Для оцінки ефективності екранування реально використовуваного перфорованого плівкового покриття, необхідно враховувати опір плівки [6.28].

Теоретичні дослідження показали, що максимальною ефективністю екранування електромагнітного поля має одношарова структура заданої товщини виготовлена з матеріалу з високою магнітною проникністю і низьким питомим опором [6.25]. Так як в реальних одношарових покриттях неможливо забезпечити зазначені вище властивості матеріалів, то застосовують багатошарові структури, в яких чергуються шари з матеріалів з феромагнітними та високопровідними властивостями. Проте, в цьому випадку необхідно враховувати як технологічні, так і економічні чинники

[1.229, 3.57]. Слід також зазначити, що хоча теоретичні моделі екранування на основі плівкових структур і дозволяють отримати якісно вірні залежності, але вони не дають достатньо точних кількісних результатів [6.29].

Таблиця 6.5.

Зміна значень коефіцієнта екранування [дБ] при різних значеннях конструктивних параметрів структури

$k_b, \%$	$p, \text{мм}$	$\Delta k_{\text{ек}}, \text{дБ}$	$k_b, \%$	$p, \text{мм}$	$\Delta k_{\text{ек}}, \text{дБ}$
35	0.408	3.96	65	0.194	-3.42
40	0.367	2.53	70	0.163	-4.56
45	0.329	1.23	75	0.134	-5.70
50	0.293	0	80	0.106	-6.91
55	0.258	-1.18	85	0.078	-8.30
60	0.225	-2.32	90	0.051	-9.86

Таблиця 6.6.

Розрахункові значення ефективності екранування (дБ) перфорованої структури із значенням коефіцієнта прозорості 50%

$p, \text{мм}$ $f, \text{МГц}$	0.5	1	2	4
3	101.8	95.8	89.7	83.7
10	91.4	85.3	79.3	73.3
30	81.8	75.8	69.7	63.7
100	71.4	65.3	59.3	53.3
300	61.8	55.8	49.8	43.7
1000	51.4	45.3	39.3	33.3

Виходячи з цього, були виготовлені експериментальні зразки плівкових структур прозорі у видимому діапазоні спектра (у вигляді перфорованих плівкових металодіелектричних покриттів) і досліджена їх ефективність

екранування електромагнітного поля. Перелік експериментальних тестових зразків електромагнітних екранів і їх конструктивні параметри представлені в таблиці 6.7. Для оцінки ефективності екранування багат шаровим покриттям були виготовлені зразки дво- і тришарових плівкових структур. Зокрема, використовувалися поєднання шарів із матеріалів з високопровідними та феромагнітними властивостями. В якості, високопровідного матеріалу використовувалися мідь, алюміній, а феромагнітного - нікель. Плівкові покриття наносили на оптично прозору підкладку із силікатного та органічного скла. Плівкові перфоровані структури були отримані методами вакуумного осадження плівок і подальшого формування топології перфорації за допомогою фотолітографії. Період перфорованої решітки становив 400 мкм, ширина смуг - 200 мкм. Для нанесення плівкових екранують покриттів використовувалися магнетронний і електродуговий метод вакуумного розпилення. Вибір цих методів був зумовлений тим, що вони дозволяють: здійснювати реактивне розпилення (плазмохімічні реакції) та отримувати з'єднання типу нітридів, оксидів; змінювати структуру і властивості одержуваних плівкових покриттів шляхом маніпуляції технологічними параметрами; забезпечувати необхідні параметри плівок без підігріву підкладок, що важливо для полімерних матеріалів.

В роботах [3.6] показано, що експлуатаційна стабільність металодіелектричних структур з нанорозмірними металевими включеннями в значній мірі визначається властивостями діелектричної компоненти. Тому значний інтерес представляють металодіелектричних покриття на основі діелектричних матеріалів з оксиду і нітриду алюмінію, які мають високі захисні властивості і хімічну стійкість [3.5]. Такі структури можуть бути реалізовані у вигляді нанорозмірних моношарів алюмінію або міді з захисними просвітлюючими шарами оксиду або нітриду алюмінію [1.239, 3.35] В розділі 4 показано, що методом реактивного іонно-плазмового розпилення алюмінію Al (99.99) шляхом варіювання технологічних режимів



синтезу можна формувати плівки різного складу: нітриду алюмінію  $AlN$ , оксинітрида алюмінію  $Al_xO_yN_z$  і оксиду алюмінію  $Al_2O_3$ .

Таблиця 6.7.

Параметри тестових зразків екрануючих структур

№ зразка	Матеріал підкладки	Матеріал покриття	Товщина шару	Период ґратки перфорації
1	скло	$Cu$	2 мкм	400 мкм
2	—	Фольга $Cu$	50 мкм	400 мкм
3	скло	$Cu + Ni$	2 мкм + 1 мкм	400 мкм
4	скло	$Ni$	16 нм	—
5	скло	$Ni + Al_xO_yN_z$	20 нм + 65 нм	—
6	скло	$Al_xO_yN_z + Cu + Al_xO_yN_z$	60 нм + 20 нм + 60 нм	—
7	органічне скло	$Al_xO_yN_z + Cu + Al_xO_yN_z$	70 нм + 25 нм + 70 нм	—
8	скло	$Al_xO_yN_z + Al + Al_xO_yN_z$	60 нм + 20 нм + 70 нм	—

З фізико-хімічних параметрів плівкових структур в процесі і після їх формування контролювали: фазовий склад і структура плівок; адгезія; товщина. Поверхневий опір металевих покриттів вимірювали чотирьохзондовим методом. Спектральні коефіцієнти пропускання  $T$  і відображення  $R$  плівок вимірювалися при нормальному куті падіння світла на плівку на спектрофотометрі СФ-16 і Specord-75 IR зі спеціальною приставкою ПЗО-1 для вимірювання відбиття світла. Електронно-мікроскопічні дослідження структури плівок виконані на електронному мікроскопі ЕМ-200 і просвічує електронному мікроскопі BS-613. Захисні властивості отриманих плівок оцінювалися за швидкостями їх травлення в травителях стандартних для мікроелектроніки. Вимірювання ефективності екранування електромагнітного поля на частотах від 30 МГц до 1000 МГц проводилося за методикою [6.30]. Спектральні залежності коефіцієнта

відбиття  $R$  і пропускання  $T$  електромагнітного випромінювання тестових зразків плівкових структур представлені на рис. 6.15 та на основі металодіелектричних покриттів на рис. 6.16.

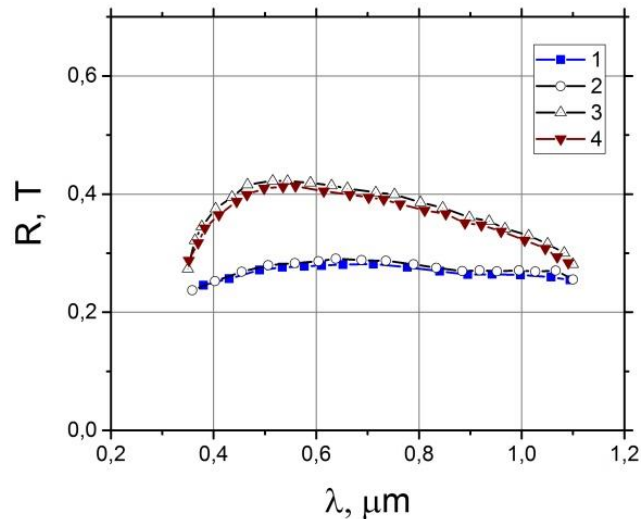


Рис. 6.15 Спектральні залежності коефіцієнта відбиття (1, 2) і пропускання (3, 4) електромагнітного випромінювання плівкових структур: 1, 3 - зразок № 1; 2, 4 - зразок №3.

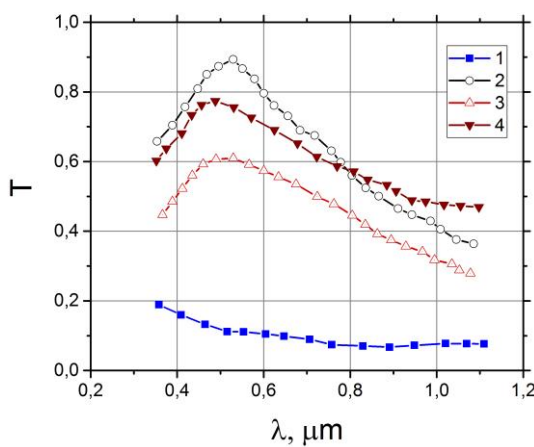
Результати вимірювань ефективності екранування тестових плівкових зразків представлені в табл. 6.8.

Таблиця 6.8.

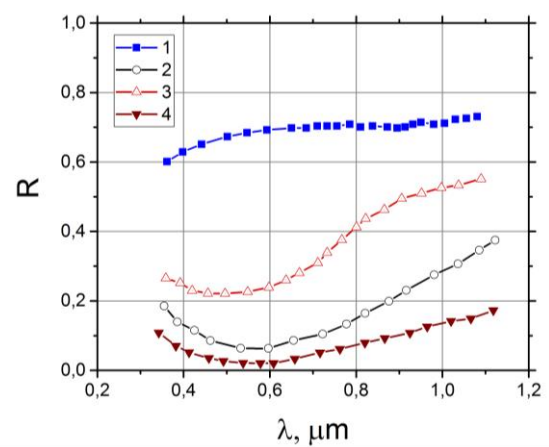
Параметри значення ефективності екранування (дБ) тестових зразків екрануючих структур

№ зразка	Частота ЕМ випромінювання, МГц									
	1	3	5	10	30	100	300	500	800	1000
1	26	20	21	18	15	16	14	16	18	16
2	45	43	40	38	32	24	20	21	22	20
3	28	21	22	20	18	19	18	21	21	24
5	2.5	3.5	5.0	4.5	5.5	7.0	7.5	9.5	9.5	11
6	16	14	14	11	10	12	8.5	12	10	8.0
8	12	10	11	8.0	9.0	7.0	8.0	6.5	8.0	7.0

Як видно з табл. 6.8, перфоровані плівкові структури мають більш високі значення ефективності екранування електромагнітного поля в порівнянні з металодіелектричними. При цьому порівняння суцільної та перфорованої структур показало, що перфорування покриття практично не знижує його ефективність екранування на частотах вище 30 МГц. Необхідно відзначити, що значення ефективності екранування (більше 20 дБ) відповідають напilenня плівки міді на частотах до 30 МГц, в той час як для мідної фольги (товщиною 50 мкм) ця частота вище.



а)



б)

Рис. 6.16 Спектральні залежності коефіцієнта пропускання (а) і відбивання (б) електромагнітного випромінювання тестових зразків на основі металодіелектричних покриттів: 1 - зразок № 4; 2 - зразок № 6; 3 - зразок № 7; 4 - зразок № 8.

Причина такої відмінності полягає в структурних особливостях плівки, які одержані методами вакуумному напilenня [6.31]. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що плівкові покриття мають зернисту структуру і складаються з дрібних зерен, розміри яких залежать від технологічних факторів, що впливають на осадження металу на підкладку (див. розділ 4). В середньому розмір зерна може коливатися від десятків нм до одиниць мікрометрів. У процесі росту плівки, спостерігається процес коалісценції. Цей аспект, як зазначено в роботі може вести до порушення структури металу та утворення потенційного бар'єру, який змінює протікання струму.

Що стосується металодіелектричних структур, то низькі значення ефективності екранування пов'язані з їх мікроструктурою, яка і визначає високі значення питомо опору. У процесі дослідження було встановлено, що властивості дуже тонких металевих шарів в багат шаровій структурі можуть значно відрізнятися від властивостей такого ж одношарового металевого покриття на скляній підкладці. Цю властивість можна пояснити можливістю хімічної взаємодії між шарами покриття, а також його дисперсністю. Необхідно відзначити, що підшар оксинітриду надає більший вплив на структуру і дефектність металевого шару, ніж зовнішній шар діелектрика [3.5]. Досліджені нами покриття оксинітриду алюмінію, отриманого при різних технологічних режимах (див. розділ 4), дозволило припустити, що збільшення поверхневого опору металевому шару, нанесеного на підшар оксинітриду алюмінію, пов'язано зі структурою діелектричного шару і наявністю в ньому мікрокраплинної фази. Зокрема, зниження швидкості нанесення оксиду алюмінію дозволило зменшити вплив діелектричного підшару на провідність металевій плівки. Необхідно відзначити, що кожен з використаних методів осадження покриттів, магнетронний і електродуговий, мають певні переваги і пріоритети. Так, при електродуговому напиленні, швидкість осадження покриттів, при всіх інших рівних умовах (тиск в робочій камері, склад плівок, тип підкладки і т.д.), приблизно в 3 рази вище, ніж при магнетронному напиленні, що значно підвищує продуктивність процесу. Розмір зерна плівок сформованих методом магнетронного розпилення значно менше, що має значення при осадженні прозорих плівок з високопровідними властивостями. Звідси випливає, що магнетронний метод осадження, незважаючи на свою універсальність, має переваги при нанесенні металодіелектричних покриттів і елементів конструкцій складної рельєфної форми, а метод електродугового розпилення може бути застосований для формування покриттів з перфорованою структурою. При цьому, застосування методів реактивного іонно-плазмового розпилення шляхом варіювання технологічних режимів дозволяє змінювати склад і

мікроструктуру металодіелектричних плівок і формувати покриття з прогнозованими спектрально-селективними характеристиками. Дослідження спектральних оптичних характеристик (рис. 6.16) показали, що металодіелектричні покриття  $AlxOyNz / Cu / AlxOyNz$ ,  $AlxOyNz / Al / AlxOyNz$  на підкладці зі силікатного або органічного скла виконують функції екранування ультрафіолетового, інфрачервоного, радіочастотного випромінювання та мають високу світлопрозору здатність у видимій області спектра. Таким чином, на основі досліджених металодіелектричних структур на оптично прозорій підкладці можна створювати оптичні фільтри з енергозберігаючими і екрануючими властивостями, а також використовувати їх у відповідності з практичними рекомендаціями представленими нами в роботах [6.5, 6.6].

### **6.3.2. Екрануючі покриття на основі металодіелектричних нанокомпозитних структур**

Металодіелектричні композитні структури являються перспективними поглинаючими і екрануючими матеріалами, які застосовуються в електронних пристроях та телекомунікацій технологіях. Зокрема особлива увага приділяється селективно поглинаючим та відбиваючим матеріалам з використанням металодіелектричних, металополімерних наноструктурних плівок, які формуються на основі мікроелектронної (тонкоплівкової вакуумної та товстоплівкової) технологій [6.25, 6.32, 6.33]. Переваги використання металодіелектричних нанокомпозитів в якості поглинаючих і екрануючих матеріалів обумовлені їх електромагнітними властивостями, які можна контролювати за допомогою концентрації нанорозмірної металевої компоненти. Крім того, в таких композитах має місце неоднорідність структури, яка породжує механізми поляризації та провідності, що визначають дисперсію електромагнітних параметрів в широкому діапазоні частот і призводить до високого рівня поглинання ЕМВ [3.49, 6.34, 6.35]. Для оцінки екрануючих властивостей матеріалів в мікрохвильовій області електромагнітного випромінювання застосовують наступні підходи [6.25,

6.36, 6.37]. Перший підхід заключається в прямих експериментальних вимірюваннях у вільному просторі, або хвилеводі (лінії передачі). Проте недоліки, які властиві прямим вимірюванням обмежують їх застосування. А саме: при дослідженні у вільному просторі, для отримання достовірних результатів, необхідні зразки значних розмірів; при використанні хвилеводів вимірювання проводяться в відносно вузькому частотному діапазоні. Другий підхід ґрунтується на модельних обчисленнях на основі теоретичних значень діелектричної проникності, або вимірювань на окремих частотах. При цьому не враховується дисперсія  $\epsilon$ , яка характерна для реальних металодіелектричних нанокompозитних структур в широкому діапазоні частот [3.51, 3.56], що веде до суперечливих та недостовірних результатів.

Аналіз ефективності екранування та поглинання металполімерних нанокompозитів проведений нами ґрунтується на результатах проведених нами експериментальних досліджень (див. розділ 3) спектральних залежностей діелектричної та магнітної проникності в широкому діапазоні частот композитних структур нікель - полімер [3.58, 3.39]. Попередній аналіз експериментальних спектрів показав, що високий рівень діелектричних, так і магнітних втрат в досліджуємому частотному діапазоні композитів нікель – полімер є позитивною ознакою для перспективного застосування їх в якості поглинаючих або екрануючих матеріалів.

Оцінка поглинаючих та екрануючих властивостей нанокompозитів проведено шляхом аналізу взаємодії електромагнітного випромінювання з композитним шаром у вільному просторі. Проаналізовано дві модельні конфігурації: 1) взаємодія електромагнітного (ЕМВ) випромінювання з шаром композитного матеріалу; 2) відбиття ЕМВ від композитного шару, нанесеного на підкладку з властивостями ідеального електричного провідника .

Моделювання проведено при наступних обмеженнях:

- нормальне падіння плоскої електромагнітної хвилі;

- геометричні форма композитного шару плоска, а його розміри в площині, перпендикулярній напрямку падіння електромагнітної хвилі, не обмежені, а по напрямку поширення хвилі рівні товщині шару  $d$ ;
- хвильовий опір шару  $Z_2$ ,  $\gamma$  залежить від його структури та визначаються комплексними ефективними діелектричною та магнітною проникністю [6.36, 6.37]:

$$Z_2 = Z_0 \sqrt{\frac{\mu^*}{\varepsilon^*}}, \quad \gamma = \frac{i\omega\sqrt{\mu^*\varepsilon^*}}{c}, \quad (6.15)$$

- де  $Z_0 = 377 \text{ Ом}$  - характерний опір вільного простору,  $c$  - швидкість світла;
- у випадку вільного простору, або повітря характерні імпеданси  $Z_1$  і  $Z_3$  напівскінченних середовищ, які оточують композитний шар дорівнюють  $Z_0$ ;
  - у випадку другої моделі (підкладка з властивостями ідеального електричного провідника), припускаємо  $Z_3 = 0$  [6.36].

Для випадку першої моделі [6.36]:

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu^*}{\varepsilon^*}} Z_0 \frac{1 + \sqrt{\frac{\mu^*}{\varepsilon^*}} \tanh(\gamma d)}{\sqrt{\frac{\mu^*}{\varepsilon^*}} + \tanh(\gamma d)} \quad (6.16)$$

Тоді коефіцієнти відбиття ( $R$ ), коефіцієнта пропускання ( $T$ ) та поглинання ( $A$ ) можна визначити [6.25, 6.37] таким чином:

$$T = 20 \log \left| \frac{2Z_{in}}{Z_{in} + Z_0} \right|, \quad R = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right|, \quad A = 20 \log \left( 1 - \left| \frac{2Z_{in}}{Z_{in} + Z_0} \right| - \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \right), \quad (6.17)$$

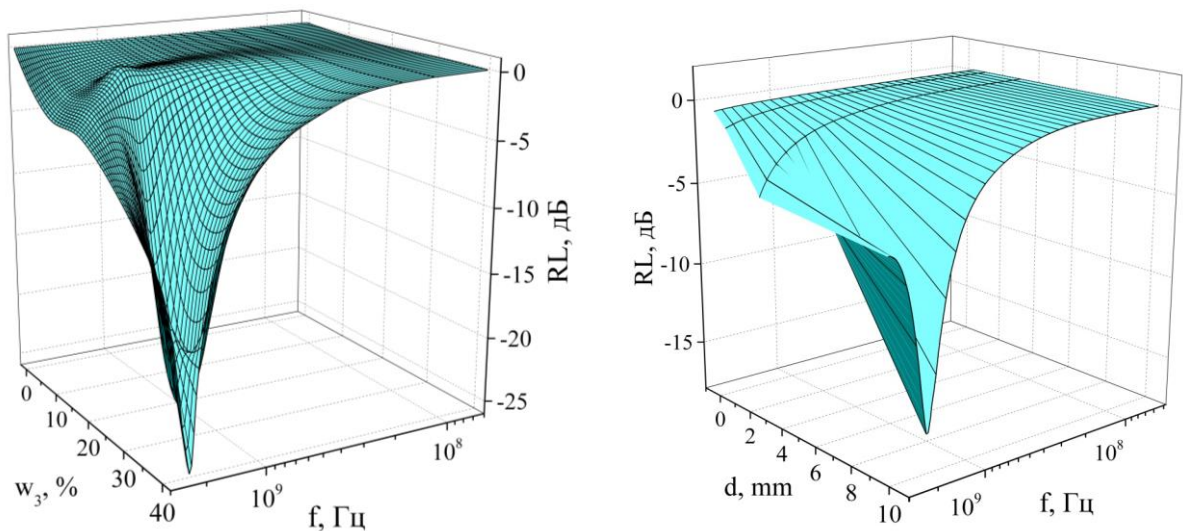
У другій моделі втрати на відбивання ( $R_L$ ) та константа затухання  $\alpha$  (непер /м; реальна частина константи поширення  $\gamma$ ) задаються виразами [ 6.36]:

$$R_L = 20 \log \left| \frac{\sqrt{\frac{\mu^*}{\varepsilon^*}} \tanh(\gamma d) - 1}{\sqrt{\frac{\mu^*}{\varepsilon^*}} \tanh(\gamma d) + 1} \right|, \quad (6.18)$$

$$\alpha = \operatorname{Re}(\gamma) = \operatorname{Re} \left( \frac{i\omega\sqrt{\mu^*\varepsilon^*}}{c} \right). \quad (6.19)$$

Ефективність екранування характеризується коефіцієнтом проходження електромагнітної хвилі через шар композиту та чисельно оцінюється як ( $EE = -T$ ), а ефективність поглинання оцінюється за коефіцієнтом втрат на відбиття та визначається як ( $EP = -R_L$ )

Для моделювання та оцінці ефективності екранування та поглинання нанокompозитних структур нікель – полімер за допомогою вказаних моделей використані результати проведених нами експериментальних досліджень таких матеріалів (див. розділ 3), а саме дисперсійних характеристик комплексної діелектричної та магнітної проникності в широкому діапазоні частот. Розрахунки дисперсійних залежностей електромагнітного відгуку металополімерних композитних структур проведено залежно від зміни концентрації металевої (нікелю) нанодисперсної компоненти від 10% до 40% (об'ємних) та товщини шару композитного матеріалу в інтервалі від 0,1 до 10 мм. Приклади результатів чисельного моделювання електромагнітного відгуку модельних структур на основі композитних матеріалів нікель – полімер представлено на рис.6.17 - рис. 6.20.

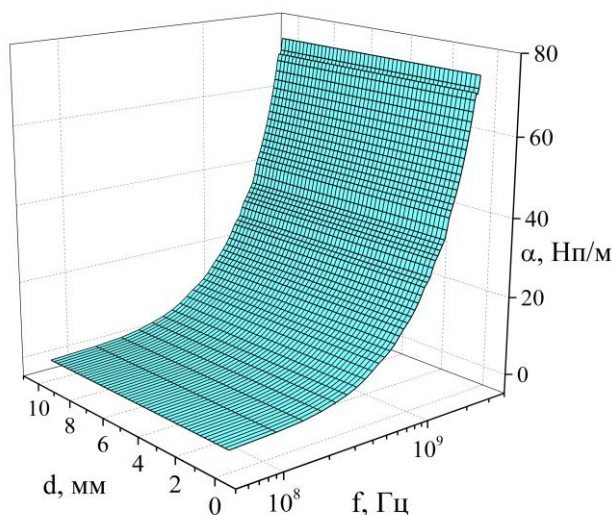


а)

б)

Рис. 6.17 Спектральні залежності коефіцієнта втрат на відбиття електромагнітного випромінювання композитного шару нікель – полімер при різних значеннях фактора заповнення нанодисперсної металевої компоненти (а) та товщини (б)





*Рис. 6.18 Спектральні залежності константи згасання композитного шару нікель – полімер*

Аналіз результатів моделювання свідчить, що електромагнітний відгук композитних структур метал – полімер на основі феромагнітних металевих включень, відповідно ефективність поглинання і екранування визначаються як діелектричними, так і магнітними параметрами та їх частотною дисперсією. На основі досліджуваних композитів можна одержати значення ефективності екранування до 20 дБ в діапазоні частот 500 МГц-2 ГГц при концентрації металевих включень вище 20% і товщинах шару порядку одиниць мм. Збільшення концентрації металевої компоненти і товщини шару призводить до зросту значень ефективності екранування, що відповідає широкому мінімуму коефіцієнта пропускання та зміщення цієї смуги. Слід відзначити, що для випадку втрат на відбиття (рис 6.17) спостерігаються аналогічні тенденції. В діапазоні частот 1 - 3 ГГц були досягнуті значення ефективності поглинання до 25 дБ. При цьому варіація вмісту нанодисперсного нікелю в композиті від 0 до 30 об.% приводить до збільшення більш як на порядок величини значень константи згасання (рис. 6.18), що характеризує зміни поглинаючих властивостей композиту.

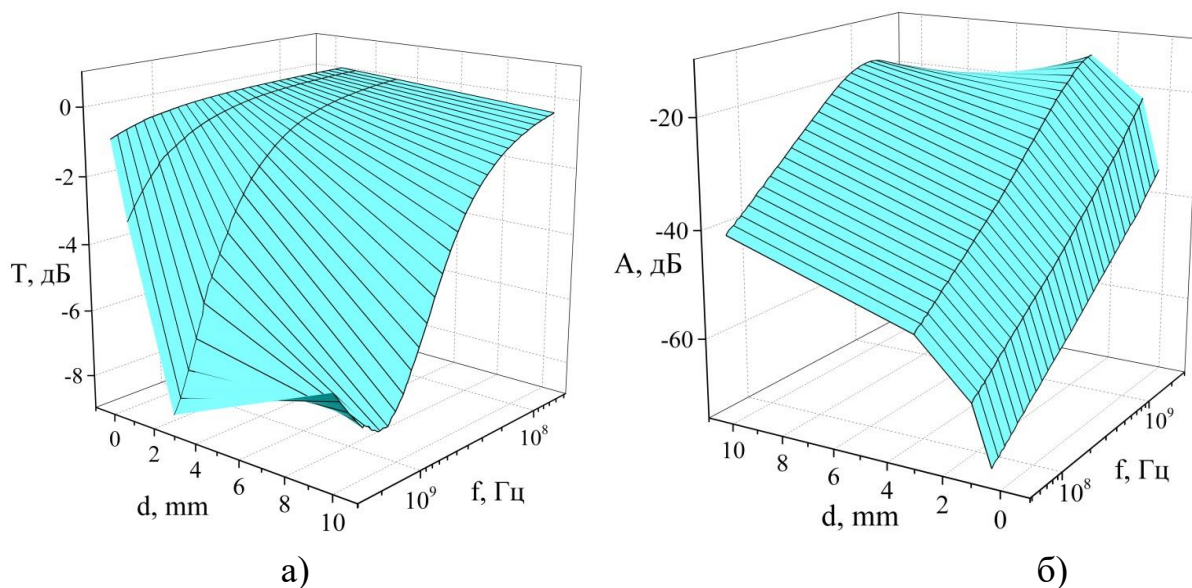
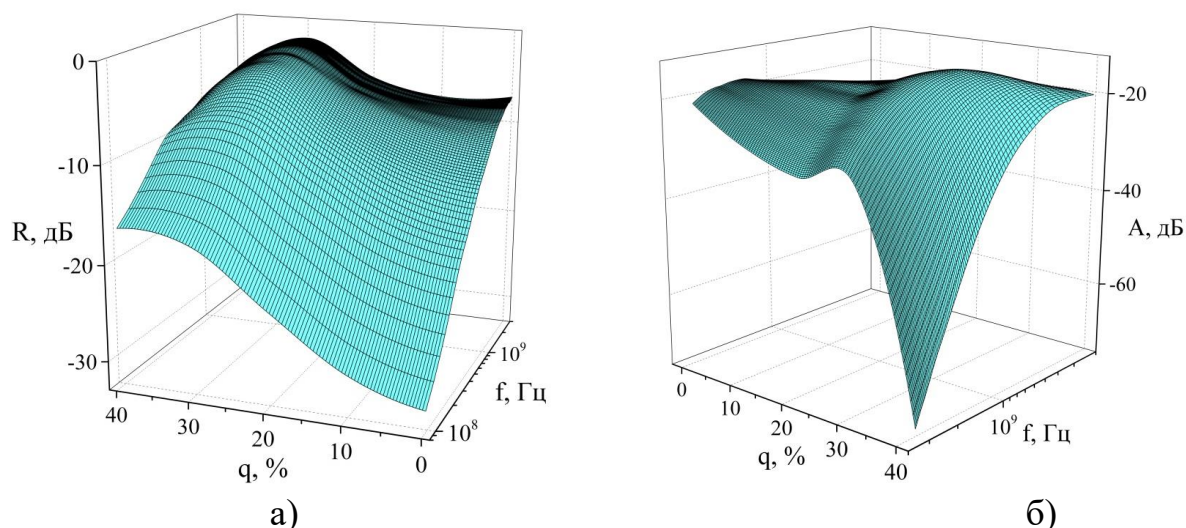


Рис. 6.19 Спектральні залежності коефіцієнта пропускання (а), поглинання (б) електромагнітного випромінювання композитного шару нікель – полімер при різних значеннях товщини  $d$

Для оцінки впливу магнітних властивостей наночастинок нікелю на ефективності екранування та поглинання композитів проведено їх моделювання в двох випадках: за умови  $\mu = 1$  (без врахування магнітних властивостей) та з використанням експериментальних дисперсійних характеристик  $\mu(f)$  (див. розділ 3). Результати розрахунків показали, що врахування магнітних втрат збільшує (в області 1-3 ГГц) ефективність поглинання та забезпечує розширення смуги поглинання з зміщення в бік високих частот. Разом в нікелі має місце наявність двох максимумів магнітних втрат [3.58]. При цьому локальний максимум магнітних втрат спостерігається між 100 МГц і 1 ГГц, а основний максимум знаходиться вище 3 ГГц, тобто вище діапазону наших експериментальних досліджень [6.38]. Отже, враховуючи ці аспекти можна очікувати максимальну ефективність поглинання нанокомпозитів нікель – полімер на більш високих частотах в діапазоні 3-10 ГГц.



*Рис. 6.20 Спектральні залежності коефіцієнта відбиття (а), поглинання (б) електромагнітного випромінювання композитного шару нікель – полімер при різних значеннях фактора заповнення нанодисперсної металевої компоненти*

Таким чином, наявність як діелектричних, так і магнітних втрат нанокompозитів метал-полімер обумовлює можливість розробки на їх основі багатошарових як поглинаючих та захисних структур в діапазоні частот  $10^8$ - $10^{10}$  Гц [1.169, 1.235].

#### **6.4 Аналітико-технологічні аспекти формування функціональних елементів з прогнозованими електромагнітними властивостями**

Результати досліджень представлені в роботі представляють теоретично - методологічні та експериментальні основи для формування, розробки металодіелектричних структур із прогнозованими властивостями.

Розвинені методи визначення електромагнітних параметрів визначення електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок в складі двовірних та трьохвірних одношарових і багатошарових металодіелектричних наноструктурних систем із статистично неоднорідною структурою дозволили встановити електромагнітні властивості нанорозмірних частинок металів і розробити на їх основі селективні металодіелектричні структури. Розвинутий експериментально-аналітичний підхід до аналізу та оцінки електромагнітних

параметрів нанорозмірних компонент в композитних МДН системах з різною структурою та морфологією може сприяти розвитку таких напрямків досліджень, як прикладна електродинаміка наноматеріалів і плівкових покриттів.

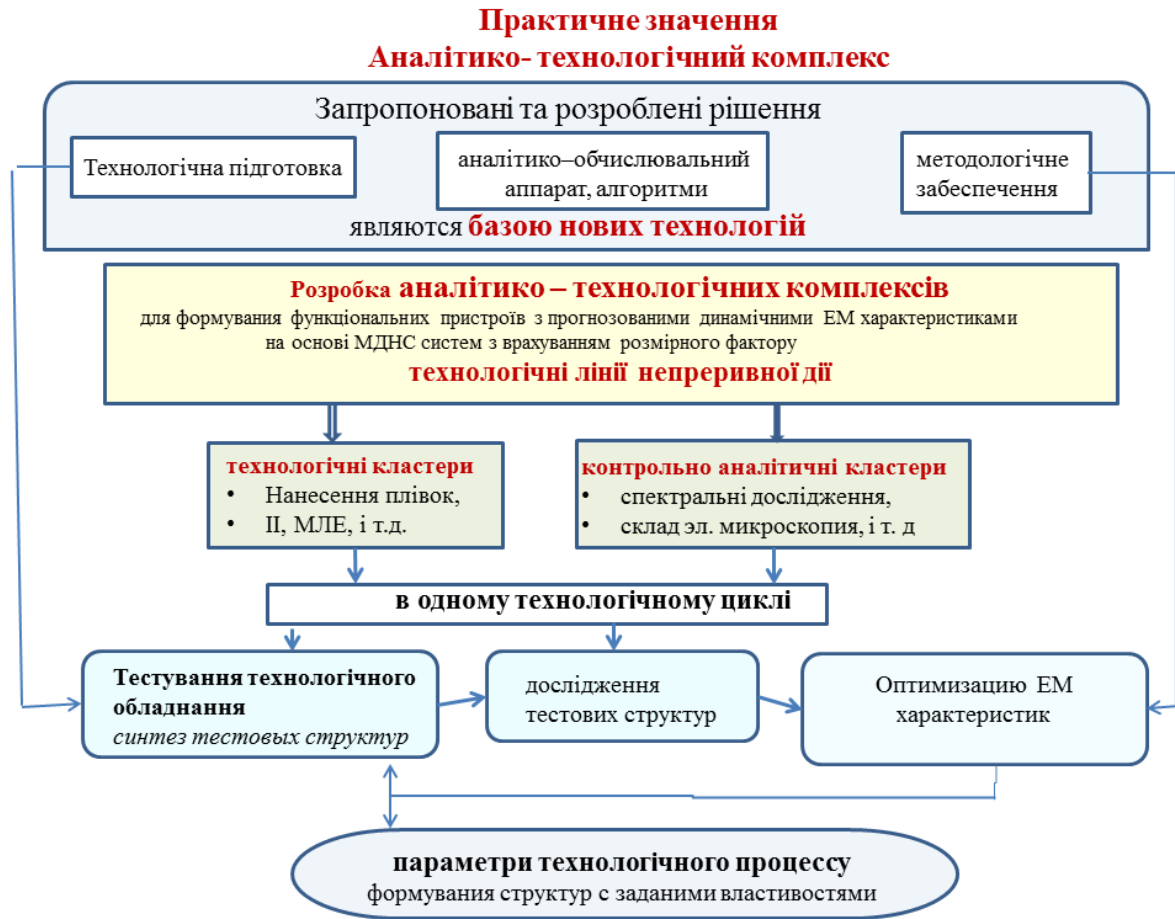


Рис.6.21. Блок-схема реалізації аналітико-технологічного комплексу

На підставі отриманої в роботі експериментальної інформації про залежності між оптичними характеристиками металодіелектричних шарів і їх структурними параметрами оптимізовано технологічний процес синтезу енергоефективних покриттів із заданими властивостями, виготовлених методом магнетронного розпилення на постійному струмі. Вдосконалено для малосерійного виробництва технологічний процес формування металодіелектричних структур з нанорозмірною металевою фазою на виробі з плоскою та об'ємно розвиненою поверхнею великої площі на основі технологічного модернізованого вакуумного устаткування УВМ-15.

Запропоновані та розроблені в роботі підходи та рішення складають засади нових технологій на основі аналітико-технологічних комплексів, які дають можливість оцінювати електромагнітні властивості нанорозмірних компонент в наноструктурних композитних систем та оперативно прогнозувати електромагнітні параметри таких структур, а також проводити тестування технологічного обладнання.

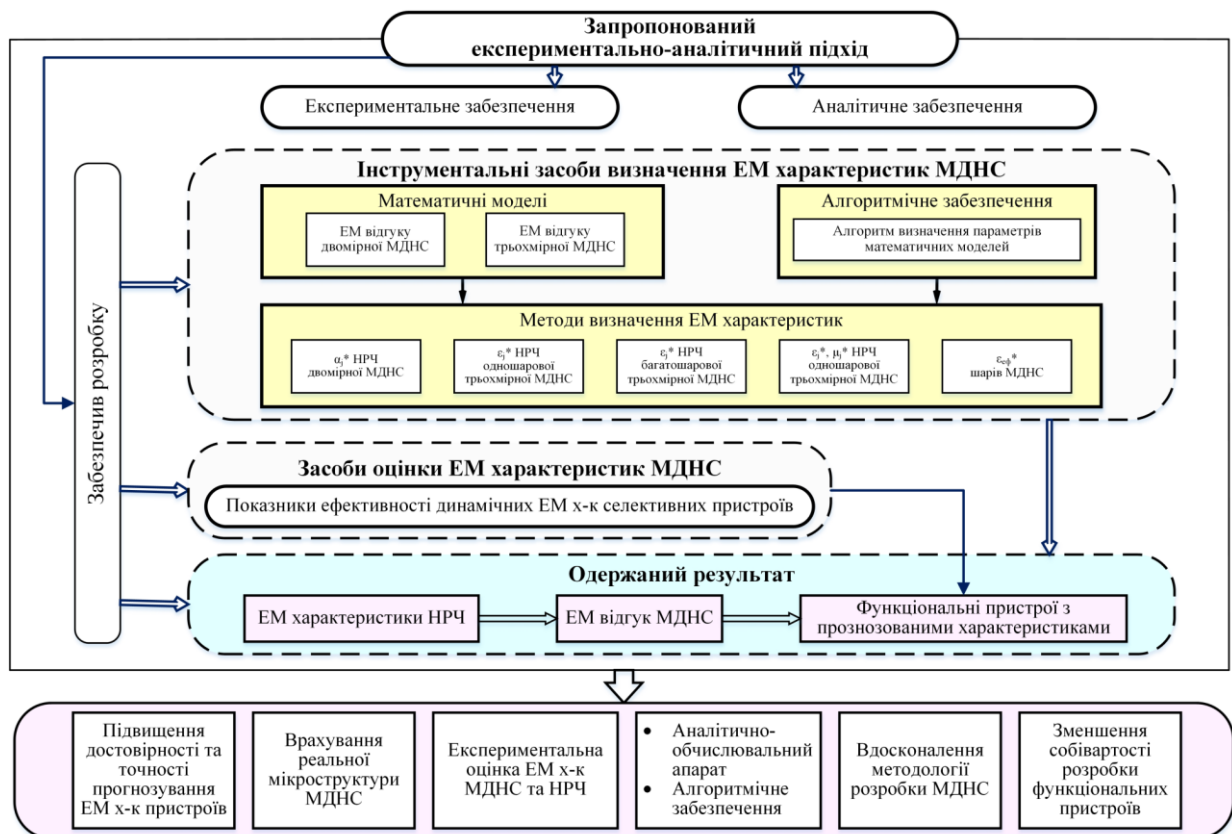


Рис.6.22. Блок-схема результатів розвитку експериментально-аналітичного підходу до аналізу та оцінки електромагнітних властивостей нанорозмірних частинок в металодіелектричних системах

#### Практичні результати роботи:

Результати досліджень представлені в даній роботі можуть бути використані в сучасних програмних продуктах для підвищення достовірності (точності) числового моделювання та проектування пристроїв різного функціонального призначення на основі наноструктурних композитних систем. А саме:

- як складові модулі (блоки), запропоновані моделі, алгоритми, методи;
- як бази даних (бібліотек) електромагнітних матеріальних параметрів нанорозмірних частинок міді, нікелю, хрому та металодіелектричних структур на їх основі.

## 6.5. Висновки по розділу

Представлені результати розробки, дослідження нових металодіелектричних наноструктурних систем та функціональних елементів на їх основі. А саме функціональних покриттів, які екранують електромагнітне випромінювання, радіочастотного УФ, ІЧ діапазону спектру з вікном прозорості в видимому спектрі на основі металодіелектричних наноструктурних  $Al_xO_yN_z$ -Cu- $Al_xO_yN_z$ , на підкладці силікатного скла; екрануючі та поглинаючі покриття на основі метал полімер композитів; оптичні фільтри з енергозберігаючими властивостями.

Розроблено на основі інтегральних параметрів коефіцієнтів T та R критерії ефективності оптичних фільтрів з енергозберігаючими властивостями, що дозволяє проводити оптимізацію їх спектральних характеристик на забезпечення максимальної ефективності з точки зору енергозбереження.

Вдосконалено технологічний процес формування металодіелектричних структур з нанорозмірною металевою фазою на вироби з плоскою та об'ємно розвиненою поверхнею великої площі на основі технологічного модернізованого вакуумного устаткування УВМ-15 для малосерійного виробництва.

Запропоновані та розроблені в роботі підходи та рішення складають засади нових технологій на основі аналітико-технологічних комплексів, які дають можливість оцінювати електромагнітні властивості нанорозмірних компонент в наноструктурних композитних систем та оперативно



прогнозувати електромагнітні параметри таких структур, а також проводити тестування технологічного обладнання.

В результаті комплексних досліджень розроблено селективні плівкові покриттів на основі: двофазних композитів хром-оксид хрому, та металодіелектричних наноструктурних систем на основі оксинітриду алюмінію. Приведені результати експериментальних досліджень впливу технологічних режимів формування мднс систем та їх структурних параметрів, на селективно-оптичні параметри (поглинаючої здатності, тепловипромінюючої здатності та критерій селективної). Наведені приклади розроблених металодіелектричних наноструктурних систем їх характеристики та технологічні параметри режимів формування (таблиця 2). Показано, що розроблені металодіелектричні структури можна застосовувати як селективні структури з енергозберігаючими властивостями в фототермічних і рефректорних елементах.

Виконано моделювання ефективності екранування перфорованих плівкових електромагнітних екранів в залежності від їх конструктивних параметрів. Визначено, що ефективність екранування двостороннього перфорованого екрану має більш виражену залежність від періоду решітки (або довжини падаючої хвилі), ніж в одностороннього. Виготовлені експериментальні зразки перфорованих екранів. Представлені розрахункові залежності коефіцієнта екранування перфорованого екрану з прозорістю 50%, для різних частот електромагнітного випромінювання.

Проведено комплексне експериментальне дослідження тестових зразків. Представлено порівняльний аналіз експериментальних і теоретичних досліджень зразків металодіелектричних наноструктурних систем. Вивчено вплив концентрації нанорозмірних частинок в об'ємі діелектричної матриці, проміжних нанокомпозитних шарів та структурних параметрів системи на спектрально-селективні характеристики електромагнітних параметрів досліджуваних композиційних систем. Дано рекомендації щодо практичного

застосування розроблених екрануючих плівкових покриттів прозорих у видимому діапазоні спектра електромагнітного випромінювання

Отримані результати можуть служити основою для фундаментальних досліджень нанорозмірних структур та спрямованого регулювання процесів формування наноструктурних металодіелектричних систем, з прогнозованими динамічними електромагнітними характеристиками з врахуванням розмірного фактору.

Результати проведених досліджень опубліковані в роботах [1.169 – 1.172, 1.220, 1.224 – 1.228, 1.230 – 1.233, 1.235 - 1.237, 1.239, 3.56, 6.1 – 6.9, 6.14, 6.16, 6.17, 6.23, 6.29, 6.38 -6.47] .



## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розвинуто експериментально-аналітичний підхід та розроблено методологічне забезпечення оцінки електромагнітних властивостей, проведені комплексні дослідження металодіелектричних систем на основі нанорозмірних включень металів з урахуванням їх неоднорідності та розмірного фактору.

Таким чином комплексно забезпечено розв'язок важливої науково-прикладної проблеми розробка методів для оцінки, дослідження і аналізу особливостей зміни електромагнітних параметрів матеріалів в нанорозмірних об'ємах та створення функціональних елементів з прогнозованими електромагнітними властивостями на основі наноструктурних металодіелектричних систем.

Отримано такі основні результати:

1. Одержав подальший розвиток експериментально-аналітичний підхід до аналізу та оцінки електромагнітних параметрів нанорозмірних компонент в МДН системах з різною структурою та морфологією. Встановлено класифікацію та критерії для систематизації реальних металодіелектричних наноструктурних систем (одновимірні, двовимірні, трьохвимірні). Розвинуто та вдосконалено теоретичні моделі електромагнітного відгуку двовимірної та трьохвимірної металодіелектричних наноструктурних систем із неоднорідною структурою шляхом врахування статистичного аналізу функції розподілу нанорозмірних частинок в системі за розмірами. Моделі встановлюють зв'язок електромагнітних параметрів нанорозмірних компонентів системи та їх мікроструктурних морфологічних параметрів з відгуком системи на електромагнітне збурення. Запропоновані моделі дозволяють відобразити вплив неоднорідності по розмірам нанорозмірних включень в металодіелектричній системі на її електромагнітний відгук, підвищити узгодження експериментальних результатів з розрахунковими та використані для оцінки електромагнітних параметрів нанорозмірних компонент в металодіелектричних системах.

2. Проведено експериментальні комплексні дослідження одержаних методами вакуумного нанесення структур на основі нанорозмірних плівок міді, нікелю, хрому, та діелектричних шарів на основі оксинітриду алюмінію, а також метал – полімерних композитних наноструктур сформованих методами товстоплівкової технології. На основі експериментальних досліджень встановлено вплив на оптичні властивості нанорозмірних шарів металів в шаруватих металодіелектричних системах морфологічної мікроструктури оточуючих шарів та проміжних нанокомпозитних шарів, які виникають в процесі формування металодіелектричних систем. Показано, що наприклад для шаруватих систем  $Al_xNyO_z$ -  $Ni$  –  $Cu$  - $Ni$  –  $Al_xNyO_z$  мають місце наноструктурні металодіелектричні композити типу  $Ni$  –  $Al_xNyO_z$  ,  $Cu$  –  $Al_xNyO_z$  з неоднорідним розподілом металевих включень. Одержанні результати передбачають можливість керованого формування наноструктурних металодіелектричних систем з необхідною структурою, обумовленою параметрами технологічними режимів, і, відповідно, прогнозованим комплексом оптичних характеристик.

3. Обґрунтовано та створено ряд експериментально-аналітичних методів визначення електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок з урахуванням їх статистики розподілу по розмірах ( в діапазоні до 100 нм) в двовимірних (моношарах наночастинок) і тривимірних металодіелектричних наноструктурних системах. Удосконалено та експериментально апробовано експериментально-аналітичний метод визначення експериментальних значень питомої комплексної поляризованості нанорозмірних частинок в системах зі статистично неоднорідною структурою по спектрофотометричним і електронно-мікроскопічним дослідженням двовимірних металодіелектричних наноструктурних системах шляхом урахування аналізу функції розподілу частинок за розмірами. Показано, що застосування запропонованого методу в системах зі статистично неоднорідною структурою з урахуванням реальної функції розподілу частинок за розмірами дозволило досягти підвищення точності оцінки

експериментальних значень електромагнітних параметрів в порівнянні з відомими до 30 відсотків

4. Розроблено експериментально-аналітичні методи визначення електромагнітних параметрів нанорозмірних частинок по спектроскопічним та структурним дослідженням тривимірних одношарових та багат шарових системах на основі розв'язку зворотніх задач, зокрема модифікованої теорії Бруггемана. Запропоновані методи відрізняються врахуванням морфології, структури композитних систем, статистики розподілу нанорозмірних частинок за розміром в неоднорідній системі та забезпечують можливість одержати достовірні експериментальні дані про електромагнітні властивості нанорозмірних частинок в складі композитних систем зі статистично неоднорідним розподілом частинок за розміром.

5. На основі запропонованих експериментально-аналітичних методів визначені експериментальні значення електромагнітних параметрів (дійсна  $\alpha_1$  і уявна  $\alpha_2$  частина питомої комплексної електричної поляризованості, дійсна  $\varepsilon_1$  та уявна  $\varepsilon_2$  частина комплексної діелектричної проникності та показник заломлення і поглинання) нанорозмірних частинок міді нікелю і хрому в системах зі статистично неоднорідним структурою та встановлено характер їх змін в інтервалі розмірів частинок від 1 нм до 10 нм у ближньому УФ, видимому, ближньому ІЧ діапазоні спектру, що використано при розробці металодіелектричних наноструктур.

6. Отримано аналітичні (апроксимаційні) спектральні і розмірні залежності питомої комплексної електричної поляризованості та комплексної діелектричної проникності нанорозмірних частинок міді, нікелю та хрому в досліджуємому інтервалі розмірів і спектральному діапазоні від 0.2 до 1.1 мкм, що визначають експериментально встановлені особливості їх оптичних властивостей. Ці результати використані для моделювання та оптимізації наноструктурних композитних систем та функціональних елементів на їх основі.

7. Експериментально встановлено для нанорозмірних частинок міді нікелю і хрому в системах зі статистично неоднорідною структурою збільшення значень дійсної та уявної частин питомої комплексної поляризуємості, параметрів поглинання і водночас зниження значень їх комплексної діелектричної проникності, електронної провідності до двох порядків величини при зменшенні розміру частинок та в порівнянні з значеннями відповідних металів у макроскопічних об'ємах спектральному діапазоні від 0.2 до 1.1 мкм. Виявлено, що в досліджуваних нанорозмірних частинках на відміну від металів у макроскопічних об'ємах поглинання в ближній інфрачервоній області спектра обумовлене внутрізонними переходами електронів провідності значно послаблене. Зокрема, кількісно (по порядку величини) встановлені значення електронної провідності частинок нікелю, хрому, міді близькі між собою і міра спаду  $\sigma$  зі зменшенням розміру слабо залежить від типу металу, що враховано під час створення селективних структур.

8. Показано, що експериментально встановлені розмірні залежності електромагнітних параметрів досліджених нанорозмірних частинок з розміром менше 10 нм не можуть бути обумовлені виключно уявленнями теорій класичного або квантового розмірних ефектів в дипольному наближенні. На основі аналізу теоретичних та експериментальних електромагнітних характеристик підтверджено, що в нанорозмірних частинках міді (благородних металах) з розміром менше 10 нм не проявляється поверхневий плазмовий дипольний резонанс в їх оптичних властивостях. Проведена ідентифікація смуг експериментальних дисперсійних залежностей електромагнітних параметрів досліджених нанорозмірних частинок в області міжзонних переходів в наближенні псевдопотенціалу. Встановлено експериментальні значення Фур'є-компонент псевдопотенціалу (поблизу брегівської площини  $\{200\}$ ) нанорозмірних частинок міді та їх зростання з зменшенням розміру частинок, що дозволило оцінити їх параметри фотопоглинання.

9. Запропоновано апроксимаційну модель оптичної провідності та фотопоглинання нанорозмірних металевих частинок на довгохвильовому краю області їх міжзонного поглинання з врахуванням розмірної трансформації електронної та фононної системи з залученням апроксимаційних розмірних залежностей Фур'є-компонент псевдопотенціалу, температури Дебая, що можуть бути використані для оцінки критичного значення розміру частинки, при якому можуть проявлятися розмірні зміни їх електромагнітних параметрів.

10. На основі оксинітриду алюмінію і нанорозмірних шарів міді створено селективні елементи з енергозберігаючими властивостями, для яких значення інтегральних візуальних показників пропускної здатності  $T_{\text{вз}}$  становить 0,69, а інтегральна випромінюючої здатності  $E$  0,048. Розроблено рекомендації по створенню екрануючих покриттів на основі плівкових металодіелектричних наноструктур та структур полімер – метал.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1.1. Поплавко, Ю. М., О. В. Борисов, та Ю. І. Якименко. *Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка*. Київ: НТУУ "КПІ", 2012. 300 с.
- 1.2. Long, Yi-Tao, and Chao Jing. *Localized surface plasmon resonance based nanobiosensors*. London: Springer, 2014. 123 p.
- 1.3. Young, Kim Ki. *Plasmonics – principles and applications*. InTech, 2012. 558 p.
- 1.4. Климов, В. В. *Наноплазмоника*. Москва: Физматлит, 2010. 480 с.
- 1.5. Maier, Stefan Alexander. *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2007. 221 p.
- 1.6. Gaponenko, Sergey. *Introduction to nanophotonics*. Cambridge University Press, 2010. 480 p.
- 1.7. Помогайло, А. Д., А. С. Розенберг, и И. Е. Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Москва: Химия, 2000. 672 с.
- 1.8. Glomm, Wilhelm. "Functionalized gold nanoparticles for applications in bionanotechnology." *Journal of Dispersion Science and Technology* 26.3 (2005): 389-414.
- 1.9. Li, Ming, Scott K. Cushing, and Nianqiang Wu. "Plasmon-enhanced optical sensors: a review." *Analyst* 140.2 (2015): 386-406.
- 1.10. Ван де Хюлст, Г. *Рассеяние света малыми частицами*. Пер. с англ. Под ред. Т. В. Водопьяновой. Москва: ИИЛ, 1961. 536 с.
- 1.11.. Born, Max, and Emil Wolf. "Basic properties of the electromagnetic field." *Principles of optics* 44 (1980).
- 1.12. Борен, К. Ф., Д. Р. Хафмен, и В. И. Татарский. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*. Москва: Мир, 1986. 664 с.
- 1.13. Дейрменджан, Д. *Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами*. Москва: Мир, 1971. 165 с.
- 1.14. Розенберг, Г. В. *Оптика тонкослойных покрытий*. Москва: Госиздфизматлит, 1958. 570 с.

- 1.15. Морохов, И. Д., Л. И. Трусков, и В. Н. Лаповок. *Физические явления в ультрадисперсных металлических средах*. Москва: Энергоатомиздат, 1984. 244 с.
- 1.16. Петров, Ю. И. *Физика малых частиц*. Москва: Наука, 1982. 359 с.
- 1.17. Непийко, С. А. *Физические свойства малых металлических частиц*. Київ: Наукова думка, 1985. 248 с.
- 1.18. Петров, Ю. И. *Кластеры и малые частицы*. Москва: Наука, 1986. 368 с.
- 1.19. Kreibig, Uwe, and Michael Vollmer. *Optical properties of metal clusters*. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 532 p.
- 1.20. Лушников, А. А., В. В. Максименко, и А. Я. Симонов. "Электромагнитные свойства малых металлических частиц, сб. Диспергированные металлические пленки." *ИПМ АН УССР, Киев* (1976): 72-78.
- 1.21. Воробьев, Л. Е., и др. *Оптические свойства наноструктур*. Санкт-Петербург: Наука, 2001. 188 с.
- 1.22. Стукова, Е. В., С. В. Барышников, и А. Ю. Милинский. *Физика малых частиц и наноструктурных материалов*. Благовещенск: Изд-во АмГУ, 2010. 152 с.
- 1.23. Новотный, Лукас, и Берг Хехт. *Основы нанооптики*. Пер. с англ. Под ред. В. В. Самарцева. Москва: Физматлит, 2011. 484 с.
- 1.24. Венгер, Є. Ф., А. В. Гончаренко, та М. Л. Дмитрук. *Оптика малих частинок і дисперсних середовищ*. Київ: Наукова думка, 1999. 347 с.
- 1.25. Kaganov, Moisey, and Valentin Peschansky. "Galvano-magnetic phenomena today and forty years ago." *Physics reports* 372.6 (2002): 445-487.
- 1.26. Halas, Naomi, et al. "Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures." *Chemical reviews* 111.6 (2011): 3913-3961.
- 1.27. Дмитрук, М. Л., та С. З. Малинич. "Поверхневі плазмонні резонанси та їх прояв у оптичних властивостях наноструктур благородних металів." *Укр. фіз. журн. Огляди* 9.1 (2014): 3-37.

- 1.28. Langer, Judith, Sergey Novikov, and Luis Liz-Marzan. "Sensing using plasmonic nanostructures and nanoparticles." *Nanotechnology* 26.32 (2015): 1-29.
- 1.29. Ашкфорт, Н., и Н. Мермин. *Физика твердого тела*. Москва: Мир, 1979. 399 с.
- 1.30. Соколов, А. В. *Оптические свойства металлов*. Москва: Физматлит, 1961. 462 с.
- 1.31. Мотулевич, Г. П. "Оптические свойства непреходных металлов." *Труды ФИАН* 55 (1971): 3-147.
- 1.32. Etchegoin, P. G., E. C. Le Ru, and M. Meyer. "An analytic model for the optical properties of gold." *The Journal of chemical physics* 125.16 (2006): 164705.
- 1.33. Головашкин, А. И. "Исследование оптических и электрических свойств некоторых металлов четвертой группы" *Труды ФИАН* 39 (1967): 91-150.
- 1.34. Yang, Jeong Su, et al. "Drude model for the optical properties of a nano-scale thin metal film revisited." *Journal of the Korean Physical Society* 55.6 (2009): 2552-2555.
- 1.35. Jahanshahi, Peyman, Mostafa Ghomeishi, and Faisal Rafiq Mahamd Adikan. "Study on dielectric function models for surface plasmon resonance structure." *The Scientific World Journal* 2014 (2014). P. 6.
- 1.36. Слэтер, Дж. *Диэлектрики, полупроводники, металлы*. Москва: Мир, 1969. 647 с.
- 1.37. Парфенов, В. В., и др. *Определение размеров металлических наночастиц из спектров плазмонного резонанса*. Казань: ПФУ, 2012. 21 с.
- 1.38. Marton, J. P., and B. D. Jordan. "Plasma and conduction resonance dispersion for bulk and aggregated metals." *Journal of Applied Physics* 49.7 (1978): 4225-4228.
- 1.39. Каленский, А. В., и др. "Особенности плазмонного резонанса в наночастицах различных металлов." *Оптика и спектроскопия* 118.6 (2015): 1012-1021.



- 1.40. Takigawa, Tadahiro, Ken-ichiro Komaki, and Fuminori Fujimoto. "Surface Plasma Oscillations in Copper Films." *Zeitschrift für Naturforschung A* 28.5 (1973): 662-667.
- 1.41. Schwartz, Maurice, and Charles Quinn. "Studies of clusters using self-consistent field molecular orbital theory and a combination of all-electron real atoms and valence-electron model atoms." *Surface Science* 106.1-3 (1981): 258-264.
- 1.42. Li, X. D., et al. "Evolution of the localized surface plasmon resonance and electron confinement effect with the film thickness in ultrathin Au films." *Journal of Nanoparticle Research* 17.2 (2015): 67.
- 1.43. Григорчук, Н. И., и П. М. Томчук. "Электропроводность металлических наночастиц сплюснутой или вытянутой формы." *Физика низких температур* 33.4 (2007): 461-472.
- 1.44. Хлебцов, Н. Г. "Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом." *Квантовая электроника* 38.6 (2008): 504-529.
- 1.45. Карпов, С. В., и В. В. Слабко. *Оптические и фотофизические свойства фрактально структурированных золей металлов*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. 265 с.
- 1.46. Colas des Francs, G., et al. "Mie plasmons: modes volumes, quality factors, and coupling strengths (purcell factor) to a dipolar emitter." *International Journal of Optics* 2012 (2012): 8.
- 1.47. Kelf, T. A. "Localized and delocalized plasmons in metallic nanovoids." *Physical Review B* 74 (2006): 245415.
- 1.48. Francisco, J., et. al. "The role of propagating and localized surface plasmons for sers enhancement in periodic nanostructures." *Plasmonics* 7 (2012): 143-150.
- 1.49. Mie, Gustav. "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen." *Annalen der physik* 330.3 (1908): 377-445.
- 1.50. Вартамян, Т. А. *Основы физики металлических наноструктур*. Санкт-Петербург: НИУ ИТМО, 2013. 133 с

- 1.51. Jain, P. K., and M. A. El-Sayed "Plasmonic coupling in noble metal nanostructures." *Chemical Physics Letters* 487.4-6 (2010): 153-164.
- 1.52. Batson, P. E. " Surface plasmon coupling in clusters of small spheres." *Physical Review Letters* 49.13 (1982): 936-940.
- 1.53. Завитаев, Э. В. "Электрическое поглощение биметаллической цилиндрической частицы." *Физика твердого тела* 48.1 (2006): 4-11.
- 1.54. Tomchuk, Petro, and Nicolas Grigorchuk. "Shape and size effects on the energy absorption by small metallic particles." *Physical Review B* 73.15 (2006): 155423.
- 1.55. Juve, Vincent, et. al. "Size-dependent surface plasmon resonance broadening in nonspherical nanoparticles: single gold nanorods." *Nano letters* 13.5. (2013): 2234-2240.
- 1.56. Noguez, Cecilia. "Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment." *The Journal of Physical Chemistry C* 111.10 (2007): 3806-3819.
- 1.57. Dmitruk, N. L., et. al. "Classical and topological dimensional effects in optical properties gold thin films." *Physics and Chemistry of Solid State* 7.1 (2006): 39-44.
- 1.58. Kreibig, U., and C. V. Fragstein. "The limitation of electron mean free path in small silver particles." *Zeitschrift für Physik* 224.4 (1969): 307-323.
- 1.59. Kreibig, U. "Electronic properties of fine silver particles: optical constants and its temperature dependence." *Journal of Physics F: Metal Physics* 4.7 (1974): 999-1014.
- 1.60. Genzel, L., T. P. Martin, and U. Kreibig. "Dielectric function and plasma resonances of small metal particles." *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 21.4 (1975): 339-346.
- 1.61. Coronado, Eduardo, and George Schatz. "Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach." *The Journal of chemical physics* 119.7 (2003): 3926-3934.

- 1.62. Kawabata, A., and R. Kubo "Electronic properties of fine metallic particles. II. Plasma resonance absorption." *Journal of the Physical Society of Japan* 21.9 (1966): 1765-1772.
- 1.63. Sander, L. "Quantum theory of perpendicular electrical conductivity in a thin metallic films." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 29.2 (1968): 291-294.
- 1.64. Cini, M., and P. Ascarelli. "Quantum size effects in metal particles and thin films by an extended RPA." *Journal of Physics F: Metal Physics* 4.11 (1974): 1998-2008.
- 1.65. Rice, M. J., W. R. Schneider, and S. Strässler. "Electronic polarizabilities of very small metallic particles and thin films." *Physical Review B* 8.2 (1973): 474-482.
- 1.66. Lushnikov, A. A., and A. J. Simonov. "Surface plasmons in small particles." *Zeitschrift für Physik* 270.1 (1974): 17-24.
- 1.67. Горьков, Л. П., и Г. М. Элиамберг. "Мелкие металлические частицы в электромагнитном поле." *Журнал экспериментальной и теоретической физики* 48.5 (1965): 1408-1418.
- 1.68. Wood, D. M., and N. W. Ashcroft. "Quantum size effects in the optical properties of small metallic particles." *Physical Review B* 25.10 (1982): 6255-6273.
- 1.69. Korotun, A., et. al. " Quantum-size effects in optical absorption of thin metallic films." *Visnyk Lviv Univ. Ser.Physic* 42 (2008): 47-57.
- 1.70. Scaffardi, Lucia , and Jorge Tocho. "Size dependence of refractive index of gold nanoparticles." *Nanotechnology* 17.5 (2006): 1309.
- 1.71. Euler, I. "Ultraoptische eigen schaften ron metallen und mittlere freie weglänge der Leitung-Elektronen." *Zeitschrift für Physik* 137.3 (1954): 318-332. 63.
- 1.72. Doyle, W. T., and A. Agarwal. "Optical extinction of metal spheres." *JOSA* 55.3 (1965): 305-309.

- 1.73. Бондарь, Е. А., и М. К. Родионов. "Диэлектрическая проницаемость и фурье компоненты псевдопотенциала малых частиц серебра." *Оптика и спектроскопия* 59.2 (1985): 463-467.
- 1.74. Ruppin, R., and H. Yatom. "Size and shape effects on the broadening of the plasma resonance absorption in metals." *Physica Status Solidi (B)* 74 (1976): 647-654.
- 1.75. Bondar, E. A., Y. A. Kulyupin, and N. N. Popovich. "The inverse problem of the phenomenological theory of the optical properties of thin films." *Thin Solid Films* 55.2 (1978): 201-209.
- 1.76. Grangvist, C. G., et. al. "Far-infrared absorption in ultrafine Al particles." *Physical Review Letters* 37.10 (1976): 625-629.
- 1.77. Monreal, Carmina, Tomasz Antosiewicz, and Peter Apell. "Competition between surface screening and size quantization for surface plasmons in nanoparticles." *New Journal of Physics* 15.8 (2013): 083044.
- 1.78. Пайнс, Л. *Элементарные возбуждения в твердых телах*. Москва: Мир, 1965. 382 с.
- 1.79. Бондарь, Е. А. "О возможности определения температуры Дебая по удельному поглощению ультрадисперсных металлических частиц." *Оптика и спектроскопия* 65.1 (1988): 106-112.
- 1.80. Милославский, В. К., И. Н. Шкляревский, и Р. Г. Яровая. "О влиянии междузонных переходов на низкочастотный плазменный резонанс в малых металлических сферах." *Оптика и спектроскопия* 76.2 (1979): 303-309.
- 1.81. Powell, C. J. "Analysis of optical- and inelastic-electron-scattering data. Parametric calculations." *JOSA* 59.6 (1969): 738-743.
- 1.82. Киця, А. Р., та ін. "Спектри екстинкції водних золів наночастинок срібла як характеристика їх розміру та полідисперсності." *Журнал нано- та електронної фізики* 5.4(2) (2013): 04064-(1-4).
- 1.83. Marquardt, P., G. Nimtz, and B. Mühlischlegel. "On the quasi-static conductivity of sub-micrometer crystals." *Solid state communications* 65.6 (1988): 539-542.

- 1.84. Usman, Muhammad Sani, et al. "Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of copper nanoparticles." *International journal of nanomedicine* 8 (2013): 4467-4479.
- 1.85. Evanoff, David, and George Chumanov. "Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays." *ChemPhysChem* 6.7 (2005): 1221-1231.
- 1.86. Henglein, Arnim, and Michael Giersig. "Optical and chemical observations on gold-mercury nanoparticles in aqueous solution." *The Journal of Physical Chemistry B* 104.21 (2000): 5056-5060.
- 1.87. Mogensen, Klaus, and Katrin Kneipp. "Size-dependent shifts of plasmon resonance in silver nanoparticle films using controlled dissolution: monitoring the onset of surface screening effects." *The Journal of Physical Chemistry C* 118.48 (2014): 28075-28083.
- 1.88. Tanner, D. B., Y. H. Kim, and C. L. Carr. "Infrared absorption by granular metals." *MRS Online Proceedings Library Archive* 195 (1990): 3-14.
- 1.89. Grochowska, K. et. al. " Engineering Au Nanoparticle Arrays on SiO<sub>2</sub> Glass by Pulsed UV Laser Irradiation." *Plasmonics* 8(2013): 105–113.
- 1.90. Genzel, L., T. P. Martin, and U. Kreibig. "Dielectric function and plasma resonances of small metal particles." *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 21.4 (1975): 339-346.
- 1.91. Smithard, M. A. "Size effect on the optical and paramagnetic absorption of silver particles in a glass matrix." *Solid State Communications* 13.2 (1973): 153-156.
- 1.92. Бондарь, Е. А. "О природе квазиполупроводникового характера проводимости малых металлических частиц." *Оптика и спектроскопия* 80.1 (1996): 89-95.
- 1.93. Бондарь, Е. А. "Размерные зависимости оптических характеристик малых частиц серебра в высокочастотной области спектра. " *Оптика и спектроскопия* 77.3 (1994): 414-420.

- 1.94. Мачулянский, А. В. "Размерные зависимости динамической поляризуемости ультрадисперсных частиц никеля и хрома." *Электроника и Связь* 10 (2001): 78-80.
- 1.95. Белоконь, А. Т., Е. А. Бондарь, и Н. М. Попович *Исследование оптических свойств островковых пленок золота эллипсометрическим методом, Спектроскопия молекул и кристаллов. Материалы V Республиканской школы-семинара. Київ: Наукова думка, 1983. С. 279-283.*
- 1.96. Marton, J. P., and M. Schlesinger. "Optical constants of thin discontinuous nickel films." *Journal of Applied Physics* 40.11 (1969): 4529-4533.
- 1.97. Marquardt, P. "Quantum-size affected conductivity of mesoscopic metal particles." *Physics Letters A* 123.7 (1987): 365-368.
- 1.98. Nimtz, G., P. Marquardt, and H. Gleiter. "Size-induced metal-insulator transition in metals and semiconductors." *Journal of Crystal Growth* 86.1-4 (1988): 66-71.
- 1.99. Kim, Young Hoon, and D. B. Tanner. "Far-infrared absorption by small particles." *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 157.1 (1989): 388-394.
- 1.100. Bondar, E. A. "The anomalous optical absorption of discontinuous silver films and the polarizability of small particles." *Thin Solid Films* 81.2 (1981): 121-130.
- 1.101. Бондарь, Е. А., и А. В. Мачулянский. "Спектрофотометрический метод определения динамической поляризуемости ультрадисперсных металлических частиц. Алгоритм вычислений." *Оптика и спектроскопия* 70.1 (1991): 161-163.
- 1.102. Мачулянский, А. В., М. К. Родионов, и А. В. Борисов. "Оценка функции распределения по размерам ультрадисперсных частиц конденсатов никеля и хрома." *Электроника и Связь* 15 (2002): 133-136.
- 1.103. Бондарь, Е. А., Ю. А. Кулюпин, и Н. М. Попович "К оптическим свойствам островковых металлических пленок. Модель изотропной

однородной плоскопараллельной пластинки." *Оптика и спектроскопия* 49.4 (1980): 791-796.

1.104. Трусов, Л. И., и В. А. Холмянский. *Островковые металлические пленки*. Москва: Металлургия, 1973. 321 с.

1.105. Machulyansky, A., B. Babych, and V. Machulyansky, *Modelling of electromagnetic parameters of two-dimensional nanostructural system taking into account statistics of distribution of nanoparticles on the sizes*, IX Міжнародна наукова конференція "Функціональна база наноелектроніки", Одеса, 18-23 вересня, 2017.

1.106. Marquardt, P., and G. Nimtz. "Size-governed electromagnetic absorption by metal particles." *Physical Review B* 40.11 (1989): 7996-7998.

1.107. Maxwell, Garnett. "Colours in metal glasses and metal films." *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 3 (1904): 385-420.

1.108. Marquardt, Peter, and Günter Nimtz. "Size-dependent dielectric response of small metal particles." *Physical Review B* 43.17 (1991): 14245-14247.

1.109. Verma SS, Bhatia P, Sinha MM. Optical Effects of Triangular Shaped Gold-Iron Nanoparticles. *Nano Sci Nano Technol.* 2018;12(1):121 © 2018 Trade Science Inc p. 1-7

1.110. Мейксин, З. Г. *Физика тонких пленок: Несплошные керметные пленки*. Т. 8. Москва: Мир, 1978. С. 106-179.

1.111. Sihvola, Ari. *Electromagnetic Mixing Formulas and Applications*. London: Institution of Electrical Engineers, 1999. 284 p

1.112. Виноградов, А. П. *Электродинамика композитных материалов*. Москва: Наука, 2001. 208 с.

1.113. Головань, А. А., В. Ю. Тимошенко, и П. К. Кашкаров. "Оптические свойства нанокомпозитов на основе пористых систем." *Успехи физических наук* 177.6 (2007): 619-638.

1.114. Сушко, М. Я., и С. К. Криськив. "Метод компактных групп в теории диэлектрической проницаемости гетерогенных систем." *Журнал технической физики* 79.3 (2009): 97-101.

- 1.115. Priou, Alain, et al., eds. *Advances in complex electromagnetic materials*. Vol. 28. Springer Science & Business Media, 2012.
- 1.116. Spanier, Jonathan, and Irving Herman. "Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectance of porous SiC films." *Physical Review B* 61.15 (2000): 10437.
- 1.117. Kaiser, T., and G. Schweiger. "Stable algorithm for the computation of Mie coefficients for scattered and transmitted fields of a coated sphere." *Computers in Physics* 7.6 (1993): 682-686.
- 1.118. Hahn, David, and Sergio Aragon. "MIE scattering from anisotropic thick spherical shells." *The Journal of chemical physics* 101.10 (1994): 8409-8417.
- 1.119. Kai, Li, and Patrizio Massoli. "Scattering of electromagnetic-plane waves by radially inhomogeneous spheres: a finely stratified sphere model." *Applied optics* 33.3 (1994): 501-511.
- 1.120. Farafonov, Victor, Nikolai Voshchinnikov, and Vadim Somsikov. "Light scattering by a core–mantle spheroidal particle." *Applied optics* 35.27 (1996): 5412-5426.
- 1.121. Kerker, M., D.-S. Wang, and C. L. Giles. "Electromagnetic scattering by magnetic spheres." *JOSA* 73.6 (1983): 765-767.
- 1.122. Хевенс, О. С. *Физика тонких пленок: Измерение оптических констант тонких пленок*. Т. 2. Москва: Мир, 1967. С. 136-182.
- 1.123. Абелес, Ф. *Физика тонких пленок: Оптические свойства металлических пленок*. Т. 6. Москва: Мир, 1973. С. 171-227.
- 1.124. Bruggeman, D. A. G. "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen." *Annalen der Physik* 416.7 (1935): 636-664.
- 1.125. Zakri, Tarik, Jean-Paul Laurent, and Michel Vauclin. "Theoretical evidence for Lichtenecker's mixture formulae based on the effective medium theory." *Journal of Physics D: Applied Physics* 31.13 (1998): 1589-1594.



- 1.126. Fleger, Y., et al. "Controlling the optical spectra of gold nano-islands by changing the aspect ratio and the inter-island distance: theory and experiment." *The European Physical Journal B* 81.1 (2011): 85-93.
- 1.127. Bergman, David. "Rigorous bounds for the complex dielectric constant of a two-component composite." *Annals of Physics* 138.1 (1982): 78-114.
- 1.128. Milton, Graeme. "Bounds on the complex permittivity of a two-component composite material." *Journal of Applied Physics* 52.8 (1981): 5294-5304.
- 1.129. Milton, Graeme. "Bounds on the complex dielectric constant of a composite material." *Applied Physics Letters* 37.3 (1980): 300-302.
- 1.130. Hunderi, Ola. "Influence of grain boundaries and lattice defects on the optical properties of some metals." *Physical Review B* 7.8 (1973): 3419-3429.
- 1.131. Lushnikov, A. A., V. V. Maksimenko, and A. J. Simonov. "Electromagnetic surface modes in small metallic particles." *Electromagnetic surface modes*. Ed. A. Boardman, J. Wiley. New York: Chichester, 1982. 305-345.
- 1.132. Ma, Hongru, Rongfu Xiao, and Ping Sheng. "Third-order optical nonlinearity enhancement through composite microstructures." *JOSA B* 15.3 (1998): 1022-1029.
- 1.133. Norrman, S., et al. "Optical absorption in discontinuous gold films." *Solid State Communications* 23.4 (1977): 261-265.
- 1.134. Andersson, A., O. Hunderi, and C. G. Granqvist. "Nickel pigmented anodic aluminum oxide for selective absorption of solar energy." *Journal of Applied Physics* 51.1 (1980): 754-764.
- 1.135. Theriault, Jean-Marc, and Germain Boivin. "Maxwell-Garnett theory extended for Cu-PbI<sub>2</sub> cermets." *Applied optics* 23.24 (1984): 4494-4498.
- 1.136. Венгер, Е. Ф., и др. "Эффективная диэлектрическая функция многофазной гетеросистемы." *Оптика и спектр* 84.2 (1998): 274-279.
- 1.137. Jayannavar, A. M., and N. Kumar. "Generalization of Bruggeman's unsymmetrical effective-medium theory to a three-component composite." *Physical Review B* 44.21 (1991): 12014-12015.

- 1.138. Венгер, Е. Ф., и др. "Определение поляризуемости слабоконцентрированных рассеивателей по спектрам поглощения." *Оптика и спектр* 78.5 (1995): 718-721.
- 1.139. Belous, Anatoliy, et al. *Low-frequency dielectric function of close-packed composites*, Current Developments in Optical Design and Engineering VI. Vol. 2863. International Society for Optics and Photonics, 1996.
- 1.140. Моисеев, Сергей Геннадьевич. "Оптические свойства композитной среды Максвелла-Гарнета с серебряными включениями несферической формы." *Известия высших учебных заведений. Физика* 52.2 (2009): 7-12.
- 1.141. Чебыкин, А. В., А. А. Орлов, и П. А. Белов. "Пределы применимости модели эффективной среды для описания слоистых металлодиэлектрических наноструктурированных метаматериалов." *Оптика и спектроскопия* 109.6 (2010): 1005-1017.
- 1.142. Прокопець, В. М. "Застосування наближення Максвелла-Гарнета для ефективної діалектичної функції до моделювання оптичних властивостей нанокompозиту Au/PTFE." *Наукові записки НаУКМА. Фізико-математичні науки* 139 (2013): 34-37.
- 1.143. Пришивалко, А. П., и А. Ф. Симюк. "Исследования спектральных характеристик слоев ультрадисперсных частиц серебра с учетом размерной зависимости оптических постоянных и многократного рассеяния света." *Оптика и спектроскопия* 79.1 (1995): 139-145.
- 1.144. Marton, J. P., and B. D. Jordan. "Optical properties of aggregated metal systems: Interband transitions." *Physical Review B* 15.4 (1977): 1719-1727.
- 1.145. Granqvist, C. G., and O. Hunderi. "Retardation effects on the optical properties of ultrafine particles." *Physical Review B* 16.4 (1977): 1353-1357.
- 1.146. Макаровский, Н. А., и И. Н. Шкляревский. "Расчет действительной части диэлектрической постоянной, обусловленной квантовым поглощением, изолированных гранулах золота с помощью плазменного резонанса." *Оптика и спектроскопия* 81.2 (1996): 248-250.

- 1.147. Мороз, О. В., В. Н. Кузьмин, и А. П. Пришивалко. "Аномальное поглощение света ансамблем малых металлических частиц в области дальнего инфракрасного диапазона." *Оптика и спектроскопия* 74.6 (1993): 1159-1163.
- 1.148. Yamaguchi, Shigeo. "Theory of the optical properties of very thin inhomogeneous films." *Journal of the physical society of Japan* 17.1 (1962): 184-193.
- 1.149. Yamaguchi, Tomuo, Hidetoshi Takahashi, and Akiyoshi Sudoh. "Optical behavior of a metal island film." *JOSA* 68.8 (1978): 1039-1044.
- 1.150. Bedeaux, D., and J. Vlieger. "A statistical theory of the dielectric properties of thin island films: I. The surface material coefficients." *Physica* 73.2 (1974): 287-311.
- 1.151. Розенберг, Г. В. "Теория оптических свойств сверхтонких покрытий." *Труды Моск. вечерн. машиностр. ин-та* 2 (1955): 290-311.
- 1.152. Ландау, Л. Д., и Е. М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред. Изд. 4-е.* Москва: Физматлит, 2003.
- 1.153. Шкляревский, И. Н., Н. А. Макаровский, и Л. И. Летяго. "Плазменный резонанс в сложных Au-Ag и Ag-Au гранулярных пленках." *Оптика и спектроскопия* 78.2 (1995): 271-27
- 1.154. Золотарев, В. М., Н. В. Никоноров, и А. И. Игнатьев. *Современные методы исследования оптических материалов. Часть I.* Санкт-Петербург: НИУ ИТМО, 2013. 266 с.
- 1.155. Хлебцов, Н. Г. "Приближенный метод вычисления рассеяния и поглощения света фрактальными кластерами." *Оптика и спектроскопия* 88.4 (2000): 594-601.
- 1.156. Бондарь, Е. А., Ю. А. Кулюпин, и Н. Н. Попович. "Обратная задача феноменологической теории оптических свойств тонких пленок." *Украинский физический журнал* 23.13 (1978): 493-496.
- 1.157. Болтс, Гейнрих, и др. *Обратные задачи в оптике.* Москва: Машиностроение, 1984. 200 с.

- 1.158. Тихонов, А. Н., и В. Я. Арсенин. *Методы решения некорректных задач*. Москва: Наука, 1974. 224 с.
- 1.159. Янковский, Г. М., и др. "Особенности решения обратной задачи оптического смешения методом регуляризации тихонова для анализа состава полидисперсных взвесей наночастиц" *Вестник Московского университета серия 2. ХИМИЯ* 54.5 (2013): 278-286.
- 1.160. Tanner, D. B., Y. H. Kim, and G. L. Carr. "Physical phenomena in granular material." *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 195 (1990): 3-14.
- 1.161. Hamberg, Ivar, and Claes G. Granqvist. "Evaporated Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows." *Journal of Applied Physics* 60.11 (1986): 123-160.
- 1.162. Мэтьюз, Джон Г., и Куртис Д. Финк. *Численные методы. Использование MATLAB*. Москва: Издательский дом "Вильямс", 2001. 702 с.
- 1.163. Kreibig, U. "Kramers Kronig analysis of the optical properties of small silver particles." *Zeitschrift fuer Physik* 234.4 (1970): 307-318.
- 1.164. Yamaguchi, T., H. Tamura, and E. Anno. "Optical absorption of small Ag clusters deposited on a cold substrate by attenuated total reflection spectroscopy." *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 157.1 (1989): 339-343.
- 1.165. Мачулянский, А. В. "Электромагнитные характеристики нанокомпозитов на основе наноразмерных металлических включений." *Технічна електродинаміка* 2 (2012): 193-197.
- 1.166. Родионов, М. К., Е. А. Бондарь, и А. В. Мачулянский. "Размерная зависимость диэлектрической проницаемости частиц хрома." *Диэлектрики и полупроводники* 38 (1990): 22-27.
- 1.167. Day, A. R., and M. F. Thorpe. "The spectral function of random resistor networks." *Journal of Physics: Condensed Matter* 8.24 (1996): 4389-4409.
- 1.168. Day, A. R., and M. F. Thorpe. "The spectral function of composites: the inverse problem." *Journal of Physics: Condensed Matter* 11.12 (1999): 2551-2568.
- 1.169. Мачулянский, А. В., и др. "Основы применения наноструктурных материалов для обеспечения электромагнитной совместимости электронных

устройств." *Електроніка та зв'язок. Тематичний випуск "Електроніка та нанотехнології"* 3 (2010): 9-15.

1.170. Мачулянский, А. В. "Электромагнитные характеристики нанокompозитов на основе наноразмерных металлических включений." *Технічна електродинаміка* 2 (2012): 193-197.

1.171. Мачуляньський, О. В., Д. Д. Татарчук, и Д. А. Шмигін. "Селективні пристрої НВЧ на основі неоднорідних структур." *Технічна електродинаміка* 3 (2010): 159-160.

1.172. Мачулянский, А. В., и др. "Экранирование электромагнитного поля покрытиями на основе ультрадисперсных структур." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Силовая електроніка та енергоефективність"* 5 (2009): 23-25.

1.173. Мачулянский, А. В., Д. Д. Татарчук, и В. А. Мачулянский. "Анализ СВЧ-свойств нанодисперсных композитных систем." *Технічна електродинаміка* 1 (2010): 303-304.

1.174. Tomlin, S. G. "Optical reflection and transmission formulae for thin films." *Journal of Physics D: Applied Physics* 1.12 (1968): 1667-1671.

1.175. Tomlin, S. G. "More formulae relating to optical reflection and transmission by thin films." *Journal of Physics D: Applied Physics* 5.4 (1972): 847-851.

1.176. Denton, R. E., R. D. Campbell, and S. G. Tomlin. "The determination of the optical constants of thin films from measurements of reflectance and transmittance at normal incidence." *Journal of Physics D: Applied Physics* 5.4 (1972): 852-863.

1.177. Khlebtsov, N. G., et al. "Optical properties of colloidal-gold bioconjugates." *Applied Nonlinear Dynamics* 10.3 (2002): 172-187.

1.178. Крушенко, Г. Г., и С. Н. Решетникова. "Проблемы определения размеров наночастиц." *Технологические процессы и материалы. Вестник СибГАУ* 2 (2011): 167-170.

1.179. Khlebtsov, Boris, and Nikolai Khlebtsov. "Biosensing potential of silica/gold nanoshells: Sensitivity of plasmon resonance to the local dielectric

environment." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 106.1-3 (2007): 154-169.

1.180. Mishchenko, M. I., L. D. Travis, and A. A. Lacis. *Scattering, absorption, and emission of light by small particles*. Cambridge: University Press, 2002.

1.181. Богатырев, В. А., и др. "Определение среднего размера и оценка полидисперсности наночастиц золота по спектрам поглощения и рассеяния света." *Оптика и спектроскопия* 96.1 (2004): 139-147.

1.182. Mulholland, George W., et al. "Measurement of 100 nm and 60 nm particle standards by differential mobility analysis." *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* 111.4 (2006): 257-312.

1.183. Хлебцов, Б. Н., и др. "Спектры резонансного светорассеяния золотых нанооболочек: эффекты полидисперсности и ограничения длины свободного пробега электронов." *Оптика и спектроскопия* 102.2 (2007): 269-277.

1.184. Хлебцов, Н. Г., Л. А. Трачук, и А. Г. Мельников. "Влияние размера, формы и структуры металлических наночастиц на зависимость их оптических свойств от показателя преломления дисперсионной среды." *Оптика и спектроскопия* 98.1 (2005): 83-90.

1.185. Левитин, Е. Я., и др. "Определение размеров и показателя преломления наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ." *Неорганические материалы* 50.8 (2014): 881-884.

1.186. Ershov, Alexander E., et al. "Effects of size polydispersity on the extinction spectra of colloidal nanoparticle aggregates." *Physical Review B* 85.4 (2012): 045421.

1.187. Заказное, Н. П. *Прикладная оптика*. Москва: Машиностроение, 1988. 312 с.

1.188. Harris, Louis, and Arthur L. Loeb. "Evaluation and analysis of optical and electrical constants of thin films as functions of reflectance and transmission data by electronic digital computation." *JOSA* 45.3 (1955): 179-188.

1.189. Wolter, Hans. "Zur optik dünner metallfilme." *Zeitschrift für Physik* 105.5-6 (1937): 269-308.

- 1.190. Усанов, Д. А., и др. "Измерения толщины нанометровых слоев металла и электропроводности полупроводника в структурах металл-полупроводник по спектрам отражения и прохождения электромагнитного излучения." *Журнал технической физики* 76.5 (2006): 112-117.
- 1.191. Ершов, А. В., и А. И. Машин. *Многослойные оптические покрытия. Проектирование, материалы, особенности технологии получения методом электроннолучевого испарения*. Нижний Новгород: ННГУ, 2006. 99 с.
- 1.192. Яковлев, П. П., и Б. Б. Мешков. *Проектирование интерференционных покрытий*. Москва: Машиностроение, 1987. 185 с.
- 1.193. Телен, А. *Физика тонких пленок: Конструирование многослойных интерференционных светофильтров*. Т. 5. Москва: Мир, 1972. С. 46-83.
- 1.194. Беляева, А. И., и В. А. Сиренко. *Криогенные многослойные покрытия*. Київ: Наукова думка, 1991. 280 с.
- 1.195. Борн М., и Э. Вольф. *Основы оптики*. Москва: Наука, 1973. 719 с.
- 1.196. Крылова, Т. Н. *Интерференционные покрытия*. Ленинград: Машиностроение, 1973. 224 с.
- 1.197. Москалев, В. А. *Теоретические основы оптико-физических исследований*. Ленинград: Машиностроение, 1987. 318 с.
- 1.198. Ржанов, А. В., и др. *Основы эллисометрии*. Новосибирск: Наука, 1979. 422 с.
- 1.199. Сотский, А. Б. *Теория оптических волноводных элементов*. Могилев: МГУ им. А. А. Кулешова, 2011. 450 с.
- 1.200. Choi, Young-Kyoung, et al. "Improved transmittance in one-dimensional metallic photonic crystals." *Physica B: Condensed Matter* 338.1-4 (2003): 132-135.
- 1.201. Choi, Young-Kyoung, et al. "Antireflection film in one-dimensional metallo-dielectric photonic crystals." *Optics communications* 230.4-6 (2004): 239-243.

- 1.202. Scalora, Michael, et al. "Negative refraction and sub-wavelength focusing in the visible range using transparent metallo-dielectric stacks." *Optics Express* 15.2 (2007): 508-523.
- 1.203. Baghdasaryan, H. V., and T. M. Knyazyan. "Problem of plane EM wave self-action in multilayer structure: an exact solution." *Optical and Quantum Electronics* 31.9-10 (1999): 1059-1072.
- 1.204. Baghdasaryan, H. V., and T. M. Knyazyan. "Method of single expression: an exact solution for wavelength scale 1D photonic structure computer modeling." *Applications of Photonic Technology* 5260.6 (2003): 141-148.
- 1.205. Sibilia, C., et al. "Electromagnetic properties of periodic and quasi-periodic one-dimensional, metallo-dielectric photonic band gap structures." *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 1.4 (1999): 490-494.
- 1.206. Baglio, Salvatore, et al. "Development of novel optoelectromechanical systems based on "transparent metals" PBG structures." *IEEE sensors journal* 1.4 (2001): 288-295.
- 1.207. Lee, C. Y., et al. "Matrix formalism of electromagnetic wave propagation through multiple layers in the near-field region: Application to the flat panel display." *Physical Review E* 67.4 (2003): 046605.
- 1.208. Li, Jensen, et al. "Photonic band gap from a stack of positive and negative index materials." *Physical review letters* 90.8 (2003): 083901.
- 1.209. Ащеулов, А. А., Б. Н. Грицюк, и В. Н. Стребежев. "Инфракрасные отрезающие фильтры на основе монокристаллов CdSb, ZnSb для оптофотоэлектронных устройств." *Технология и конструирование в электронной аппаратуре* 1 (2009): 34-39.
- 1.210. Багдасарян, О. В., Т. М. Князян, и Г. Г. Эйрамджян. "Электродинамическая модель металл-диэлектрической многослойной структуры, прозрачной в видимом диапазоне волн." *Изв. НАН РА и ГИУА* 61.1 (2008): 101-108.
- 1.211. Dobrowolski, J. A. "Completely automatic synthesis of optical thin film systems." *Applied Optics* 4.8 (1965): 937-946.



- 1.212. Baghdasaryan, H. V., and T. M. Knyazyan. *Extension of the Method of Single Expression for Analysis of Materials with Complex Permittivity and Permeability*, 2006 International Conference on Transparent Optical Networks, Nottingham, IEEE, 2006.
- 1.213. Litvinenko, L. N., S. A. Pogarsky, and S. I. Prosvirnin. "Wave diffraction by semi-infinite periodical structures." *International journal of infrared and millimeter waves* 17.5 (1996): 897-903.
- 1.214. Литвиненко, Д. Л., Л. Н. Литвиненко, и С. Л. Просвирнин. "Метод анализа дифракции волн на многослойных периодических структурах." *Радиофизика и радиоастрономия* 2.4 (1997): 485-491.
- 1.215. Abélès, Florin. "Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés-Application aux couches minces." *Annales de physique* 12.5. (1950): 596-640.
- 1.216. Babych, B., et al. *Investigation of the structure and optical properties of thin copper films*, Proceedings of the IEEE 38th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 24-26 April 2018.
- 1.217. Золотарев, В. М., В. Н. Морозов, и Е. В. Смирнова. *Оптические постоянные природных и технических сред*. Ленинград: Химия, 1984. 215 с.
- 1.218. Lopez, R., et al. "Pulsed laser deposition of conductive metallo-dielectric optical filters." *Applied Physics A* 74.2 (2002): 307-310.
- 1.219. Smith, G. B., et al. "Noble-metal-based transparent infrared reflectors: Experiments and theoretical analyses for very thin gold films." *Journal of Applied Physics* 59.2 (1986): 571-581.
- 1.220. Мачуляньський, О. В., та ін. *Частотні характеристики комплексної діелектричної проникності метал-діелектричних композитів на основі немагнітних металів*, XIII Міжнародна наукова конференція "Функциональная база нанoeлектроники", Одеса, 14-18 вересня, 2015.
- 1.221. Степанов, А. Л. "Оптическое пропускание диэлектрических слоев, содержащих неоднородно распределенные по толщине образца металлические наночастицы." *Оптика и спектроскопия* 91.5 (2001): 868-873.

- 1.223. Каблов, Е. Н. "Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года" *Авиационные материалы и технологии* 8 (2012): 7-17.
- 1.224. Теличкина О. В., А. В. Мачулянский, и В. А. Мачулянский. *Анализ эффективности применения наноструктурных систем для защиты информации от утечки по техническим каналам*, Материалы 12-й Международной научно-технической конференции SAIT 2010, Киев, 25-29 мая 2010 г.
- 1.225. Молчанов, В. И., и др. "Полупроводниковые структуры СВЧ с электронным управлением." *Техника и приборы СВЧ* 1 (2011): 29-30.
- 1.226. Пилинский, В. В., и др. "Моделирование структур для информационных и телекоммуникационных систем." *Електроніка та зв'язок* 5 (2011): 82-85.
- 1.227. Якименко, Ю. И., и др. *Защитные материалы СВЧ-диапазона на основе нанодисперсных структур металл-диэлектрик*, Материалы 6-й Международной научно-технической конференции "Современные информационно-коммуникационные технологии", Ливадия, 4-8 октября 2010 г.
- 1.228. Yakimenko, Y., et al. *Nanocomposite materials on the base of polymer-carbon*, Proceedings of the 34th International Spring Seminar on Electronics Technology, Tatras, 11-15 May 2011.
- 1.229. Wieckowski, T., et al. *Application of nanostructured materials ensuring the electromagnetic compatibility of power electronic*, Proceedings of the International Symposium EMC Europe 2010, Wroclaw, 13-17 September 2010.
- 1.230. Мачуляньський, О. В., та ін. "Моделювання термометричної характеристики діодних сенсорів в умовах радіаційного опромінення." *Електроніка та зв'язок* 4 (2006): 5-8.
- 1.231. Теличкина, О. В., и др. "Диэлектрические характеристики композиционных материалов на основе углерода." *Електроніка та зв'язок. Тематичний випуск "Електроніка та нанотехнології"* 2 (2011): 39-41.

- 1.232. Татарчук, Д. Д., и др. "Влияние структуры и состава полимеруглеродных нанокомпозитов на их электромагнитные свойства." *Технічна електродинаміка* 1 (2011): 332-335
- 1.233. Бондарь, Б. М., и др. *Характеристики радиопоглощающих композитных покрытий на основе нанодисперсных частиц*, Материалы 22-й Международной Крымской конференции "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии", Севастополь, 12-14 сентября 2012 г.
- 1.234. Кондратьев Д. Н., Журавский В. Г. "Использование наноструктурных материалов для повышения надежности РЭА" *Наноиндустрия* 4 (2008): 38-43.
- 1.235. Мачулянский, А. В., и др. "Перспективы применения наноструктурных материалов для электромагнитного экранирования." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Силова електроніка та енергоефективність"* 3 (2008): 39-42.
- 1.236. Борисова, А. В., и др. *Наноструктурные композитные металл-диэлектрические материалы для СВЧ-приборов*, Материалы 7-й Международной научно-технической конференции "Современные информационно-коммуникационные технологии", Ливадия, 4-8 октября 2011 г.
- 1.237. Якименко, Ю. И., и др. *Нанокомпозитные материалы полимер-углерод*, Материалы 21-й Международной Крымской конференции "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии", Севастополь, 12-16 сентября 2011 г.
- 1.238. Ихсанов, Р. Ш., И. Е. Проценко, и А. В. Усков. "Повышение эффективности органических солнечных элементов с помощью плазмонных наночастиц." *Письма в Журнал технической физики* 39.10 (2013): 1-8.
- 1.239. Вербицкий, В. Г., и др. "Разработка металлodieлектрических структур с энергосберегающими свойствами на основе алюминия." *Восточно-Европейский журнал передовых технологий* 6.9(72) (2014): 43-47

- 1.240. Гадамский, О. Н., и А. С. Шалин. "Эффект оптического просветления нанокристаллического монослоя и границы раздела двух сред." *Журнал экспериментальной и теоретической физики* 132.4 (2007): 870-894.
- 1.241. Агнихотри, О., и Б. Гупта. *Селективные поверхности солнечных установок*. Москва: Мир, 1984. 277 с.
- 1.242. Window, B., I. Ritchie, and K. Cathro. "Selective electroplated chromium blacks." *Applied optics* 17.16 (1978): 2637-2644.
- 1.243. Майоров В.А. "Оконные стекла — состояние и перспективы" *Оптика и спектроскопия* 124.4 (2018): 559-573.
- 1.244. Machulyansky, A., B. Babych, and V. Machulyansky. *Cutting filters based on composite nanoscale structure*, Proceedings of the 12th International Conference "Electronics and applied physics", Kyiv, 19-21 October 2016.
- 1.245. Серафин, Б., ред. *Преобразование солнечной энергии. Вопросы физики твердого тела*. Пер. с англ. М. М. Колтуна, В. М. Евдокимова. Москва: Энергоатомиздат, 1982. 319 с.
- 1.246. Тананаева, И. В., ред. *Физикохимия ультрадисперсных систем*. Москва: Наука, 1987. 255 с.
- 1.247. Елисеев, А. А., и А. В. Лукашин. *Функциональные наноматериалы*. Под ред. Ю. Д. Третьякова. Москва: Физматлит, 2010. 264 с.
- 1.248. Фридберг, М. Д., А. В. Маренчев, и А. И. Князева. "Сравнение способов формирования микрорельефа подслоя селективного покрытия." *Гелиотехника* 4 (1984): 34-36.
- 1.249. Lampert, C. M. "Heat mirror coatings for energy conserving windows." *Solar Energy Materials* 6.1 (1981): 1-41.
- 1.250. Савицкий, Е. М., ред. *Благородные металлы. Справочник*. Москва: Металлургия, 1984. 592 с.
- 1.251. Савостьянова, М. В., и И. С. Радченко. "Современное состояние вопроса об оптических свойствах серебра в мелкодисперсном распределении." *Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии* 25.4 (1980): 303-313.

- 1.252. Bogaerts, W. F., and C. M. Lampert. "Materials for photothermal solar energy conversion." *Journal of Materials Science* 18.10 (1983): 2847-2875.
- 1.253. Tokarsky, R. W., and J. P. Marton. "Potential optical uses of aggregated metal films." *Journal of Vacuum Science and Technology* 12.2 (1975): 643-646.
- 1.254. Мачулянский, А. В., и др. *Термодиэлектрические свойства медьсодержащих нанокмползитов*, Материалы 4-й Международной научной конференции "Функциональная база наноэлектроники", Кацевели, 30 сентября - 3 октября 2011 г.
- 1.255. Granqvist, C. G. "Radiative heating and cooling with spectrally selective surfaces." *Applied optics* 20.15 (1981): 2606-2615.
- 1.256. Oyama, Takuju, and Mamoru Mizuhashi. "Optical arpticle having improved heat resistance." // Patent 4.640.867. 3 Feb.1987. Print.
- 1.257. Афанасьев, К. Н., и др. *Энергетически эффективные прозрачные тепловые фильтры для оконных стекол*. Москва: 2001. 69 с.
- 1.258. Свиридов, В. В., М. И. Ивановская, и Л. И. Степанова. "Сохранность фотографических изображений." *Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии* 28.6 (1983): 408-411.
- 1.259. Miller, D. A. B., and H. M. Ozaktas. "Limit to the bit-rate capacity of electrical interconnects from the aspect ratio of the system architecture." *Journal of Parallel and Distributed Computing* 41.1 (1997): 42-52.
- 1.260. Эдельман, И. С., и др. "Микроструктура и магнитооптика оксида кремния с имплантированными наноразмерными частицами никеля." *Журнал экспериментальной и теоретической физики* 140.6 (2011): 1191-1202.
- 1.261. Каленский, А. В., и др. "Спектральная зависимость критической плотности энергии инициирования композитов на основе пентаэритриттетранитрата с наночастицами никеля." *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* 11.3 (2014): 340-345.

- 1.262. Yaremchuk, I.Y., Fitio, V.M., and Bobitski, Y.V. "Enhanced optical transmission of the triple-layer resonant waveguide structure. Semiconductor" *Physics Quantum Electronics & Optoelectronics* 19.2 (2016): 156–161.
- 1.263. Berini, P. "Long-range surface plasmon polaritons." *Advances in Optics and Photonics* 1.3 (2009): 484-588.
- 1.264. Dionne, J, A., et al. "PlasMOStor: A Metal-Oxide-Si Field Effect Plasmonic Modulator ." *Nano Letters* 9.2 (2009): 897-902.
- 1.265. Krasavin, A. V., and A. V. Zayats. "Silicon-based plasmonic waveguides." *Optics Express* 18.11 (2010): 11791-11799.
- 1.266. Lu, J. Q., and A. A. Maradudin. "Channel plasmons." *Physical Review B* 42.17 (1990): 11159-11165.
- 1.267. Oulton, R. F., et al. "A hybrid plasmonic waveguide for subwavelength confinement and long-range propagation." *Nature Photonics* 2.8 (2008): 496-500.
- 1.268. Maier, S. A., et al. "Observation of near-field coupling in metal nanoparticle chains using far-field polarization spectroscopy." *Physical Review B* 65.19 (2002): 193408.
- 1.269. Brongersma, M. L., J. W. Hartman, and H. A. Atwater. "Electromagnetic energy transfer and switching in nanoparticle chain arrays below the diffraction limit." *Physical Review B* 62.24 (2000): R16356.
- 1.270. Sorger, V. J., et al. "Experimental demonstration of low-loss optical waveguiding at deep sub-wavelength scales." *Nature Communications* 2 (2011): 331.
- 1.271. Kuttge, M., et al. "Dispersion of metal-insulator-metal plasmon polaritons probed by cathodoluminescence imaging spectroscopy." *Physical Review B* 80.3 (2009): 033409.

## Розділ.2

- 2.1. Гмурман, В. Т. *Теория вероятностей и математическая статистика*. Москва: Высшая школа, 2001. С. 479.

- 2.2. Granqvist, C. G. "Optical properties of granular materials: how to model coatings for energy-efficient windows." *MRS Online Proceedings Library Archive* 195 (1990): 201.
- 2.3. Milton, G. W. "Bounds on the complex permittivity of a two-component composite material." *Journal of Applied Physics* 52.8 (1981): 5286-5293.
- 2.4. Wolter, Hans. "Zur optik dünner metallfilme." *Zeitschrift für Physik* 105.5-6 (1937): 269-308.
- 2.5. Кондрашов, В. Е., и А. С. Шефов. "Метод определения оптических постоянных и толщины полупроводниковых слоев." *Известия АН СССР. Серия физическая* 28.9 (1964): 1444-1446.
- 2.6. Harris, Louis, and Arthur L. Loeb. "Evaluation and analysis of optical and electrical constants of thin films as functions of reflectance and transmission data by electronic digital computation." *JOSA* 45.3 (1955): 179-188.
- 2.7. Альбер, С. И., и Я. И. Альбер. "Применение метода дифференциального спуска для решения нелинейных систем." *Журнал вычислительной математики и математической физики* 7.1 (1967): 14-32.
- 2.8. Крылов, В. И., В. В. Бобков, и П. И. Монастырский. *Вычислительные методы*. Т. 1 и 2. Москва: Наука, 1976.
- 2.9. Мачулянский, А. В., и др. "Металлодиэлектрические нанокompозитные структуры." *Електроніка та зв'язок. Тематичний випуск "Електроніка та нанотехнології"* 1 (2011): 20-22.

### Розділ.3

- 3.1. McPeak, Kevin M., et al. "Plasmonic films can easily be better: rules and recipes." *ACS photonics* 2.3 (2015): 326-333.
- 3.2. Fedyanin, D. Y., et al. "Ultralow-loss CMOS copper plasmonic waveguides." *Nano Letters* 16.1 (2015): 362-366.
- 3.3. Platzman, I., et al. "Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions." *The Journal of Physical Chemistry C* 112.4 (2008): 1101-1108.

- 3.4. Lai, Guozhong, et al. "Optical properties of the oxidation of Cu thin films prepared by thermal evaporation." *Surface Review and Letters* 20.01 (2013): 1350011.
- 3.5. Machulyansky, A., et al. *Properties of aluminum oxynitride films prepared by reactive magnetron sputtering*, Proceedings of the IEEE 34th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 16-19 April 2014.
- 3.6. Золотухин, И. В., Ю. Е. Калинин, и А. В. Ситников. "Нанокompозитные структуры на пути в наноэлектронику." *Природа* 1 (2006): 11-19.
- 3.7. Береснев, В. М., и др. "Физико-химические и механические свойства наноструктурных нитридных покрытий." *Металлофизика и новейшие технологии* 34.2 (2012): 139-160.
- 3.8. Pogrebnjak, A. D., and A. K. M. Muhammed. "Properties of AlN films deposited to silicon substrates." *International Journal of Structronics & Mechatronics* 1.2 (2012): 1-3.
- 3.9. Du, Hao, et al. "Use of effective medium theory to model the effect of the microstructure on dc conductivity of nano-titanium films." *Applied surface science* 233.1-4 (2004): 99-104.
- 3.10. Rehman, S., A. Mumtaz, and S. K. Hasanain. "Size effects on the magnetic and optical properties of CuO nanoparticles." *Journal of Nanoparticle Research* 13.6 (2011): 2497-2507.
- 3.11. Морохов, И. Д., Л. И. Трусков, и В. Н. Лаповок. *Физические явления в ультрадисперсных металлических средах*. Москва: Энергоатомиздат, 1984. 244 с.
- 3.12. Майссел, Л., и Р. Глэнг. *Технология тонких пленок*. Москва: Советское радио, 1977. 663 с.
- 3.13. Перекрестов, В. И., А. В. Коропов, и С. Н. Кравченко. "Образование островковых структур при осаждении слабopересыщенных паров алюминия." *Физика твердого тела* 44.6 (2002): 1131-1136.
- 3.14. Данилин, Б. С. *Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок*. Москва: Энергоатомиздат, 1989. 328 с.



- 3.15. Слущкая, В. В. *Тонкие пленки в технике сверхвысоких частот*. Москва-Ленинград: Госэнергоиздат, 1962. 399 с.
- 3.16. Монахов, И. С., и М. Г. Тюрганов. "Начальные стадии роста пленок вольфрама и меди при магнетронном распылении." *Московский государственный институт электроники и математики*: 1-5.
- 3.17. Майксин, З. Г. *Физика тонких пленок: Несплошные и керметные пленки*. Т. 8. Москва: Мир, 1978. С. 107-179.
- 3.18. Lee, Yun Seog, et al. "Hall mobility of cuprous oxide thin films deposited by reactive direct-current magnetron sputtering." *Applied Physics Letters* 98.19 (2011): 192115.
- 3.19. Глоэр, О. М., и др. *Практические методы в электронной микроскопии*. Ленинград: Машиностроение, 1980. 375 с.
- 3.20. Хантер, В. Р. *Физика тонких пленок: Изготовление свободных металлических пленок и их применение в качестве светофильтров для крайней ультрафиолетовой области спектра*. Т. 7. Москва: Мир, 1977. С. 52-132.
- 3.21. Granqvist, C. G., and G. A. Niklasson. "Selective absorption of solar energy in ultrafine chromium particles." *Applied Physics Letters* 31.10 (1977): 665-666.
- 3.22. Монахов, И. С., и М. Г. Тюрганов. *Начальные стадии роста пленок вольфрама и меди при магнетронном распылении*. Московский государственный институт электроники и математики: 1-5. [nuclphys.sinp.msu.ru/schol/s07/s07\\_24.pdf](http://nuclphys.sinp.msu.ru/schol/s07/s07_24.pdf).
- 3.23. Lee, Yun Seog, et al. "Hall mobility of cuprous oxide thin films deposited by reactive direct-current magnetron sputtering." *Applied Physics Letters* 98.19 (2011): 192115.
- 3.24. Трусков, Л. И., и В. А. Холмянский. *Островковые металлические пленки*. Москва: Металлургия, 1973. 321 с.
- 3.25. Вентцель, Е. С. *Теория вероятностей*. Москва: Гос. издат. Физ.-Мат. Лит., 1962. 562 с.

- 3.26. Гмурман, В. Т. *Теория вероятностей и математическая статистика*. Москва: Высшая школа, 2001. 479 с.
- 3.27. Пілінський, В. В. та ін. *Енергозабезпечення електронної апаратури*. Київ: Вища школа, 1994. 258 с.
- 3.28. Genzel, L., T. P. Martin, and U. Kreibig. "Dielectric function and plasma resonances of small metal particles." *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 21.4 (1975): 339-346.
- 3.29. Stafiniak, Andrzej, et al. "Properties of AlN<sub>x</sub> thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering." *Optica Applicata* 39.4 (2009): 717-722.
- 3.30. Lortkipanidze, M., et al. *Electrophysical properties of dielectrics based on rare-earth metals for MOS structures*, Proceedings of the IEEE 31st International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 10-13 April 2012.
- 3.31. García-Méndez, M., et al. "Characterization of ALN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering." *Revista mexicana de fisica* 54.4 (2008): 271-278.
- 3.32. Погребняк, А. Д., и др. "Структурные исследования пленок оксида цинка и нитрида алюминия, полученных методами CVD и магнетронного распыления." *Физическая инженерия поверхности* 10.2 (2012): 177-182.
- 3.33. Gerova, E. V., N. A. Ivanov, and K. I. Kirov. "Deposition of AlN thin films by magnetron reactive sputtering." *Thin Solid Films* 81.3 (1981): 201-206.
- 3.34. Li, J., K.B. Nam, and M.L. Nakarmi. "Band structure and fundamental optical transitions in wurtzite AlN." *Appl. Phys. Lett* 83. 25 (2003): 515-519.
- 3.35. Machulyansky, A., et al. "Aluminum oxynitride dielectric films prepared by reactive sputtering." *Electronics and Communications* 20.3(86) (2015): 31-36.
- 3.36. Ржанов, А. В. *Эллипсометрия – метод исследования поверхности*. Новосибирск: Наука, 1983. 422 с.
- 3.37. Erler, H-J., G. Reisse, and C. Weissmantel. "Nitride film deposition by reactive ion beam sputtering." *Thin Solid Films* 65.2 (1980): 233-245.

- 3.38. Косолапова, Т. Я., и др. *Неметаллические тугоплавкие соединения*. Москва: Металлургия, 1985. 225 с.
- 3.39. Лазарев, В. Б., В. В. Соболев, и И. С. Шаплыгин. *Химические и физические свойства простых оксидов металлов*. Москва: Наука, 1983. 221 с.
- 3.40. Юрченко, Э. Н., Г. Н. Кустова, и С. С. Бацанов. *Колебательные спектры неорганических соединений*. Новосибирск: Наука, 1981. 140 с.
- 3.41. Harper, J. M. E., J. J. Cuomo, and H. T. G. Hentzell. "Synthesis of compound thin films by dual ion beam deposition. I. Experimental approach." *Journal of Applied Physics* 58.1 (1985): 550-555.
- 3.42. Ржанов, А. В. *Нитриды кремния в электронике*. Новосибирск: Наука, 1982. 200 с.
- 3.43. Кулаков, М. В, и Б. И. Макаров. *Измерение температуры поверхности твердых тел*. Москва: Энергия, 1979. 158 с.
- 3.44. Babych, B., et al. *Infrared spectra of metal-dielectric nanostructured phosphate class complexes*, Proceedings of the IEEE 39th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 16-18 April 2019.
- 3.45. Boal, J. V., J. T. Edmond, and B. Lawrenson. "Measurements of the thickness of thin oxide films and thin nitride films on silicon by infra-red absorption." *Solid State Electronics* 25 (1982): 968-970.
- 3.46. Накамото, К. *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*. Москва: Мир, 1966. 450 с.
- 3.47. Jones, D. J., et al. "Optical properties of AlN determined by vacuum ultraviolet spectroscopy and spectroscopic ellipsometry data." *Journal of Materials Research* 14.11 (1999): 4337-4344.
- 3.48. Machulyansky, A., et al. *Broadband dielectric and conductivity spectra of dielectric-metal nanocomposites for microwave applications*, Proceedings of the IEEE 33rd International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 16-19 April 2013.
- 3.49. Machulyansky, A., et al. *Conductivity of metal (Al, Cu)-dielectric composites and modeling of the single- and multi-layer composite coatings for microwave*

*applications*, Proceedings of the IEEE 34th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 16-19 April 2014.

3.50. Лапчинский, В. И., и др. "Металлодиэлектрические нанокompозитные структуры." *Електроніка та зв'язок. Тематичний випуск "Електроніка та нанотехнології"* 1 (2011): 20-22.

3.51. Bovtun, V., et al. *Microwave dielectric, magnetic and shielding properties of composites of metal nanoparticles and epoxy resin*, Proceedings of the IEEE Progress in Electromagnetics Research Symposium, Stockholm, 12-15 August 2013.

3.52. Yakimenko, Y., et al. *Electrophysical properties of nanocomposite materials on the base of structures metal-dielectric*, Proceedings of the 33rd International Spring Seminar on Electronics Technology, Warsaw, 12-16 May 2010.

3.53. Борисова, А. В., и др. *Диэлектрические свойства модифицированных кристаллов со структурой силленита*, Материалы 7-й Международной научно-технической конференции "Современные информационно-коммуникационные технологии", Ливадия, 4-8 октября 2011 г.

3.54. Якименко, Ю. И., и др. "СВЧ свойства монокристаллических материалов со структурой силленита." *Електроніка та зв'язок. Тематичний випуск "Електроніка та нанотехнології"* 3 (2011): 6-8.

3.55. Диденко, Ю. В., и др. *СВЧ-характеристики металлодиэлектрических нанокompозитных материалов*, Материалы 20-й Международной Крымской конференции "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии", Севастополь, 13-17 сентября 2010 г.

3.56. Machulianskyi, O., et al. "Microwave absorbing and shielding properties of inhomogeneous conductors and high-loss dielectrics." *Ferroelectrics* 532.1 (2018): 57-66.

3.57 Machulyansky, A., et al. *Broadband dielectric spectra and microwave absorbing/shielding efficiency of dielectric-conductor nanocomposites*, Proceedings of the 20th International Conference on Composite Materials, Copenhagen, 19-24 July 2015.

3.58. Бовтун, В. П., и др. *Электродинамические характеристики нанокompозитов металл-диэлектрик с ферромагнитными включениями*, Материалы 23-й Международной Крымской конференции "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии", Севастополь, 12-14 сентября 2013 г.

3.59. Machulyansky, A., A. Borisova, and Y. Yakimenko. "Analysis of metal-dielectric nanocomposite coatings with ferromagnetic inclusions for electromagnetic protection of electronic devices." *Electronics and Communications* 19.4(81) (2014): 23-27.

#### Розділ.4

4.1. Machulianskyi, O. V. "Optical properties of nickel nanoparticles in systems with a statistically inhomogeneous structure." *Microsystems, Electronics and Acoustics* 23.1 (2018): 6-15.

4.2. Мачулянський, О. В. *Оптичні характеристики нанорозмірних частинок хрому*, Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції I Міжнародний симпозіум Практичне застосування нелінійних динамічних систем в інфокомунікаціях, Чернівці, 9-11 листопада, 2017.

4.3. Machulianskyi, O., et al. *Applications of metal-dielectric nanocomposite structures in information systems*, Proceedings of the IEEE 38th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 24-26 April 2018.

4.4. Мачулянський, О. В., .Б, Б. Бабич, та В. О. Мачулянський. *Визначення факторів ефективності поглинання та розсіювання наночастинок нікелю*, Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції I Міжнародний симпозіум Практичне застосування нелінійних динамічних систем в інфокомунікаціях, Чернівці, 9-11 листопада, 2017.

4.5. Machulianskyi, O. "Optical characteristics of nanodimensional particles of chrome." *Herald of Khmelnytskyi national university. Technical sciences* 257.1 (2018): 203-207.

4.6. Machulianskyi, O, B. Babych, and V. Machulianskyi. "Determination of the efficiency factors of the absorption and scattering of nickel nanoparticles."

*Informatyka, Automatyka, Pomiary w Gospodarce i Ochronie Środowiska* 8.1 (2018): 4-7.

4.7. Machulianskyi, O. V. "Specific electric polarizability of copper nanoparticles in the optical range of the spectrum." *Microsystems, Electronics and Acoustics* 23.2 (2018): 1-9.

4.8. Johnson, P. B., and R. W. Christy. "Optical constants of the noble metals." *Physical review B* 6.12 (1972): 4370-4379.

4.9. Williams, A. R., J. F. Janak, and V. L. Moruzzi. "One-electron analysis of optical data in copper." *Physical Review Letters* 28.11 (1972): 671-675.

4.10. Пайнс, Д. *Элементарные возбуждения в твердых телах*. Москва: Мир, 1975. 382 с.

4.11. Shklyarevskii, I. N., A. I. Usoskin, and I. Essigke. "Anomalous light absorption in thin copper films." *Optics and Spectroscopy* 38 (1975): 579-582.

4.12. Truong, V. V., and G. D. Scott. "Optical properties of aggregated noble metal films." *JOSA* 67.4 (1977): 502-510.

4.13. Mitsushio, M., K. Miyashita, and M. Higo. "Sensor properties and surface characterization of the metal-deposited SPR optical fiber sensors with Au, Ag, Cu, and Al." *Sensors and Actuators A: Physical* 125.2 (2006): 296-303.

4.14. Замковец, А. Д., А. Н. Понявина, and Л. В. Баран. "Усиление плазмонных резонансов в биметаллических планарных наноструктурах." *Оптический журнал* 77.7 (2010): 64-68.

4.15. Khaïrullina, A. Ya, et al. "Optical constants of nanostructured layers of copper, nickel, palladium, and some oxides in the UV and visible spectral regions." *Optics and Spectroscopy* 108.5 (2010): 735-742.

4.16. Ландау, Л. Д., и Е. М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред*. Москва: Наука, 1982. 641 с.

4.17. McPeak, K. M., et al. "Plasmonic films can easily be better: rules and recipes." *ACS photonics* 2.3 (2015): 326-333.

4.18. Babar, S., and J. H. Weaver. "Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited." *Applied Optics* 54.3 (2015): 477-481.

- 4.19. Platzman, I., et al. "Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions." *The Journal of Physical Chemistry C* 112.4 (2008): 1101-1108.
- 4.20. Lai, Guozhong, et al. "Optical Properties of the Oxidation of Cu Thin Films Prepared by Thermal Evaporation." *Surface Review and Letters* 20.01 (2013): 1350011.
- 4.21. Хайруллина, А. Я., и др. "Спектральные и концентрационные особенности оптических свойств тонких слоев из оксидированных аморфных наночастиц меди и никеля в инфракрасной области спектра." *Оптика и спектроскопия* 106.5 (2009): 848-854.
- 4.22. Machulyansky, A., and B. Babych. *Dielectric-metal composites with dispersed inclusions of copper for microwave applications*, Proceedings of the 11th International Conference "Electronics and applied physics", Kyiv, 21-24 October, 2015.
- 4.23. Мачулянський, О. В., та Б. Б. Бабич. *Оптичні характеристики нанодисперсних металодіелектричних плівок*, Матеріали 8-ї науково-практичної конференції "Перспективні напрямки сучасної електроніки", Київ, 14-15 травня, 2014.
- 4.24. Лазарев, В. Б., В. В. Соболев, и И. С. Шаплыгин. *Химические и физические свойства простых окислов металлов*. Москва: Наука, 1983. 239 с.
- 4.25. Babar, S., and J. H. Weaver. "Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited." *Applied Optics* 54.3 (2015): 477-481.
- 4.26. Nalepka, Raymond, and Russell Huffer. "Multi-layer low emissivity thin film coating." U.S. Patent 4,883,721. 28 Nov. 1989.
- 4.27. Kittler, W. G. "Transparent conductive coating." PCT/VS90/01554. 19 Mar. 1990.
- 4.28. Oyama, Takuji, and Mamoru Mizuhashi. "Optical article having improved heat resistance." U.S. Patent 4,640,867. 3 Feb. 1987.
- 4.29. D'errico, John J. "Laminated glazing panel having improved resistance to light exposure." U.S. Patent 5,427,861. 27 Jun. 1995.

- 4.30. Мачулянский, А. В. "Моделирование ультрадисперсных металлодиэлектрических систем." *Электроника и связь* 9 (2000): 123-125.
- 4.31. Григорьева, Т. И., и Т. Х. Хасанов. "Оптические постоянные наноразмерных пленок металлического никеля." *Оптика и спектроскопия* 112.5 (2012): 862-866.
- 4.32. Johnson, P. B., and R. W. Christy. "Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd." *Physical Review B* 9.12 (1974): 5056-5070.
- 4.33. Gadenne, M., and J. Lafait. "Optical properties of Ni from 0.03 to 6 eV." *Journal de Physique* 47.8 (1986): 1405-1410.
- 4.34. Ordal, M. A., et al. "Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W." *Applied optics* 24.24 (1985): 4493-4499.
- 4.35. Стащук, В. С., М. Ц. Добровольская, и С. Н. Ткаченко. "Оптические свойства и электронные характеристики хрома." *Оптика и спектроскопия* 56.5 (1984): 968-971.
- 4.36. Стащук, В. С., и В. И. Шкурят. *Эллипсометрия – метод исследования поверхности*. Новосибирск: Наука, 1983. 180 с.
- 4.37. Лазарев, В. Б., В. В. Соболев, и И. С. Шаплыгин. *Химические и физические свойства простых оксидов металлов*. Москва: Наука, 1983. 239 с.
- 4.38. Львовский, Е. Н. *Статистические методы построения эмпирических формул*. Москва: Высшая школа, 1982. 224 с.
- 4.39. Бронштейн, И. Н., и К. А. Семендяев. *Справочник по математике для инженеров и учащихся ВТУЗ*
- 4.40 Machulansky, A., and B. Babych. "Selective energy-saving metal-dielectric nanocomposite coatings based on copper." *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Радіофізика та електроніка* 1/2.21/22 (2014): 74-78.

## Розділ.5

- 5.1. Ченга, Р., и Т. Фуртака, ред. *Гигантское комбинационное рассеяние*. Москва: Мир, 1984. 408 с.



- 5.2. Каленский, А. В., и др. "Спектральная зависимость критической плотности энергии инициирования композитов на основе пентаэритриттетранитрата с наночастицами никеля." *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* 11.3 (2014): 340-345.
- 5.3. Никитин, А. П. "Эффективность поглощения лазерного излучения наноразмерными включениями металлов в зависимости от длины волны." *Международное научное издание Современные фундаментальные и прикладные исследования* 4.7 (2012): 81-86.
- 5.4. Каленский, А. В., М. В. Ананьева, и А. П. Никитин. "Оптические характеристики наночастиц никеля в прозрачных матрицах." *Современные научные исследования и инновации* 11-1.43 (2014): 5-13.
- 5.5. Розенберг, Г. В. "Физические основы спектроскопии светорассеивающих веществ." *Успехи физических наук* 91.4 (1967): 569-608.
- 5.6. Мачулянский, А. В. "Высокочастотная проводимость наноразмерных металлических частиц." *Электроника и связь. Тематический выпуск "Проблемы электроники"* 1 (2007): 41-45
- 5.7. Gadenne, M., and J. Lafait. "Optical properties of Ni from 0.03 to 6 eV." *Journal de Physique* 47.8 (1986): 1405-1410.
- 5.8. Tanner, D., et al. "Physical phenomena in granular material." *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 195 (1990): 3-14.
- 5.9. Бондарь, Е. А. "Роль приповерхностного внутреннего электрического поля в низкочастотном фотопоглощении малых металлических частиц." *Оптика и спектроскопия* 74.5 (1993): 887-892.
- 5.10. Tringides, Michael C., Mieczyslaw Jalochowski, and Ernst Bauer. "Quantum size effects in metallic nanostructures." *Physics Today* 60.4 (2007): 50.
- 5.11. Kurbatsky, V. P., and V. V. Pogosov. "Optical conductivity of metal nanofilms and nanowires: The rectangular-box model." *Physical Review B* 81.15 (2010): 155404.
- 5.12. Ацюковский, В. А. *Эфиродинамические основы электромагнетизма*, 2-е изд. Москва: Энергоатомиздат, 2011. 194 с.

- 5.13. Цише, П., и Г. Леманн, ред. *Достижения электронной теории металлов*. Т. 2. Москва: Мир, 1984. 652 с.
- 5.14. Головашкин, А. И., и А. Л. Шелехов. *ЖЭТФ* 84 (1983): 2141.
- 5.15. Хейне, В., М. Коэн, и Д. Уэйер. *Теория псевдопотенциала*. Москва: Мир, 1976. 550 с.
- 5.16. Кардона, М. *Модуляционная спектроскопия*. Москва: Мир, 1972. 414 с.
- 5.17. Мотт, Н., и Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Т. 2. Москва: Мир, 1982. 658 с.
- 5.18. Persons, P. D., et al. *JOSA* 6.4 (1989): 818-823.
- 5.19. Ljungbert, A., and P. Apell. "The role of electron-hole pair excitations in the optical absorption of metals, particularly metal spheres." *Solid state communications* 46.1 (1983): 47-50.
- 5.20. Марч, Н., и М. Паринелло. *Коллективные эффекты в твердых телах и жидкостях*. Москва: Мир, 1986. 320 с.
- 5.21. Бонч-Бруевич, В. Л., и С. Г. Калашников. *Физика полупроводников. Изд. 2, перераб. и доп.* Москва: Наука, 1990. 688 с.
- 5.22. Стоунхэм, А. М., и др. *Теория дефектов в твердых телах: Электронная структура дефектов в диэлектриках и полупроводниках: Пер. с англ.* Т. 1. Москва: Мир, 1978. 569 с.
- 5.23. Ирхин, В. Ю., и Ю. П. Ирхин. *Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d-и f-металлах и их соединениях*. Москва: РХД, 2010. 476 с.
- 5.24. Гроссе, П. *Свободные электроны в твердых телах*. Пер. с нем Н. Н. Кирова. Москва: Мир, 1982. 270 с.
- 5.25. Патент на корисну модель № 97514 Україна. Наноккомпозитні структури з заданими характеристиками для використання як багатofункціональних енергозберігаючих світлопрозорих покриттів / Борисова О. В., Мачулянський О. В., Родіонов М. К., Якименко Ю. І. // № u201406267. Опубл. 25.03.2015 р., бюл. № 6, МПК G02B 5/20 (2006.01).

5.26. Machulyansky, A., et al. *Dimensional dependencies of optical parameters of nanodimensional metal particles*, Proceedings of the IEEE 36th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 19-21 April 2016.

## Розділ.6

6.1. Мачулянський, О. В., Б. Б. Бабич, та В. П. Секер. *Просвітлюючі покриття на основі наноструктурних металодіелектричних композитів*, Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції "Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка", Кременчук, 17-19 травня 2018 р.

6.2. Мачулянский, А. В., и В. А. Попов. "Терморегулирующие покрытия в устройствах силовой электроники." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Проблеми сучасної електроніки"* 5 (2006): 87-88.

6.3. Борисов, А. В., и др. "Применение наноструктурных материалов для улучшения теплоотвода в устройствах силовой электроники." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Силовая електроніка та енергоефективність"* 3 (2006): 27-29.

6.4. Machulansky, A., and B. Babych. "Selective energy-saving metal-dielectric nanocomposite coatings based on copper." *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Радіофізика та електроніка* 1/2.21/22 (2014): 74-78.

6.5. Machulyansky, A., et al. *Film coatings that are transparent in the visible spectral region with shielding properties in the microwave range*, Proceedings of the IEEE 37th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 18-20 April 2017.

6.6. Мачулянский, А. В., Б. Б. Бабыч, и В. А. Мачулянський. *Математическое моделирование многофункциональных покрытий*, Матеріали 18-ї Міжнародної конференції з математичного моделювання, Херсон, 18-22 вересня 2017 р.

- 6.7. Родіонова, М. В., та ін. "Застосування наноподібних структур для розв'язку задач забезпечення електромагнітної сумісності." *Електроніка та зв'язок. Тематичний випуск "Електроніка та нанотехнології"* 4 (2011): 6-10.
- 6.8. Мачулянский, А. В., и др. "Возможности повышения эффективности экранирования электромагнитного поля наноструктурными материалами." *Технічна електродинаміка* 1 (2011): 350-353.
- 6.9. В. В. Пілінський, В. Б. Швайченко, О. В. Мачулянський, О. Чупахін, Ш. Шалілех "Захист чутливого електронного обладнання від впливу електромагнітних завад із застосуванням матеріалів, виготовлених за нанотехнологіями" Звіт: КВНТД 1.2 11.09.03 № Держреєстрації 0109U004190 // НДІ ПЕ НТУУ "КПІ". –2010. – С. 33.
- 6.10. Яремчук, І. Я., В. М. Фітьо, та Я. В. Бобицький. "Модель інфрачервоних тонкоплівкових фільтрів на основі інтерференційного дзеркала." *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Електроніка* 646 (2009): 218-225.
- 6.11. Яремчук, І. Я., В. М. Фітьо, та Я. В. Бобицький. "Моделювання плазмонних властивостей нанокомпозитних матеріалів на основі алмазоподібної вуглецевої плівки та наночастинок срібла." *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Радіоелектроніка та телекомунікації* 849 (2016): 292-298.
- 6.12. Matheu, P., et al. "Metal and dielectric nanoparticle scattering for improved optical absorption in photovoltaic devices." *Applied physics letters* 93.11 (2008): 113108-1-113108-3.
- 6.13. Yaremchuk, I., et al. *Effective dielectric permittivity of plasmonic nanocomposite materials*, Summer school and International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2014), Lviv, August, 2014.
- 6.14. Machulianskyi, O. V., B. B. Babych, and V. O. Machulianskyi. "Modeling of an electromagnetic response of single-layer nanocomposite coatings." *Visnyk of Kherson National Technical University* 1.3(66) (2018): 104-108.

- 6.15. Sekhon, Jagmeet Singh, and S. S. Verma. "Refractive index sensitivity analysis of Ag, Au, and Cu nanoparticles." *Plasmonics* 6.2 (2011): 311-317.
- 6.16. Патент на корисну модель № 97514 Україна. Нанокompозитні структури з заданими характеристиками для використання як багатофункціональних енергозберігаючих світлопрозорих покриттів / Борисова О. В., Мачулянський О. В., Родіонов М. К., Якименко Ю. І. // № u201406267. Опубл. 25.03.2015 р., бюл. № 6, МПК G02B 5/20 (2006.01).
- 6.17. Machulianskyi, O., B. Babych, and V. Machulianskyi. *Application of evolutionary algorithm for modeling and optimization of selective systems*, Proceedings of the 14th International Conference "Electronics and applied physics", Kyiv, 23-26 October 2018.
- 6.18. Holland, J. H. *Adaptation in Natural and Artificial Systems*. The University of Michigan Press, 1975.
- 6.19. Гуменникова, А. В., и др. "Об эволюционных алгоритмах решения сложных задач оптимизации." *Вестник СибГАУ* 4 (2003): 14-23.
- 6.20. Wu, S. T., and L. W. Masters. "A simple model for the numerical simulation of reflectance of black chrome coating systems." *Journal of Coatings Technology* 56.711 (1984): 29-32.
- 6.21. Фридберг, М. Д., А. В. Маренчев, и А. И. Князева. "Сравнение способов формирования микрорельефа подслоя селективного покрытия." *Гелиотехника* 4 (1984): 34-36.
- 6.22. Sikkens, M. "The effect of surface roughness on the performance of solar selective absorbers." *Sol. World Congr. Oxford* 3 (1984): 1875-1879.
- 6.23 Мачулянський, А. В., Б. Б. Бабыч, и В. А. Мачулянський. "Математическое моделирование многофункциональных покрытий." *Вісник Херсонського національного технічного університету* 1.3(62) (2017): 192-196.
- 6.24. Гадамский, О. Н., Ю. Я. Харитонов, и А. С. Шалин. *Конструирование метаструктурных слоев из упорядоченных наночастиц и «стелс» технологии в видимом оптическом диапазоне*, Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы: материалы конференции, Ульяновск, 2005.

- 6.25. Ott, H. W. *Electromagnetic compatibility engineering*. New York: John Wiley & Sons, 2009. 862 p.
- 6.26. Борисов, А. В., А. В. Мачулянский, и М. К. Родионов. "Применение тонких металлических пленок для электромагнитного экранирования." *Правове, нормативне та метрологічне забезпечення захисту інформації в Україні* 3 (2001): 187-196.
- 6.27. Крылов, Т. В., и А. И. Юрченко. *Защита от электромагнитных излучений*. Москва: Сов. радио, 1972. 216 с.
- 6.28. Чернушенко, А. М. *Конструирование экранов и СВЧ-устройств: Учеб. пособие*. Москва: Радио и связь, 1990. 352 с.
- 6.29. Пилинский, В. В., и др. *Модель наноструктурного электромагнитного экрана*, Материалы 6-й Международной научно-технической конференции "Современные информационно-коммуникационные технологии", Ливадия, 4-8 октября 2010 г.
- 6.30. Методика измерения эффективности экранирования электромагнитного поля плоскими экранирующими материалами. ИСКШ. 032 П. 0102.95. Разработка НИИ ЭМП, г. Киев. 1996 г.
- 6.31. Oliveira, L. C., et al. "Optical properties and instrumental performance of thin noble metal (Cu, Au, Ag) films near the surface plasmon resonance." *Procedia Engineering* 168 (2016): 834-837.
- 6.32. McNally, Tony, and Petra Pötschke, eds. *Polymer-carbon nanotube composites: Preparation, properties and applications*. Elsevier, 2011.
- 6.33. Vinoy, K. J., and R. M. Jha, *Radar absorbing materials: from theory to design and characterization*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1996.
- 6.34 Petzelt, Jan, et al. "Broadband dielectric and conductivity spectroscopy of inhomogeneous and composite conductors." *Physica Status Solidi (A)* 210.11 (2013): 2259-2271.
- 6.35. Machulyansky, A., and B. Babych. *Dielectric-metal composites with dispersed inclusions of copper for microwave applications*, Proceedings of the

11th International Conference "Electronics and applied physics", Kyiv, 21-24 October 2015.

6.36. Qin, F., and C. Brosseau. "A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles." *Journal of Applied Physics* 111.6 (2012): 1-24.

6.37. Nanni, F., and M. Valentini. *Electromagnetic properties of polymer-carbon nanotube composites*. Oxford: Woodhead Publishing, 2011. pp. 329-346.

6.38. Machulyansky, A., et al. *Modeling of metal-dielectric nanocomposite coatings with ferromagnetic inclusions for ensuring electromagnetic protection of electronic devices*, Proceedings of the IEEE 34th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 16-19 April 2014.

6.39. Machulansky, A., and B. Babych. "Dielectric-metal composites with dispersed inclusions of cooper for microwave range devices." *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Радіофізика та електроніка* 1.23 (2015): 55-57.

6.40 Мачулянський, А. В., и др. "Численное моделирование эффективности экранирования электромагнитного поля однослойными нанодисперсными структурами." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Силова електроніка та енергоефективність"* 2 (2010): 293-296.

6.41. Мачулянський, О. В., Б. Б. Бабич, та В. О. Мачулянський. *Електродинамічне моделювання композитів на основі діелектричної матриці з включеннями ферромагнітних металів*, Матеріали 5-ї Міжнародної науково-практичної конференції "Фізико-технологічні проблеми передавання, обробки та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах", Чернівці, 3-5 листопада 2016 р.

6.42 Machulianskyi, O., et al. "Composition dependent microwave properties of dielectric-conductor nanocomposites." *Phase Transitions* 91.9-10 (2018): 1027-1035.

6.43 Мачулянський, О. В., та ін. "Моделювання наноструктурних металодіелектричних систем для використання в якості оптичних фільтрів."

*Вісник Херсонського національного технічного університету* 1.3(58) (2016): 371-375.

6.44 Мачулянский, А. В., и др. "Применение наноструктурных материалов для улучшения теплоотвода в устройствах силовой электроники." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Силова електроніка та енергоефективність"* 3 (2006): 27-29.

6.45 Мачулянский, А. В., и др. "Полупроводниковые структуры СВЧ с электронным управлением." *Техника и приборы СВЧ* 1 (2011): 29-30.

6.46 Мачулянський, О. В., та ін. "Застосування наноподібних структур для розв'язку задач забезпечення електромагнітної сумісності." *Електроніка та зв'язок. Тематичний випуск "Електроніка та нанотехнології"* 4 (2011): 6-10.

6.47 Мачулянский, А. В., и др. "Моделирование структур для информационных и телекоммуникационных систем." *Електроніка та зв'язок* 5 (2011): 82-85.



## ДОДАТОК 1

### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙ

*Статті у наукових фахових виданнях, у т.ч. статті у виданнях іноземних держав або у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз.*

1. Machulianskyi, O. V. "Optical properties of nickel nanoparticles in systems with a statistically inhomogeneous structure." *Microsystems, Electronics and Acoustics* 23.1 (2018): 6-15.  
(INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)
2. Machulianskyi, O. V. "Specific electric polarizability of copper nanoparticles in the optical range of the spectrum." *Microsystems, Electronics and Acoustics* 23.2 (2018): 1-9.  
(INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)
3. Bovtun, V., M. Kempa, D. Nuzhnyy, J. Petzelt, O. Borisova, O. Machulianskyi, and Y. Yakymenko. "Composition dependent microwave properties of dielectric-conductor nanocomposites." *Phase Transitions* 91.9-10 (2018): 1027-1035.  
(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
4. Machulianskyi, Oleksandr, Bohdan Babych, and Viktor Machulianskyi. "Determination of the efficiency factors of the absorption and scattering of nickel nanoparticles." *Informatyka, Automatyka, Pomiar w Gospodarce i Ochronie Środowiska* 8.1 (2018): 4-7.  
(INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)
5. Machulianskyi, O. "Optical characteristics of nanodimensional particles of chrome." *Herald of Khmelnytskyi national university. Technical sciences* 257.1 (2018): 203-207.  
(INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)
6. Bovtun, V., M. Kempa, D. Nuzhnyy, J. Petzelt, O. Borisova, O. Machulianskyi, and Y. Yakymenko. "Microwave absorbing and shielding

properties of inhomogeneous conductors and high-loss dielectrics." *Ferroelectrics* 532.1 (2018): 57-66.

(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)

7. Мачулянський, А. В., Б. Б. Бабыч, и В. А. Мачулянський. "Математическое моделирование многофункциональных покрытий." *Вісник Херсонського національного технічного університету* 1.3(62) (2017): 192-196.

(НАЦІОНАЛЬНА БІБЛІОТЕКА ІМЕНІ В.І. ВЕРНАДСЬКОГО, GOOGLE SCHOLAR, РИНЦ)

8. Machulianskyi, O. V., B. B. Babych, and V. O. Machulianskyi. "Modeling of an electromagnetic response of single-layer nanocomposite coatings." *Visnyk of Kherson National Technical University* 1.3(66) (2018): 104-108.

(НАЦІОНАЛЬНА БІБЛІОТЕКА ІМЕНІ В.І. ВЕРНАДСЬКОГО, GOOGLE SCHOLAR, РИНЦ)

9. Мачулянський, О. В., Б. Б. Бабич, В. О. Мачулянський, та Н. П. Тарасовська. "Моделювання наноструктурних металодіелектричних систем для використання в якості оптичних фільтрів." *Вісник Херсонського національного технічного університету* 1.3(58) (2016): 371-375.

(НАЦІОНАЛЬНА БІБЛІОТЕКА ІМЕНІ В.І. ВЕРНАДСЬКОГО, GOOGLE SCHOLAR, РИНЦ)

10. Мачулянский, О. В., Ю. М. Шварц, М. М. Шварц, та П. О. Яганов. "Моделювання термометричної характеристики діодних сенсорів в умовах радіаційного опромінення." *Електроніка та зв'язок* 4 (2006): 5-8.

(INDEX COPERNICUS)

11. Дидковский, В. С., А. В. Мачулянский, В. В. Пилинский, В. А. Попов, М. В. Родионова, и В. Б. Швайченко. "Перспективы применения наноструктурных материалов для электромагнитного экранирования."

*Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Силова електроніка та енергоефективність" 3 (2008): 39-42.*

(GOOGLE SCHOLAR)

12. Борисова, А. В., В. Г. Вербицкий, А. В. Мачулянский, и М. К. Родионов. "Разработка металлодиэлектрических структур с энергосберегающими свойствами на основе алюминия." *Восточно-Европейский журнал передовых технологий* 6.9(72) (2014): 43-47.

(INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)

13. Лапчинский, В. И., А. В. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, и Т. Л. Волхова. "Металлодиэлектрические нанокompозитные структуры." *Електроніка та зв'язок. Тематичний випуск "Електроніка та нанотехнології" 1 (2011): 20-22.*

(INDEX COPERNICUS)

14. Borisova, A., A. Machulyansky, M. Rodionov, V. Smilyk, and Y. Yakimenko. "Aluminum oxynitride dielectric films prepared by reactive sputtering." *Electronics and Communications* 20.3(86) (2015): 31-36.

(INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)

15. Мачулянский, А. В., В. В. Пилинский, О. В. Теличкина, М. В. Родионова, и В. Б. Швайченко. "Основы применения наноструктурных материалов для обеспечения электромагнитной совместимости электронных устройств." *Електроніка та зв'язок. Тематичний випуск "Електроніка та нанотехнології" 3 (2010): 9-15.*

(INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)

16. Мачулянский, А. В., Д. Д. Татарчук, О. В. Теличкина, и Т. Л. Волхова. "Диэлектрические характеристики композиционных материалов на основе углерода." *Електроніка та зв'язок. Тематичний випуск "Електроніка та нанотехнології" 2 (2011): 39-41.*

(INDEX COPERNICUS)

17. Мачулянський, О. В., М. В. Родіонова, В. В. Пілінський, та В. Б. Швайченко. "Застосування наноподібних структур для розв'язку

задач забезпечення електромагнітної сумісності." *Електроніка та зв'язок. Тематичний випуск "Електроніка та нанотехнології"* 4 (2011): 6-10.

(INDEX COPERNICUS)

- 18.Мачулянский, А. В., В. А. Мачулянский, В. В. Пилинский, и О. В. Теличкина. "Моделирование структур для информационных и телекоммуникационных систем." *Електроніка та зв'язок* 5 (2011): 82-85.

(INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)

- 19.Machulyansky, A., A. Borisova, and Y. Yakimenko. "Analysis of metal-dielectric nanocomposite coatings with ferromagnetic inclusions for electromagnetic protection of electronic devices." *Electronics and Communications* 19.4(81) (2014): 23-27.

(INDEX COPERNICUS, GOOGLE SCHOLAR)

- 20.Мачулянский, А. В. "Электромагнитные характеристики наноккомпозитов на основе наноразмерных металлических включений." *Технічна електродинаміка* 2 (2012): 193-197.

(GOOGLE SCHOLAR)

- 21.Мачулянский, А. В., Д. Д. Татарчук, и В. А. Мачулянский. "Анализ СВЧ-свойств нанодисперсных композитных систем." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Силова електроніка та енергоефективність"* 1 (2010): 303-304.

(GOOGLE SCHOLAR)

- 22.Machulansky, A., and B. Babych. "Selective energy-saving metal-dielectric nanocomposite coatings based on copper." *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Радіофізика та електроніка* 1/2.21/22 (2014): 74-78.

(GOOGLE SCHOLAR)

- 23.Мачулянский, А. В., В. А. Попов, В. В. Пилинский, Д. Д. Татарчук, и В. Б. Швайченко. "Экранирование электромагнитного поля

покрытиями на основе ультрадисперсных структур." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Силова електроніка та енергоефективність"* 5 (2009): 23-25.

(GOOGLE SCHOLAR)

24. Machulansky, A., and B. Babych. "Dielectric-metal composites with dispersed inclusions of cooper for microwave range devices." *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Радіофізика та електроніка* 1.23 (2015): 55-57.

(GOOGLE SCHOLAR)

25. Machulianskyi, O. V., B. B. Babych, and V. O. Machulianskyi. "Approximation models of functional systems with nanocomposite components." *Visnyk of Kherson National Technical University* 3.2(69) (2019): 145-150.

(НАЦІОНАЛЬНА БІБЛІОТЕКА ІМЕНІ В.І. ВЕРНАДСЬКОГО, GOOGLE SCHOLAR, РИНЦ)

26. Мачулянський, О. В., Д. Д. Татарчук, та Д. А. Шмигін. "Селективні пристрої НВЧ на основі неоднорідних структур." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Проблеми сучасної електроніки"* 3 (2010): 159-160.

27. Мачулянский, А. В., В. В. Пилинский, В. А. Мачулянский, О. В. Теличкина, и В. Б. Швайченко. "Численное моделирование эффективности экранирования электромагнитного поля однослойными нанодисперсными структурами." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Силова електроніка та енергоефективність"* 2 (2010): 293-296.

28. Мачулянский, А. В. "Высокочастотная проводимость наноразмерных металлических частиц." *Электроника и связь. Тематический выпуск "Проблемы электроники"* 1 (2007): 41-45.

29. Мачулянский, А. В., и др. "Применение наноструктурных материалов для улучшения теплоотвода в устройствах силовой электроники."

*Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Силова електроніка та енергоефективність" 3 (2006): 27-29.*

30. Мачулянский, А. В., и В. А. Попов. "Терморегулирующие покрытия в устройствах силовой электроники." *Технічна електродинаміка. Тематичний випуск "Проблеми сучасної електроніки" 5 (2006): 87-88.*
31. Мачулянский, А. В., В. В. Пилинский, Д. Д. Татарчук, и В. Б. Швайченко. "Возможности повышения эффективности экранирования электромагнитного поля наноструктурными материалами." *Технічна електродинаміка 1 (2011): 350-353.*
32. Борисова, А. В., А. В. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, и Ю. И. Якименко. "Влияние структуры и состава полимеруглеродных нанокомпозитов на их электромагнитные свойства." *Технічна електродинаміка 1 (2011): 332-335.*

*Список публікацій здобувача за темою дисертації які додатково відображають наукові результати дисертації*

33. Machulianskyi, O., B. Babych, and V. Machulianskyi. "Optical filters on the basis of composite nanodimensional structures." *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Радіофізика та електроніка 1.25 (2017): 34-37.*

(GOOGLE SCHOLAR)

34. Патент на корисну модель № 97514 Україна. Нанокомпозитні структури з заданими характеристиками для використання як багатофункціональних енергозберігаючих світлопрозорих покриттів / Борисова О. В., Мачулянський О. В., Родіонов М. К., Якименко Ю. І. // № u201406267. Опубл. 25.03.2015 р., бюл. № 6, МПК G02B 5/20 (2006.01).
35. Патент на корисну модель № 108530 Україна. Композитні металодіелектричні поглинаючі структури для захисту від нвч випромінювання в широкому діапазоні частот / Борисова О. В.,

Вербицький В. Г., Мачулянський О. В., Родіонов М. К. // № u201512686. Опубл. 25.07.2016 р., бюл. № 14, МПК G12В 17/00 (2016.01).

*Список публікацій здобувача за темою дисертації які засвідчують апробацію матеріалів дисертації*

36. Bovtun, V., A. Borisova, M. Kempa, A. Machulyansky, D. Nuzhnyy, M. Savinov, J. Petzelt, and Y. Yakymenko. *Broadband dielectric spectra and microwave absorbing/shielding efficiency of dielectric-conductor nanocomposites*, Proceedings of the 20th International Conference on Composite Materials, Copenhagen, 19-24 July 2015.  
(WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
37. Borisova, A., A. Machulyansky, Y. Yakimenko, V. Bovtun, M. Kempa, and M. Savinov. *Microwave dielectric, magnetic and shielding properties of composites of metal nanoparticles and epoxy resin*, Proceedings of the IEEE Progress in Electromagnetics Research Symposium, Stockholm, 12-15 August 2013.  
(WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
38. Borisova, A., A. Machulyansky, Y. Yakimenko, V. Bovtun, M. Kempa, and M. Savinov. *Broadband dielectric and conductivity spectra of dielectric-metal nanocomposites for microwave applications*, Proceedings of the IEEE 33rd International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 16-19 April 2013.  
(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
39. Borisova, A., A. Machulyansky, M. Rodionov, Y. Yakimenko, V. Bovtun, M. Kempa, and B. Bondar. *Conductivity of metal (Al, Cu)-dielectric composites and modeling of the single- and multi-layer composite coatings for microwave applications*, Proceedings of the IEEE 34th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 16-19 April 2014.

(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)

40. Borisova, A., A. Machulyansky, Y. Yakimenko, V. Bovtun, M. Kempa, M. Savinov and B. Bondar. *Modeling of metal-dielectric nanocomposite coatings with ferromagnetic inclusions for ensuring electromagnetic protection of electronic devices*, Proceedings of the IEEE 34th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 16-19 April 2014.

(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)

41. Borisova, A., A. Machulyansky, M. Rodionov, Y. Yakimenko, and B. Babych. *Properties of aluminum oxynitride films prepared by reactive magnetron sputtering*, Proceedings of the IEEE 34th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 16-19 April 2014.

(WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)

42. Borisova, A., A. Machulyansky, M. Rodionov, V. Verbitskiy, Y. Yakimenko, and B. Babych. *Energy-efficient optically transparent coating based on a metal-dielectric composites*, Proceedings of the IEEE 35th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 21-24 April 2015.

(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)

43. Borisova, A., B. Babych, A. Machulyansky, V. Verbitskiy, and Y. Yakimenko. *Dimensional dependencies of optical parameters of nanodimensional metal particles*, Proceedings of the IEEE 36th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 19-21 April 2016.

(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)

44. Babych, B., A. Borisova, A. Machulyansky, V. Machulyansky, M. Rodionov, Y. Yakimenko. *Film coatings that are transparent in the visible spectral region with shielding properties in the microwave range*, Proceedings of the IEEE 37th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 18-20 April 2017.



(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)

45. Babych, B., O. Borisova, O. Machulianskyi, M. Rodionov, V. Verbitskiy, and V. Machulianskyi ; Y. Yakymenko. *Investigation of the structure and optical properties of thin copper films*, Proceedings of the IEEE 38th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 24-26 April 2018.

(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)

46. Babych, B., O. Borisova, O. Machulianskyi, M. Rodionov, D. Koroliouk, V. Machulianskyi, and Y. Yakymenko. *Applications of metal-dielectric nanocomposite structures in information systems*, Proceedings of the IEEE 38th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 24-26 April 2018.

(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)

47. Babych, B., Y. Yakymenko, M. Rodionov, O. Machulianskyi, and V. Seker. *Infrared spectra of metal-dielectric nanostructured phosphate class complexes*, Proceedings of the IEEE 39th International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 16-18 April 2019.

(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)

48. Диденко, Ю. В., А. В. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, О. В. Теличкина, и Ю. И. Якименко. *СВЧ-характеристики металлодиэлектрических нанокompозитных материалов*, Материалы 20-й Международной Крымской конференции "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии", Севастополь, 13-17 сентября 2010 г.

(SCOPUS, GOOGLE SCHOLAR)

49. Борисова, А. В., А. В. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, и Ю. И. Якименко. *Нанокompозитные материалы полимер-углерод*, Материалы 21-й Международной Крымской конференции "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии", Севастополь, 12-16 сентября 2011 г.

(SCOPUS, GOOGLE SCHOLAR)

50. Бондарь, Б. М., А. В. Борисова, А. В. Мачулянский, и Ю. И. Якименко.  
*Характеристики радиопоглощающих композитных покрытий на основе нанодисперсных частиц*, Материалы 22-й Международной Крымской конференции "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии", Севастополь, 12-14 сентября 2012 г.  
(SCOPUS, GOOGLE SCHOLAR)
51. Борисова А. В., В. П. Бовтун, А. В. Мачулянский, М. Кемпа, и Ю. И. Якименко.  
*Электродинамические характеристики нанокompозитов металл-диэлектрик с ферромагнитными включениями*, Материалы 23-й Международной Крымской конференции "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии", Севастополь, 12-14 сентября 2013 г.  
(SCOPUS, GOOGLE SCHOLAR)
52. Telychkina, O., A. Machulyansky, D. Tatarchuk, and Y. Yakimenko.  
*Nanocomposite materials on the base of polymer-carbon*, Proceedings of the 34th International Spring Seminar on Electronics Technology, Tatras, 11-15 May 2011.  
(SCOPUS, WEB OF SCIENCE)
53. Machulyansky, A., D. Tatarchuk, O. Telychkina, and Y. Yakimenko.  
*Electrophysical properties of nanocomposite materials on the base of structures metal-dielectric*, Proceedings of the 33rd International Spring Seminar on Electronics Technology, Warsaw, 12-16 May 2010.  
(WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
54. Machulyansky, A., D. Tatarchuk, and Y. Yakimenko. *The layered nanocomposite coatings for protecting electronic devices from electromagnetic radiation*, Proceedings of the 35th International Spring Seminar on Electronics Technology, Bad Aussee, 9-13 May 2012.  
(SCOPUS, WEB OF SCIENCE, GOOGLE SCHOLAR)
55. Machulyanskij, A., M. Lortkipanidze, I. Kulbachka, N. Matveeva, and M. Fadiev. *Electrophysical properties of dielectrics based on rare-earth*

*metals for MOS structures*, Proceedings of the IEEE 31st International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 10-13 April 2012.

*Здобувачем проведено аналіз та узагальнення отриманих результатів.*

56. Machulyanskiy, A. V., V. V. Pilinsky, V. B. Shvaichenko, and Sh. Shalileh. *Increasing effectiveness of electronic equipment shielding by nanostructural composite materials*, Proceedings of the IEEE 31st International Scientific Conference "Electronics and Nanotechnology", Kyiv, 10-13 April 2012.

57. Machuliansky, A., V. Pilinsky, O. Telychkina, M. Rodionova, Z. Joskiewicz, and T. Wieckowski. *Application of nanostructured materials ensuring the electromagnetic compatibility of power electronic*, Proceedings of the International Symposium EMC Europe 2010, Wroclaw, 13-17 September 2010.

58. Мачулянский, А. В., О. В. Теличкина, и В. А. Мачулянский. *Анализ эффективности применения наноструктурных систем для защиты информации от утечки по техническим каналам*, Материалы 12-й Международной научно-технической конференции SAIT 2010, Киев, 25-29 мая 2010 г.

59. Диденко, Ю. В., А. В. Мачулянский, В. А. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, и Ю. И. Якименко. *Защитные материалы СВЧ-диапазона на основе нанодисперсных структур металл-диэлектрик*, Материалы 6-й Международной научно-технической конференции "Современные информационно-коммуникационные технологии", Ливадия, 4-8 октября 2010 г.

60. Мачулянский, А. В., В. В. Пилинский, В. А. Мачулянский, О. В. Теличкина, и В. Б. Швайченко. *Модель наноструктурного электромагнитного экрана*, Материалы 6-й Международной научно-технической конференции "Современные информационно-коммуникационные технологии", Ливадия, 4-8 октября 2010 г.

- 61.Борисова, А. В., Ю. В. Диденко, А. В. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, и Ю. И. Якименко. *Диэлектрические свойства модифицированных кристаллов со структурой силленита*, Материалы 7-й Международной научно-технической конференции "Современные информационно-коммуникационные технологии", Ливадия, 4-8 октября 2011 г.
- 62.Борисова, А. В., Ю. В. Диденко, А. В. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, и Ю. И. Якименко. *Термодиэлектрические свойства медьсодержащих нанокмполитов*, Материалы 4-й Международной научной конференции "Функциональная база наноэлектроники", Кацивели, 30 сентября - 3 октября 2011 г.
- 63.Борисова, А. В., Ю. В. Диденко, А. В. Мачулянский, Д. Д. Татарчук, и Ю. И. Якименко. *Наноструктурные композитные металл-диэлектрические материалы для СВЧ-приборов*, Материалы 7-й Международной научно-технической конференции "Современные информационно-коммуникационные технологии", Ливадия, 4-8 октября 2011 г.
- 64.Борисова, О. В., Б. Б. Бабич, В. Г. Вербицкий, О. В. Мачулянский, и В. О. Смілик. *Енергозберігаючі нанокмполитні покриття на основі нікелю*, Матеріали 4-ї Міжнародної науково-практичної конференції "Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки", Чернівці, 23-25 жовтня 2014 р.
- 65.Борисова, О. В., В. Г. Вербицкий, А. В. Мачулянский, и М. К. Родионов. *Частотні характеристики комплексної діелектричної проникності метал-діелектричних композитів на основі немагнітних металів*, Матеріали 8-ї Міжнародної наукової конференції "Функциональная база наноэлектроники", Одеса, 14-18 вересня, 2015 р.
- 66.Мачулянский, О. В., та Б. Б. Бабич. *Оптичні характеристики нанодисперсних металодіелектричних плівок*, Матеріали 8-ї науково-

практичної конференції "Перспективні напрямки сучасної електроніки", Київ, 14-15 травня 2014 р.

67. Machulyansky, A., and B. Babych. *Energy-saving nanocomposite coverings on the basis of copper*, Proceedings of the 10th International Conference "Electronics and applied physics", Kyiv, 22-25 October 2014.
68. Machulyansky, A., and B. Babych. *Dielectric-metal composites with dispersed inclusions of copper for microwave applications*, Proceedings of the 11th International Conference "Electronics and applied physics", Kyiv, 21-24 October 2015.
69. Machulyansky, A., B. Babych, and V. Machulyansky. *Cutting filters based on composite nanoscale structure*, Proceedings of the 12th International Conference "Electronics and applied physics", Kyiv, 19-21 October 2016.
70. Machulyansky, A., B. Babych, and V. Machulyansky. *Optical filters on the basis of composite systems with nanodimensional inclusions of metals*, Proceedings of the 13th International Conference "Electronics and applied physics", Kyiv, 24-27 October 2017.
71. Machulianskyi, O., B. Babych, and V. Machulianskyi. *Application of evolutionary algorithm for modeling and optimization of selective systems*, Proceedings of the 14th International Conference "Electronics and applied physics", Kyiv, 23-26 October 2018.
72. Мачулянський, О. В., Б. Б. Бабич, та В. О. Мачулянський. *Електродинамічне моделювання композитів на основі діелектричної матриці з включеннями феромагнітних металів*, Матеріали 5-ї Міжнародної науково-практичної конференції "Фізико-технологічні проблеми передавання, обробки та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах", Чернівці, 3-5 листопада 2016 р.
73. Мачулянский, А. В., Б. Б. Бабыч, и В. А. Мачулянський. *Математическое моделирование многофункциональных покрытий*, Матеріали 18-ї Міжнародної конференції з математичного моделювання, Херсон, 18-22 вересня 2017 р.

74. Machulianskyi, O. V., B. B. Babych, and V. O. Machulianskyi. *Modeling of an electromagnetic response of single-layer nanocomposite coatings*, Materials of 19th international conference of mathematical modelling is dedicated to 250 anniversary from the birthday Jean-Baptiste Joseph Fourier, Kherson, 17-21 September 2018.
75. Machulyansky, A., B. Babych, and V. Machulyansky. *Modelling of electromagnetic parameters of two-dimensional nanostructural system taking into account statistics of distribution of nanoparticles on the sizes*, Матеріали 9-ї Міжнародної наукової конференції "Функціональна база наноелектроніки", Одеса, 18-23 вересня 2017.
76. Мачулянський, О. В., Б. Б. Бабич, та В. П. Секер. *Просвітлюючі покриття на основі наноструктурних металодіелектричних композитів*, Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції "Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка", Кременчук, 17-19 травня 2018 р.
77. Мачулянський, О. В., Б. Б. Бабич, та В. О. Мачулянський. *Визначення факторів ефективності поглинання та розсіювання наночастинок нікелю*, Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції I Міжнародний симпозіум Практичне застосування нелінійних динамічних систем в інфокомунікаціях, Чернівці, 9-11 листопада 2017 р.
78. Мачулянський, О. В. *Оптичні характеристики нанорозмірних частинок хрому*, Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції I Міжнародний симпозіум Практичне застосування нелінійних динамічних систем в інфокомунікаціях, Чернівці, 9-11 листопада 2017 р.
79. Мачулянський, О. В., Б. Б. Бабич, В. О. Мачулянський, та Н. П. Тарасовська. *Моделювання наноструктурних металодіелектричних систем для використання в якості оптичних*

*фільтрів*, Матеріали 17-ї Міжнародної конференції з математичного моделювання, Херсон, 10 вересня 2016 р.

80. Мачулянський, О. В., Б. Б. Бабич, та В. О. Мачулянський. *Селективні властивості нанокompозитних металодіелектричних структур в оптичному діапазоні*, Матеріали VII Міжнародної науково-практичної конференції "Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах", Чернівці, 8-10 листопада, 2018.
81. Machulianskyi O. V., B. B. Babych, and V. O. Machulianskyi. Approximation models of functional systems with nanocomposite components, Materials of 20th international conference of mathematical modelling, Kherson, 16-20 September 2019.

## ДОДАТОК 2

### ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на:

- XXVII міжнародній науково-технічній конференції “Проблемы электроники” (м. Київ, 2007 р.);
- XII, XIII, XIV, XV, XVI міжнародній науково-технічній конференції “Силовая электроника та энергоефективність” (м. Алушта, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010 рр.);
- XII міжнародній науково-технічній конференції “Системный анализ и информационные технологии SAIT 2010” (м. Київ, 2010 р.);
- міжнародній науково-технічній конференції “Проблеми сучасної електроніки” (м. Київ, 2006, 2010, 2011 рр.);
- 20th International Symposium EMC Europe 2010 (Wroclaw, Poland, 2010); XX, XXI, XXII, XXIII міжнародная Крымская конференция “СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии” (м. Севастополь, 2010, 2011, 2012, 2013 рр.);
- VI, VII міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні інформаційно-комунікаційні технології» (смт. Лівадія, 2010, 2011 рр.);
- IV міжнародная научная конференция "Функциональная база нанoeлектроники" (смт. Кацівелі, 2011);
- VIII, IX Міжнародна наукова конференція "Функциональная база нанoeлектроники" (м. Одеса, 2015, 2017 рр.);
- VIII науково-практична конференція "Перспективні напрямки сучасної електроніки" (м. Київ, 2014 р.);
- IV міжнародна науково-практична конференція "Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки" (Чернівці, 2014 р.);



- V міжнародна науково-практична конференція "Фізико-технологічні проблеми передавання, обробки та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах" (м. Чернівці, 2016р.) ;
- VI міжнародній науково-практичній конференції I Міжнародний симпозіум "Практичне застосування нелінійних динамічних систем в інфокомунікаціях" (м. Чернівці, 2017 р.);
- VII міжнародній науково-практичній конференції "Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах" (м. Чернівці, 2018 р.);
- V міжнародній науково-практичній конференції "Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка", (м. Кременчук, 2018);
- XVII, XVIII, XIV Міжнародна конференція з математичного моделювання (м. Херсон, 2016, 2017, 2018, 2019 pp.);
- 32nd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2009) "Technology Integration, the path to New Solutions in the Modern Electronics" (Brno, Czech, 2009);
- 33rd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2010), (Warsaw, Poland, 2010); 34rd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2011 High Tatras), (Tatras, Slovakia, 2011);
- X, XI, XII, XIII, XIV міжнародній науково-технічній конференції "Electronics and applied physics" (м. Київ, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018 pp.);
- 20th International Conference on Composite Materials (Copenhagen, Denmark, 2015);
- IEEE Progress in Electromagnetics Research Symposium (Stockholm, Sweden, 2013); 35th International Spring Seminar on Electronics Technology (Bad Aussee, Austria, 2012);

- 29th, 30th, 31st, 32nd, 33rd, 34th, 35th, 36th, 37th, 38th, 39th міжнародній науково-технічній конференції “Electronics and Nanotechnology (ELNANO)” (м. Київ, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019 pp.);

### ДОДАТОК 3.

#### Документи про використання результатів дисертаційної роботи

"ЗАТВЕРДЖУЮ"

Проректор з наукової роботи  
Національного технічного  
університету України  
«Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»

В.А. Пасічник  
10 2019 р.



#### АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи Мачулянського Олександра Вікторовича на тему «Наноструктурні металодіелектричні системи з прогнозованими електромагнітними характеристиками» при виконанні науково-дослідної роботи «Функціональні пристрої на основі композитних наноструктур»

Комісія у складі голови в. о. зав. кафедри мікроелектроніки к.т.н., проф. Борисова О.В. та членів к.ф.-м.н., проф. Родіонова М.К., к.т.н., доц. Коваль В.М. склала даний акт про те, що результати дисертаційної роботи Мачулянського О.В. а саме:

- розроблені алгоритми визначення дисперсійних та інтегральних оптичних характеристик металодіелектричних структур;
- результати дослідження взаємозв'язку оптичних властивостей металодіелектричних покриттів (отриманих методом вакуумного осадження) з параметрами та мікроструктурою їх компонент.

використані при виконанні НДР «Функціональні пристрої на основі композитних наноструктур» (№ державної реєстрації 0116U008156).

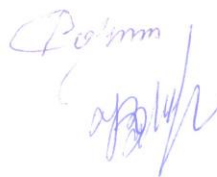
Голова комісії  
В. о. завідувача кафедри мікроелектроніки  
к.т.н., проф.



О.В. Борисов

Члени комісії:

к.ф.-м.н., проф.



М.К. Родіонов

к.т.н., доц.

В.М. Коваль

"ЗАТВЕРДЖУЮ"

Перший проректор  
Національного технічного  
університету України  
«Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»



Ю.І. Якименко  
В.В. Коваль  
09 2019 р.

### АКТ

про використання у навчальному процесі кафедри мікроелектроніки  
Національного технічного університету України «Київський політехнічний  
інститут імені Ігоря Сікорського» результатів, одержаних при виконанні  
дисертаційної роботи Мачуляньського Олександра Вікторовича на тему  
«Наноструктурні металодіелектричні системи з прогнозованими  
електромагнітними характеристиками»

Комісія у складі голови в. о. зав. кафедри мікроелектроніки к.т.н., проф.  
Борисова О.В. та членів к.ф.-м.н., проф. Родіонова М.К., к.т.н., доц.  
Коваль В.М. склала даний акт про те, що наукові розробки та результати  
дисертаційної роботи доцента кафедри мікроелектроніки Мачуляньського О.В.,  
використані у навчальному процесі кафедри мікроелектроніки, а саме  
використовуються в лекційних і практичних заняттях з дисциплін  
«Твердотільна електроніка», «Технологічні основи електроніки», «Технологія  
напівпровідникових приладів та інтегральних схем», «Елементний і  
структурний аналіз», а також під час виконання кваліфікаційних робіт  
студентів (магістрів, аспірантів) кафедри.

Голова комісії  
В. о. завідувача кафедри мікроелектроніки  
к.т.н., проф.

О.В. Борисов

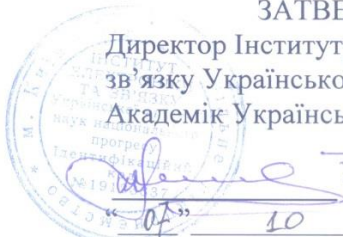
Члени комісії:

к.ф.-м.н., проф.

М.К. Родіонов

к.т.н., доц.

В.М. Коваль

ЗАТВЕРДЖУЮ  
 Директор Інституту електроніки та зв'язку  
 Української академії наук,  
 Академік Української академії наук,  
  
**Т. М. Наритник**  
 2016 р.

**АКТ**  
**про впровадження результатів дослідницької роботи**  
**Мачулянского Олександра Вікторовича,**  
**поданої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук**  
**за спеціальністю 05.27.01 – твердотільна електроніка,**  
**виконаної в НТУУ «КПІ ім.Ігоря Сікорського»**

Комісія у складі:

голова комісії – головний інженер Войтенко Олександр Григорович,

члени комісії:

- старший науковий співробітник Радзіховський Василь Миколайович,

- начальник лабораторії Поршнев Володимир Леонідович

склали цей акт про те, що в Інституті електроніки та зв'язку Української академії наук використано наступні матеріали дисертаційної роботи Мачулянского О.В., поданої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук:

- фізико- та аналітико-технологічні засади, що дозволяють проводити моделювання, прогнозування та оптимізацію параметрів функціональних покриттів;

- алгоритмічне забезпечення, що дозволяє визначати електромагнітні параметри для створення композиційних наноструктурних систем з урахуванням їхньої мікроструктури та розмірних ефектів.

- практичні рекомендації стосовно фізико-технологічного підходу формування наноструктурних композитних систем та створення на їх основі функціональних покриттів з заданими спектральними характеристиками для використання в пристроях оптоелектроніки, телекомунікації та НВЧ-техніки.

Результатом використання функціональних покриттів на основі композитних структур з нанорозмірними металевими включеннями є покращення характеристик в пристроях телекомунікації та НВЧ-техніки, досягнуто рівня ефективності екранування до 40 дБ та ефективності поглинання електромагнітного випромінювання до 20 дБ в діапазоні частот вище 500 МГц.

**Голова комісії:**

Головний інженер



Войтенко О.Г.

**Члени комісії:**

Старший науковий

співробітник



Радзіховський В.М.

начальник лабораторії



Поршнев В.Л.



ООО "ИРИ"

Россия, Республика Татарстан  
г. Казань, ул. Дементьева, 2 В  
e-mail : iri@telecet.ru  
тел. (8432) 71-33-70, факс 10-52-61  
внут. 2-24, 3-68, 2-57

р/с 40702810400000000987,  
к/с 30101810900000000767,  
в ТатИнвестБанке г. Казани  
ИНН 1655005940, БИК 049209767  
ОКОНХ 16512, ОКПО 278826727

## АКТ

О внедрении результатов научных исследований  
Мачулянского Александра Викторовича  
в технологический процесс изготовления теплосберегающих  
и декоративных пленочных покрытий на предприятии  
"ИРИ" (Россия, г.Казань, ул.Бухарская, 1).

Мы ниже подписавшиеся, директор предприятия "ИРИ" Мифтаков Р.А.,  
главный технолог Лобанов В. И., главный конструктор Тимофеев А.В.  
составили настоящий акт в том что в разработке и производстве  
металлодиэлектрических покрытий, на предприятии "ИРИ" использованы  
ряд положений научных исследований Мачулянского А. В.:

-установленные зависимости между оптическими характеристиками  
металлодиэлектрических слоев и их структурными параметрами  
позволили оптимизировать технологический процесс синтеза  
теплосберегающих покрытий с заданными свойствами,  
-технологические рекомендации по нанесению  
металлодиэлектрических покрытий с дисперсной металлической фазой  
на объемные и плоские изделия большой площади.

Директор фирмы "ИРИ"



Главный конструктор



Главный технолог




Р.А. Мифтаков

А.В. Тимофеев

В.И. Лобанов

"ЗАТВЕРДЖУЮ"

Проректор з наукової роботи  
Національного технічного

університету України

«Київський політехнічний інститут

імені Георгія Сікорського»

В.А. Пасічник

10 2019 р.



АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи Мачулянського Олександра Вікторовича на тему «Наноструктурні металодіелектричні системи з прогнозованими електромагнітними характеристиками» при виконанні науково-дослідної роботи «Електронні властивості та елементи симетрії нанорозмірних твердих тіл»

Комісія у складі голови в. о. зав. кафедри мікроелектроніки к.т.н., проф. Борисова О.В. та членів к.ф.-м.н., проф. Родіонов М.К., к.т.н., доц. Коваль В.М. склала даний акт про те, що результати дисертаційної роботи Мачулянського О.В., а саме:

- розроблені експериментально-аналітичні методи оцінки електромагнітних параметрів нанорозмірних компонент;
- результати дослідження впливу нанорозмірних компонент в металодіелектричних системах на їх властивості.

використані при виконанні НДР «Електронні властивості та елементи симетрії нанорозмірних твердих тіл» (№ державної реєстрації 0118U001522).

Голова комісії

В. о. завідувача кафедри мікроелектроніки  
к.т.н., проф.

О.В. Борисов

Члени комісії:

к.ф.-м.н., проф.

М.К. Родіонов

к.т.н., доц.

В.М. Коваль