

УДК 539.21;541.182;548.5;620.18;681.586

*П.П. Москвін<sup>а</sup>, В. Садовскі<sup>б</sup>, В.Б. Крижанівський<sup>а</sup>, Г.В. Скиба<sup>а</sup>, Л.Г. Полонський<sup>а</sup>***МУЛЬТИФРАКТАЛЬНИЙ АНАЛІЗ ГЕОМЕТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НАНОФОРМ, ЩО ФОРМУЮТЬСЯ НА ПОВЕРХНІ НАДТОНКИХ ШАРІВ ZnO ТА ZnO–CdO, СИНТЕЗОВАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**<sup>а</sup> Державний університет «Житомирська політехніка», м. Житомир, Україна<sup>б</sup> Гданський технологічний університет, м. Гданськ, Польща

Модифікованою золь-гель технологією синтезовано надтонкі плівки в системах ZnO та ZnO–CdO, що призначені для застосування як прозорі електроди для сучасних оптоелектронних приладів. Визначено діапазони параметрів обраного технологічного процесу, що дозволяють відновлювано отримувати якісні шари матеріалу на підкладках із скла. Морфологію поверхні в залежності від умов перебігу синтезу досліджено методом скануючої електронної мікроскопії. Фотографічні зображення поверхні слугували основою для виконання мультифрактального аналізу площі поверхні та об'ємів наноформ, які утворюються на поверхні одержаних шарів. Знайдено залежності мультифрактальних параметрів поверхневих наноформ, що характеризують стан поверхні в залежності від температури остаточного відпалу шарів. Показано існування взаємозв'язків між числами Реньї та параметрами фрактального упорядкування, що описують геометрію поверхні шарів, і температурою остаточного відпалу. Чисельні значення фрактальних характеристик поверхні, що отримано, використано для оцінювання впливу геометрії поверхні на величину мольної поверхневої енергії плівки.

**Ключові слова:** золь-гель технологія, надтонкі плівки систем ZnO та ZnO–CdO, морфологія поверхні, СЕМ аналіз поверхні, поверхневий рельєф, мультифрактальний аналіз.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-133-6-115-123

**Вступ**

Розробка відтворюваної технології формування прозорих електродів є частиною фізико-хімічної і технологічної задачі створення ефективної напівпровідникової гетероструктури для оптико-електронних приладів сучасної ІК-фотоелектроніки і сонячної енергетики. На сьогодні як прозорі електроди в таких пристроях все частіше розглядається надтонкий шар оксиду цинку. Оксид цинку – це напівпровідник, що має значну величину забороненої зони  $E_g=3,32$  eV, і який є прозорим у видимому та ІЧ-діапазоні довжин електромагнітних хвиль [1]. Найважливішим параметром надтонкого шару є морфологія його поверхні, яка визначається його поверхневим рельєфом. Рельєф поверхні шарів є дзеркалом, в якому знаходять своє відображення не тільки кристалохімічні властивості об'єму фази, але і всі обрані умови його синте-

зу. Тому вивчення поверхневого рельєфу шарів на нанорівні, і також його кількісна характеристика, становлять важливі завдання на стадії розробки керованих технологій одержання матеріалу для його подальшого використання в електронних приладах.

Надтонкі плівки оксиду цинку досить часто синтезують за допомогою традиційної золь-гель технології. Основні стадії такого процесу добре відомі і їх умови проведення проаналізовані досить докладно [1–3]. Однією із важливих переваг золь-гель процесу синтезу матеріалу є відносна незалежність етапів його здійснення. Така ситуація відкриває можливість його поетапної модернізації. Найважливішими стадіями золь-гель процесу є стадії формування вихідного гелю і остаточного відпалу синтезованих шарів. Необхідно відмітити, що саме умови проведення кінцевого відпалу матеріалу практично

задають остаточні кристалографічні і електрофізичні параметри шарів.

Одним з найбільш ефективних і наочних методів вивчення поверхні напівпровідникових шарів на нанорівні є скануюча електронна мікроскопія (спектроскопія вторинних електронів). Висока роздільна здатність для елементів поверхні на отриманих зображеннях відкриває можливість ефективного застосування таких даних для подальшої їх математичної обробки з метою отримання кількісних характеристик поверхні шарів. Як математичний метод аналізу геометричних параметрів складних поверхневих наноформ в роботі використовувався метод мультифрактального аналізу (МФА). Саме фрактальний аналіз дає можливість кількісно охарактеризувати параметри наноформ, які формують поверхневий рельєф і які дуже складно описати класичними геометричними фігурами.

У той же час, досвід застосування фрактального аналізу для кількісного опису стану поверхні показує, що використання Хаусдорфової розмірності як вихідного параметра відповідної поверхні, суттєво обмежує інформативний обсяг таких кількісних даних [5–7]. Це пов'язано з відносно незначною залежністю показника степеня (Хаусдорфової розмірності) у відповідних степеневих рядах від форми даної поверхні. Цей недолік фрактального аналізу зникає при переході до МФА, коли для кількісного опису складних геометричних форм використовується весь спектр чисел Реньї, а не тільки його окремий випадок – Хаусдорфова розмірність.

Представлена ситуація дозволила сформулювати наступний підхід до здійснення кількісних досліджень морфології поверхні шарів і пошуку взаємозв'язків параметрів поверхневого рельєфу з умовами остаточного відпалу шарів систем ZnO і ZnO–CdO в процесі їх золь-гель синтезу. Отже, метою цієї роботи є пошук кількісних взаємозв'язків між фрактальними параметрами поверхневого рельєфу шарів зазначених систем і температурними умовами проведення остаточного відпалу шарів. Для кількісного опису стану поверхні залежно від умов проведення синтезу був застосований МФА. Як геометричні параметри для фрактального опису поверхні були обрані площа поверхні і об'єм наноформ. Природно, що такого роду дані знаходилися шляхом чисельної обробки відповідних SEM фотографій поверхні синтезованих шарів. Реалізація описаних вище процедур дозволила отримати кількісні взаємозв'язки між параметрами МФ спектів від об'єму і площі

поверхні наноформ, які формуються на поверхні шарів, синтезованих золь-гель методом, від температури відпалу. Подібний підхід був нами раніше успішно застосований в [4,5] для пошуку взаємозв'язків між параметрами МФ спектрів від поверхні шарів і умовами синтезу надтонких плівок твердих розчинів  $Zn_xCd_{1-x}Te$  різними вакуумними технологіями.

Корисність отриманих кількісних даних про фрактальні характеристики поверхні шарів, в подальших дослідженнях, доводиться їх використанням для аналізу залежності питомої мольної поверхневої енергії від параметрів нанорельєфу поверхні. Виконані оцінки показують можливість використання фрактальних параметрів поверхні для розрахунку величини вкладу поверхневої енергії в загальний енергетичний баланс наносистеми.

#### **Методика проведення експериментів та розрахунків**

##### *Особливості синтезу шарів золь-гель методом і SEM досліджень*

Процес отримання плівок в системах ZnO і ZnO–CdO, який реалізований в роботі, в цілому, відповідав типовому процесу осадження шарів напівпровідників цією технологією [1–3]. Для формування золів використовувалися наступні хімічні реактиви: прекурсор – тетраетоксисилан (ТЕОС)  $Si(OC_2H_5)_4$ , розчинник – розчин етилового спирту у воді. Хімічна реакція каталізувалась соляною кислотою. Для легування силікатної матриці використовувався допант – цинк нітрат  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

Процес приготування золів відбувався відповідно до наступних технологічних етапів. На першому етапі протягом 30 хв при кімнатній температурі виконувалась реакція обмінної взаємодії тетраетоксисилану  $Si(OC_2H_5)_4$  з етиловим спиртом. Гідроліз протікав шляхом введення в отриманий розчин дистильованої води у співвідношенні 4:1 і соляної кислоти (20–50 мкл) як каталізатора. Процес хімічної взаємодії супроводжувався інтенсивним перемішуванням розчину протягом 1 год. Ортосилікатна кислота, яка синтезувалась шляхом поліконденсації, утворювала головний ланцюг полімерної молекули золю. Саме отриманий таким чином розчин – золь ортосилікатної кислоти, що володіє плівкоутворюючими властивостями, і був метою даного етапу синтезу [1,2]. На цьому ж етапі в розчин вводили розраховану кількість прекурсор – сіль цинк нітрату  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Це дозволяло сформувати прозорий розчин кремнезоль заданого складу. Найбільша кількість експери-

ментів по синтезу шарів була проведена із зорем наступного складу 50 ZnO+50 SiO<sub>2</sub> мас.%. Отриманий розчин золю наносили на підкладки, які були попередньо підготовлені шляхом хімічного травлення їх поверхні в кислоті. Як підкладки в переважній кількості експериментів використовувалося скло. Це дозволяло звести до мінімуму вплив кристалографічних і механічних властивостей підкладки на процес формування остаточної властивостей синтезованих шарів.

Необхідні властивості шару гелю на поверхні підкладки формувалися методом центрифугування на наступній стадії процесу. Параметрами, які контролювали цей етап процесу, були обрані: час нанесення золю на підкладку, кількість обертів і місце розміщення підкладки на тримачі при центрифугуванні. Діапазони варіацій цих параметрів були знайдені при проведенні попередніх установочних експериментів. Основним критерієм якості проведення цієї стадії процесу була вимога отримання суцільних плівок заданої товщини. Знайдені діапазони зміни зазначених параметрів даного процесу були наступні: приготований золь витримувався протягом 2 год, на горизонтально розташовану підкладку наносили 50 мкл золю. Центрифугування проводилося протягом 2 хв при 3600 об./хв.

Завершальним етапом золь-гель технологічного процесу був відпал сформованих плівок. На цій стадії відбувалося видалення розчинника як з пор на поверхні, так із об'єму плівки, синерезис золю, протікали хімічні реакції роз-

паду цинк нітрату і ортосилікатної кислоти. Складність і багатостадійність фізико-хімічних процесів, що протікають в такому методі синтезу, стимулювало проведення відпалу в два етапи. Це дозволило істотно поліпшити морфологічну якість поверхні плівок. Низькотемпературному етапу відповідала температура 80–90°C. Температура остаточного відпалу в виконаних експериментах розглядалася як незалежна змінна і її величина варіювалася в діапазоні від 200 до 500°C. Високотемпературна стадія відпалу для всіх зразків тривала 10 хв.

Відповідно до виконаних рентгенодифрактометричних вимірів [3], плівки, отримані в роботі золь-гель методом, формують кристалічну фазу оксиду цинку зі структурою вюрцита. Вагомим підтвердженням сказаного були чіткі дифракційні піки на дифрактограмах, які відповідали відбиттю рентгенівського випромінювання від площин з кристалографічною орієнтацією (100), (002), (101).

Типові SEM зображення поверхні синтезованих шарів ZnO показані на рис. 1 для різних температур остаточного відпалу.

Поверхня отриманих зразків досліджувалася на скануючому електронному мікроскопі FEI Quanta FEG 250. Робоча напруга мікроскопа 10 кВ. SEM зображення отримували за допомогою кремнієвої голки, вістря якої мало радіус не більше 10 нм.

Вірогідність висновків про існування взаємозв'язків між параметрами МФ спектрів і умовами синтезу шарів передбачає виконання оці-

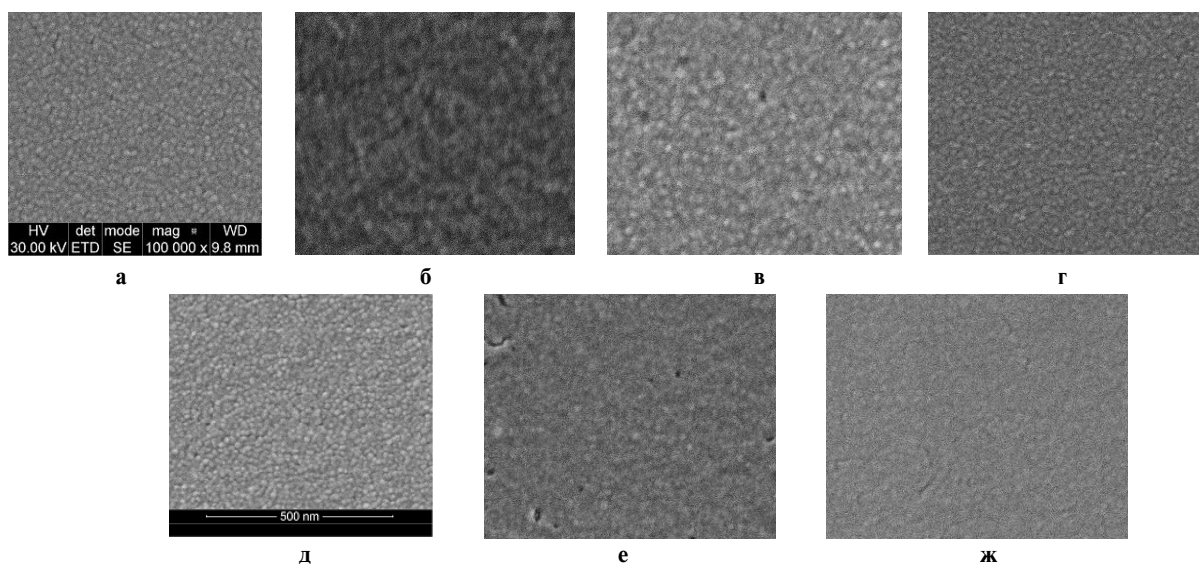


Рис. 1. SEM зображення поверхні плівки ZnO, синтезованої на скляній підкладці. Температури остаточного відпалу: а – 200°C; б – 250°C, в – 300°C, г – 350°C, д – 400°C, е – 450°C, ж – 500°C для 10 хв процесу відпалу. Склад вихідного золю: 50 ZnO+50 SiO<sub>2</sub> мас.%. На фотографіях а і б надано режими отримання зображень і їх лінійний масштаб

нки точності остаточних розрахунків для параметрів МФ спектрів. Оцінки вірогідності даних за МФ параметрами поверхонь показали, що найбільшу невизначеність в остаточні величини шуканих параметрів поверхні дає контрастність зображення, яке залежить, в першу чергу, від встановленого коефіцієнта підсилення мікроскопа. Щоб оцінити величину цієї невизначеності в розрахунках МФ спектрів були використані зображення поверхні, отримані з різними коефіцієнтами підсилення. Цей параметр вимірювання у SEM дослідженнях змінювали від  $10^5$  до  $2 \cdot 10^4$ . Розрахунки параметрів МФ спектрів, виконані для одного і того ж зразка, але з різними коефіцієнтами підсилення дозволили знайти кількісні значення для найбільш ймовірної похибки їх визначення. Отримані таким чином оцінки похибки визначення МФ параметрів наведено нижче на рис. 2–3 спільно з основними результатами кількісної обробки зображень методом МФА.

Досвід роботи з МФ спектрами показав, що остаточні розрахунки МФ параметрів також дещо відрізняються для одного і того ж зразка при варіації положення фотографічної вибірки по поверхні шару. Розрахунки параметрів МФ спектрів для різних областей на поверхні одного і того ж зразка показали, що їх чисельні значення відрізняються один від одного на величини менш 1–3 відн.%. Тому можна стверджувати, що згідно з виконаними оцінками, основну невизначеність при чисельній обробці даних про поверхневий рельєф створює контрастність одержуваного зображення, яка залежить, в першу чергу, від коефіцієнта збільшення мікроскопа. Це дозволило в подальшому аналізі використовувати режим отримання зображень з підсиленням  $10^5$  і підтримувати його постійним для всіх виконаних фотографій поверхні. Отримані SEM зображення поверхні плівок використовувалися для розрахунків МФ спектрів як від площі поверхні, так і об'ємів наночастин, які сформувалися в процесі синтезу шарів.

*Особливості МФА площини та об'ємів поверхневих наночастин*

Принциповим моментом у застосуванні МФА до опису стану обраної системи є конкретний вибір того фізичного параметра, який найбільш повно її характеризує і підлягає фрактальній параметризації. Чітке його виділення дозволить використовувати отримувану про нього кількісну інформацію у подальших фізичних розрахунках. Геометричними параметрами системи, знаходження яких дозволяє повністю оха-

актеризувати стан поверхні, а також дозволить розрахувати величину мольної поверхневої енергії системи в фрактальному наближенні, в даній роботі було обрано площу поверхні та об'єм просторових форм, що спостерігаються на поверхні синтезованих шарів.

Вхідна інформація для реалізації МФА площі поверхні просторових наночастин, що формується на поверхні напівпровідникових плівок, була отримана з аналізу їх SEM зображень. У такій ситуації вхідний математичний параметр для МФА, а саме величина відносної міри фрактального об'єкта  $v_{S,i}$ , повинна розраховуватися у відповідності з наступною формулою

$$v_{S,i} = S_i/S, \quad (1)$$

де  $S_i$  – площа малого майданчика на поверхні шару, знайдена за даними SEM експериментів;  $S$  – площа усєї поверхні, яка аналізується та знайдена за даними її просторового зображення;  $N$  – кількість малих майданчиків, на які розбита поверхня відповідно методу фрактального аналізу [4–7].

Володіючи даними про колір пікселів фотографії, а так само з урахуванням відстаней між точками дискретизації (пікселями на фотографії), методами геометрії неважко розрахувати «елементарну» площу поверхні, яка знаходиться між зазначеними точками. Ця площа в роботі розраховувалася методом триангуляції, тобто площа розміщеного в просторі чотирикутника була розрахована як сума площ двох контактуючих трикутників. Цей результат розглядався як величина площі «елементарного» майданчика  $S_j$ .

При виконанні розрахунків МФ спектрів об'ємів просторових форм, що сформувалися на поверхні плівки, як міру комірки  $v_{V,i}$  приймали відносну величину об'єму просторового рельєфу на фотографічному зображенні, котрий знаходиться в даній комірці розбиття. У такій ситуації вхідний математичний параметр для МФА, а саме величина відносної міри фрактального об'єкта  $v_{V,j}$ , розраховувалася у відповідності до наступної формули

$$v_{V,j} = V_j/V, \quad (2)$$

де  $V_j$  – об'єм рельєфу поверхні шару, що розташовано в даній комірці простору;  $V$  – загальний об'єм, що аналізується та знайдений за даними просторового зображення.

Об'єм поверхневих наночастин, що приймався до уваги в розрахунках, розміщувався в об-

ласті профілю поверхні. Це означає, цей параметр системи є зв'язаним тільки з поверхнею, що формує поверхневий рельєф шару. Кількісні дані за величинами елементарних об'ємів, що аналізувалися, було отримано відповідно методу триангуляції з наступним обчисленням об'ємів пірамід з застосуванням формул елементарної геометрії.

Процедура розрахунків як площі так і елементарних об'ємів виконувалась для всієї сукупності точок цифрового зображення. Це дозволило сформувати масив «елементарних» площ та об'ємів для подальшої їх обробки методами МФА.

Природною частиною МФА при пошуку основних фрактальних характеристик системи є метод грубого розбиття [4–7]. Згідно з методом грубого розбиття фрактального аналізу, побудова міри кожної комірки простору здійснювалась розбиттям простору, що оточує базову множину міри, на  $N$  комірок. Зберегти дані про орієнтацію «елементарних» комірок можливо тільки з використанням просторової геометричної фігури. Природно, що таким просторовим елементом для вивчення поверхні в роботі обраний куб [4–7]. Саме відповідно до методу розбиття на куби виконувався підрахунок міри об'єкта відповідно до формул (1) для площин поверхні або (2) для аналізу розподілу об'ємів. Особливості розробленого нами математичного та програмного забезпечення МФА детально описано в [4,5], де воно було використане для опису стану поверхні напівпровідникових плівок Zn–Cd–Te.

Подальша реалізація методу грубого розбиття для пошуку параметрів МФ спектрів здійснювалась за типовою для цього методу аналізу процедурою [4–7]. При цьому для куба заданого розміру формувалися відповідні статистичні суми:

$$Z_S(q, l_i) = \sum_{i=1}^K v_{S,i}^q \quad \text{та} \quad Z_V(q, l_j) = \sum_{j=1}^K v_{V,j}^q,$$

де  $l_k$  – нормована поточна довжина ребра куба, що використана на поточному кроці в методі грубого розбиття. Зрозуміло, що статистичні суми для площі поверхні формуються на основі формули (1), коли міра об'єкту розраховується через елементарні площини поверхневого рельєфу. В той же час статистичні суми для об'ємів поверхневих форм створюються на базі виразу (2), де вхідною інформацією слугують дані за об'ємами рельєфу, що формують реальну по-

верхню шарів.

Розрахунки узагальнених статистичних сум для зазначених параметрів поверхні шарів, синтезованих золь-гель методом показали, що залежності  $\ln Z_S(q, l_i)$  та  $\ln Z_V(q, l_j)$  від  $\ln l_k$  для обраних значень « $k$ » являють собою сукупності точок, які групуються уздовж прямих ліній. Це є вагомим доказом наявності в системі фрактальної симетрії для обраних її геометричних параметрів. Розрахунок параметрів лінійних регресій між зазначеними параметрами системи здійснювався методом найменших квадратів для кожного з обраних значень параметра. Дані про коефіцієнти лінійної регресії служили основою для розрахунку всіх функцій, що становлять МФ спектр системи [6,7]. Всі характеристичні функції розраховувалися чисельними методами.

Описаний вище підхід дозволив виконати розрахунки МФ спектрів і параметрів для площ і об'ємів поверхневих форм як для зображень, показаних на рис. 1, так і для подібних зображень поверхонь шарів твердих розчинів системи (CdO–ZnO). Як і в [3–6], в якості найбільш інформативних МФ параметрів, що описують просторові характеристики структури поверхні, були обрані числа Реньї  $D_{S,q=0}$ ,  $D_{V,q=0}$  та параметри фрактальної впорядкованості (ступінь порушення фрактальної симетрії):  $\Delta_{S,q=80} = D_{S,q=1} - \Delta_{S,q=80}$ ,  $D_{V,q=80} = D_{V,q=1} - D_{V,q=80}$ . В позначенні параметрів МФ спектрів застосована їх подвійна індексація. Це необхідно, тому що в подальшому аналізі будуть використані отримані в роботі МФ параметри для розподілу як площ, так і об'ємів поверхневих форм, які формуються на поверхні шарів.

#### **Результати та обговорення**

Виконані розрахунки характеристичних функцій МФА ( $\tau(q)$ ,  $f(\alpha)$ ,  $D(q)$ ) відповідно до [4–6]) показали, що для розподілу площі поверхні і об'ємів наночастинок у шарах, які одержані золь-гель методом, МФ спектри поверхні осаджених шарів відповідають своїм канонічним формам. Це означає, що послідовності чисел Реньї  $D_S(q)$ ,  $D_V(q)$  є спадаючими, а відповідні їм функції  $f(\alpha)$  мають характерний максимум. Такий результат підтверджує коректне формування вихідних даних або, іншими словами, коректну генерацію вихідної міри при реалізації МФА [3,4].

Одержані кількісні дані про МФ параметри для розподілів об'ємів і площ поверхонь наночастинок дозволяють здійснити порівняльний кількісний аналіз впливу температури синтезу плівок ZnO на геометричні параметри поверхневих наночастинок. Сукупність таких взаємо-

зв'язків між числами Реньї  $D_{S0}$ ,  $D_{V0}$ , параметрами впорядкованості  $\Delta_V$ ,  $\Delta_S$  і температурою на підкладці наведена на рис. 2 і 3 для постійного часу процесу синтезу. Прямі лінії на кореляційних залежностях виконані методом найменших квадратів, застосованого до кожного набору експериментальних даних. На рисунках також надані і величини наших оцінок точності знаходження величин відповідних МФ параметрів поверхонь, які виконані відповідно до вище наведених міркувань.

Дані рис. 2 і 3 демонструють існування стійких взаємозв'язків між МФ параметрами і температурою проведення процесу синтезу шарів як для розподілу площі поверхні наночасток, так і для їх об'ємів. Це дає підстави стверджувати, що саме величини МФ параметрів кількісно відстежили і описали відмінності в структурі поверхні між зразками одного і того ж складу, але сформованими при різних температурах. Такий кількісний результат знаходить своє підтвердження в візуальному аналізі зображень рис. 1. Так, з фотографій видно, що розміри кристалітів на поверхні шарів дещо зростають і це забезпечує появу на поверхні шару більшої частки областей з плоскою поверхнею.

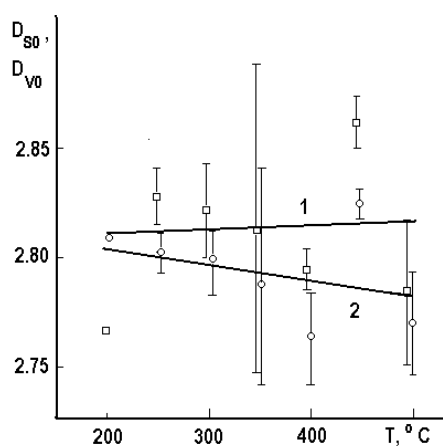


Рис. 2. Залежності чисел Реньї для площі поверхні ( $D_{S0}(0)$ ) і об'ємів наночасток ( $D_{V0}(0)$ ) від температури синтезу шарів ZnO золь-гель методом. Прямі лінії виконані методом найменших квадратів через відповідні числа Реньї для площі поверхні (1) і об'ємів (2) поверхневих наночасток

Результати аналізу рис. 2 і 3 кількісно показують, що зі збільшенням температури підкладки розмірність площі поверхні полікристалічної плівки (число  $D_{S0}$ ) зменшується, наближаючись до числа «два», а відповідний параметр для їх об'ємів (число  $D_{V0}$ ) зростає, на-

ближаючись до числа «три». Такий хід розглянутих залежностей відображає тенденцію системи швидше формувати плоскі поверхні з зростанням температури на підкладці, коли швидкість протікання поверхневих реакцій зростає.

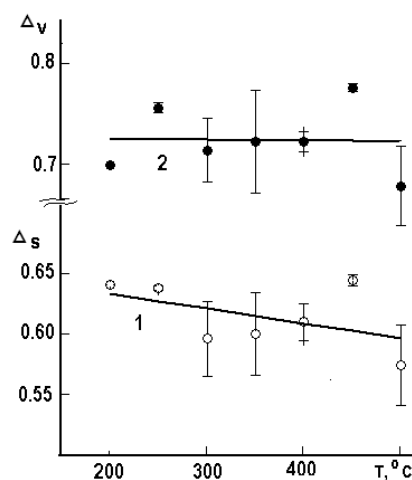


Рис. 3. Залежності параметрів фрактальної впорядкованості для площі поверхні  $\Delta_S$  (1) і об'ємів наночасток  $\Delta_V$  (2) від температури синтезу шарів ZnO золь-гель методом

На рис. 3 наведені дані за параметрами упорядкування  $\Delta$  для площі поверхні та об'ємів наночасток, які формуються на поверхні шару ZnO при різних температурах синтезу. Дані рис. 3 відображають явно виражену тенденцію системи до зменшення ширини свого МФ спектра з підвищенням температур відпалу. Такий хід даної залежності відображає прагнення системи формувати на поверхні «монофрактальні» структури, для яких характерне зменшення конфігураційної ентропії та відповідних параметрів фрактальної впорядкованості. Останнє відповідає за стиснення спектрів чисел Реньї. Таким чином можна стверджувати, що отримані дані про МФ параметри системи кількісно підтвердили, що підвищення температури синтезу шарів в зазначеному діапазоні призводить до підвищення планарності шарів, що отримуються.

Керувати морфологією поверхні або, що те ж саме, параметрами мікрорельєфу поверхні можливо введенням в матеріал ще одного ізоморфного компоненту. Введення кадмію в вихідну ростову систему, яке супроводжувалося синтезом твердого розчину  $(CdO)_x (ZnO)_{1-x}$  дозволило виконати оцінку впливу третього компонента на стан поверхні шару, що одержується. Процес осадження зазначеного твердого розчину відповідав описаній вище технології. Різни-

ця полягала лише в заміні частини прекурсору солі  $Zn(NO_3)_2$  на відповідну частину  $Cd(NO_3)_2$ .

Методика отримання SEM зображень і розрахунку параметрів МФ спектра залишалася тією ж. Для вирішення поставленого завдання найбільшу кількість експериментів з синтезу шарів була проведена з золью наступного складу  $20CdO+30ZnO+50SiO_2$  мас.%. Дані з залежності чисел Реньї та параметрів фрактальної впорядкування від температури синтезу плівок, одержаних із золью зазначеного складу, показано на рис. 4 і 5. На рисунках також наведено для порівняння усереднені функціональні залежності для аналогічних даних, що описують поверхні шарів системи  $ZnO$ .

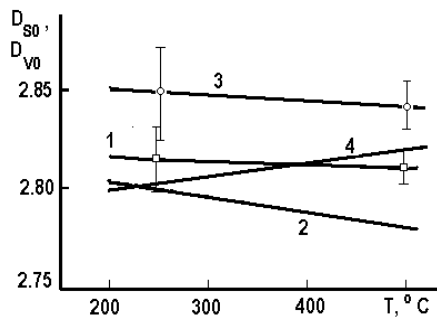


Рис. 4. Залежності чисел Реньї для площі поверхні (1) і об'ємів наночастин (3,4) від температури синтезу шарів в системі  $ZnO-CdO$  золь-гель методом. Склад вихідного золю:  $20 CdO+30 ZnO+50 SiO_2$  мас.%. Прямі лінії 1 і 3 побудовані на підставі експериментальних результатів для  $D_{s0}(0)$  і  $D_{v0}(0)$  для шарів в системі  $ZnO-CdO$ . Прямі 2 і 4 відповідають аналогічним даним для системи  $ZnO$

Як і очікувалося, величини чисел Реньї та параметрів фрактальної впорядкованості для шарів твердого розчину, в цілому, виявляються за величиною більшими або, принаймні, залишаються практично близькими до своїх аналогів для бінарної системи. Такий хід даної залежності, мабуть, є прямим наслідком появи в твердих розчинах  $ZnO-CdO$  надлишкової ентропії змішування, яка властива сумішам речовин.

Поява конфігураційної компоненти ентропії змішування відбивається на величинах чисел Реньї, взаємозв'язок яких з різними складовими ентропії системи відомий [6,7]. Тому отримані в роботі експериментальні дані за числами Реньї для твердих розчинів слід розглядати, як підтвердження теоретичного взаємозв'язку між числами Реньї та конфігураційною компонентою ентропії системи.

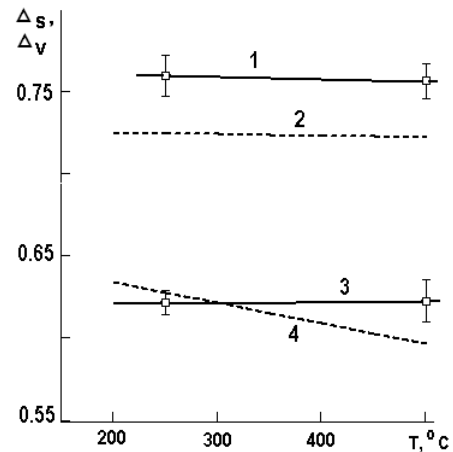


Рис. 5. Залежності параметрів фрактальної впорядкованості для об'ємів наночастин  $\Delta_v$  (1, 2) і для площі їх поверхні  $\Delta_s$  (3, 4) від температури синтезу шарів в системі  $ZnO-CdO$  золь-гель методом. Пунктирні лінії (2, 4) відповідають аналогічним даним для шарів  $ZnO$

#### Оцінювання впливу фрактальної структури на величину поверхневої енергії

Наукову інформативність отриманих даних про МФ параметри поверхонь плівок можна показати реалізацією спроби термодинамічного опису енергетичного стану поверхні, що має фрактальний рельєф. В роботі [3] з використанням формального підходу було показано, що хімічний потенціал поверхні шару пов'язаний з його геометричними (фрактальними) характеристиками наступним виразом:

$$\mu^S = dG_S^{ex} / dn = (\alpha \cdot M / \rho) \cdot B, \quad (3)$$

де  $dG_S^{ex}$  – зміна вільної надлишкової енергії Гіббса, за рахунок появи поверхні розділу площею  $dS$ ;  $\alpha$  – питома поверхнева енергія поверхні розділу;  $dn$  – зміна кількості молей речовини через зміну її концентрації ( $C$ ) в одиниці об'єму ( $dV$ );  $\rho$  і  $M$  – густина і молярна маса твердої фази, відповідно;

$B = \frac{N_s \cdot D_{s,0}}{N_v \cdot D_{v,0} \cdot I^{D_{v,0}-D_{s,0}}}$  – коефіцієнт, який залежить від геометрії поверхні (геометричний коефіцієнт);  $N_s$  і  $N_v$  – коефіцієнти, які враховують розмірності відповідних параметрів у фрактальних співвідношеннях  $S = N_s \cdot I^{D_{s,0}}$  і  $V = N_v \cdot I^{D_{v,0}}$ , відповідно.

Одержані в роботі результати за числами Реньї для площі поверхні і об'ємів наночастин, дозволяють кількісно проаналізувати вплив фрактальної структури поверхні на величину її

поверхневої енергії. Природно, що такого роду аналіз буде виконаний щодо геометричного коефіцієнта, тому що саме цей параметр містить в собі відомості про фрактальні характеристики поверхні, а саме, його вид повинен визначати основні тенденції в поведінці розглянутого енергетичного параметра системи.

На рис. 6 наведені результати розрахунків залежності коефіцієнта  $V$  від характеристичного лінійного розміру фрактальних структур для різних температур остаточного відпалу шарів. Ці дані отримані безпосередньою підстановкою величин чисел Реньї для площі поверхні і об'ємів наночастин у формулу (3).

Принципово важливим в поведінці отриманих результатів розрахунків геометричного коефіцієнта слід визнати наступне. Дійсно, згідно з розрахунками, вплив фрактальної структури поверхні, починає істотно зростати лише при дуже малих величинах характеристичних розмірів структури. Це область лінійних розмірів  $l$  менше  $0,01$  мкм. Для цих же умов, розрахунки за виразом  $V \approx 1/l$ , що відповідає енергії утворення сферичної поверхні розділу, прогнозують надзвичайно різке зростання поверхневої енергії системи. Така ситуація з надзвичайно різким зростанням частки поверхневої енергії в загальному енергетичному балансі системи все ж є мало ймовірною.

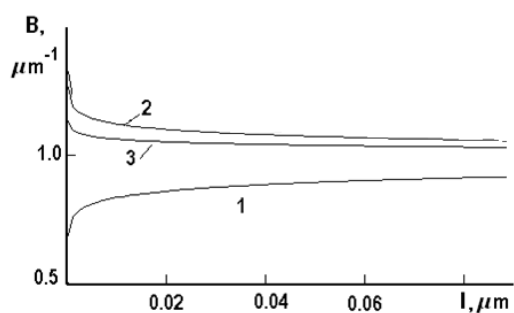


Рис. 6. Залежність геометричного фактора  $V$  від характеристичного розміру фрактального утворення  $l$  на поверхні плівок ZnO, що синтезовано при різних температурах: 1 –  $200^\circ\text{C}$ ; 2 –  $300^\circ\text{C}$ ; 3 –  $450^\circ\text{C}$

Звертає на себе увагу, що згідно з результатами розрахунків при відносно великих лінійних розмірах фрактальних елементів структури ( $l$  більше  $0,02$  мкм), коефіцієнт, що враховує фрактальну структуру поверхні, практично перестає залежати від останнього. Це означає, що внесок в загальну енергію твердої фази за рахунок фрактальної структури зі значними лінійними розмірами її елементів, створить лише малу

адитивну добавку в загальну енергію фази.

Слід звернути увагу на аномальний хід залежності геометричного коефіцієнта від характеристичного розміру фрактальної структури для температури  $200^\circ\text{C}$  (крива 1 на рис. 6). Якщо для кривих 2–4 спостерігається очікуваний з теоретичних позицій результат, згідно з яким зі зменшенням розмірів  $l$ , відповідно, кривизни їх меж поділу, енергія системи повинна зростати, то зазначена крива передбачає зворотний ефект. Така ситуація проявилася через те, що, згідно з отриманими оцінками, при самій низькій температурі проведення синтезу число Реньї для площі поверхні виявилось більшим за величиною числа Реньї для їх об'ємів. Така ситуація змінила знак показника степеня в залежності, що аналізується (1), та привела до зменшення вкладу фрактальної геометрії в поверхневу енергію системи. Фізично таке співвідношення між зазначеними числами Реньї відповідає існуванню дуже розвиненої і викривленої поверхні з підвищеною площею, яка сформувалася при наднизьких температурах синтезу шару.

#### Висновки

1. Знайдено та реалізовано умови одержання високоякісних шарів систем ZnO і ZnO–CdO золь-гель методом. Поверхня синтезованих шарів досліджена SEM методом залежно від температури їх остаточного відпалу.

2. Мультифрактальний аналіз застосовано до обробки SEM зображень поверхні шарів, що отримано золь-гель методом. Розраховано і проаналізовано МФ спектри від площі поверхні і об'ємів рельєфоутворюючих наночастин, що формуються на їх поверхні. Вперше знайдені залежності параметрів МФ спектрів від площі поверхні та від об'ємів наночастин на поверхні шарів від температури їх остаточного відпалу.

3. Виконаний аналіз взаємозв'язків між числами Реньї, параметром фрактального розупорядкування, і температурою синтезу шарів кількісно підтверджує факт, що з підвищенням температури відпалу від  $200^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$  у синтезованих шарах формується планарна поверхня, з більш високим ступенем фрактальної симетрії геометричних параметрів наночастин. Останнє кількісно відображає факт, що підвищення температури остаточного відпалу шарів в зазначеному інтервалі призводить до отримання плівок з підвищеною структурною досконалістю.

4. Показано, що врахування фрактальної геометрії наночастин, які формуються на поверхні шарів систем ZnO і CdO–ZnO, призводить до відносно слабкої залежності величини



мольної поверхневої енергії від характеристичних розмірів поверхневих наноформ.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Sakka S. Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications. New York: Springer, 2004.

2. Ponomareva A.A., Moshnikov V.A., Suchaneck G. Evaluation of the fractal dimension of sol-gel deposited oxide films by means of the power spectral density / *Glass Phys. Chem.* – 2014. – Vol.40. – No. 1. – P.203-207.

3. Sol-gel synthesis, surface morphology and spectral properties of ZnO ultrathin films on a silicon single crystal / Moskvin P.P., Skyba G.V., Dobryakov V.L., Kolomys O.F., Rarata S.V. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2018. – No. 4. – P.36-42.

4. Multifractal analysis of areas of spatial forms on surface of  $Zn_xCd_{1-x}Te-Si$  (111) heterocompositions / Moskvin P., Kryzhanivskyy V., Rashkovetskyi L., Lytvyn P., Vuichik M. // *J. Cryst. Growth*. – 2014. – Vol.404. – P.204-209.

5. Multifractal spectrums for volumes of spatial forms on surface of  $Zn_xCd_{1-x}Te-Si$  (111) heterostructures and estimation of the fractal surface energy / Moskvin P., Kryzhanivskyy V., Rashkovetskyi L., Lytvyn P. // *J. Cryst. Growth*. – 2016. – Vol.450. – P.28-33.

6. Feder J. *Fractals*. – New-York: Plenum Press, 1988. – 265 p.

7. Vstovsky G. Transform information: a symmetry breaking measure / *Found. Phys.* – 1997. – Vol.27. – P.1413-1444.

Надійшла до редакції 03.09.2020

## MULTIFRACTAL ANALYSIS OF GEOMETRIC PARAMETERS OF NANOFORMS FORMED ON THE SURFACE OF ULTRATHIN LAYERS OF ZnO AND ZnO–CdO SYNTHESIZED BY THE SOL-GEL METHOD

P.P. Moskvin <sup>a, \*</sup>, W. Sadowski <sup>b</sup>, V.B. Kryzhanivskyy <sup>a</sup>, G.V. Skyba <sup>a</sup>, L.G. Polonsky <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Zhytomyr Polytechnic State University, Zhytomyr, Ukraine

<sup>b</sup> Gdansk University of Technology, Gdansk, Poland

\* e-mail: moskvinpavel56@gmail.com

Superthin layers in ZnO and ZnO–CdO systems, which are intended for the use as transparent electrodes of modern optoelectronic devices, were synthesized by modified sol-gel method. The ranges of parameters of the technological process were established to obtain high-quality layers of material on glass substrates. Surface morphology depending on the synthesis conditions was studied by scanning electron microscopy. SEM images of the surface served as a basis for the multifractal analysis of the surface areas and volumes of nanoforms that are formed on the surface of the obtained layers. The dependences of the multifractal parameters of the surface nanoforms characterizing the surface state were determined as a function of the temperature of the final annealing of the layers. The relationships between Rainier numbers and fractal ordering parameters describing the surface geometry of the layers with the temperatures of the final annealing were established. The numerical values of the fractal characteristics of the obtained surface were used to estimate the influence of the fractal surface geometry on the value of the molar surface energy of the layers.

**Keywords:** sol-gel technology; ultrathin films of ZnO and ZnO–CdO systems; surface morphology; SEM surface analysis; surface relief; multifractal analysis.

## REFERENCES

1. Sakka S. *Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications*. Springer, New York, 2004.

2. Ponomareva A.A., Moshnikov V.A., Suchaneck G. Evaluation of the fractal dimension of sol-gel deposited oxide films by means of the power spectral density. *Glass Physics and Chemistry*, 2014, vol. 40, pp. 203-207.

3. Moskvin P.P., Skyba G.V., Dobryakov V.L., Kolodii M.A., Rashkovetskyi L.V., Kolomys O.F., Rarata S.V. Zol-gel syntezy, morfologiyia poverkhni ta spektralni vlastyvoli nadtonkykh plivok na osnovi ZnO na monokrystali kremniyu [Sol-gel synthesis, surface morphology and spectral properties of ZnO ultrathin films on a silicon single crystal]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2018, no. 4, pp. 36-42. (in Ukrainian).

4. Moskvin P., Kryzhanivskyy V., Rashkovetskyi L., Lytvyn P., Vuichik M. Multifractal analysis of areas of spatial forms on surface of  $Zn_xCd_{1-x}Te-Si$  (111) heterocompositions. *Journal of Crystal Growth*, 2014, vol. 404, pp. 204-209.

5. Moskvin P., Kryzhanivskyy V., Lytvyn P., Rashkovetskyi L. Multifractal spectrums for volumes of spatial forms on surface of  $Zn_xCd_{1-x}Te-Si$  (111) heterostructures and estimation of the fractal surface energy. *Journal of Crystal Growth*, 2016, vol. 450, pp. 28-33.

6. Feder J., *Fractals*. Plenum Press, New-York, 1988. 265 p.

7. Vstovsky G. Transform information: a symmetry breaking measure. *Foundation of Physics*, 1997, vol. 2, pp. 1413-1444.