

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

На правах рукопису

МИКИТЕНКО НАТАЛІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 539.2

ОПТИМІЗАЦІЯ ФІЗИЧНИХ ТА СЛУЖБОВИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПЕРОВСКІТНИХ ТА ПОЛІМЕРНИХ ТРЕКОВИХ НАНОСТРУКТУР

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник

Ків Арнольд Юхимович

доктор фізико-математичних наук,
професор

Одеса – 2016 р.

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	4
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. Огляд: засоби отримання і властивості перовскітних та полімерних трекових структур.....	14
1.1. Методи вдосконалення параметрів перовскітів. Дескриптори.....	14
1.2. Полімерні трекові структури.....	18
Висновки до розділу 1	24
РОЗДІЛ 2. Метод дескриптора та кореляційної селекції матеріалів на прикладі перовскітів.....	26
2.1. Вступ.....	26
2.2. Перспективи практичного застосування перовскітних сполук.....	28
2.3. Структура перовскітів та їх властивості.....	30
2.4. Побудова геометрично-енергетичного дескриптора.....	33
2.5. Кореляційна селекція перовскітних сполук.....	39
Висновки до розділу 2.....	44
РОЗДІЛ 3. Модифікація класичного методу молекулярної динаміки.....	46
3.1. Вступ.....	46
3.2. Класичний метод молекулярної динаміки.....	48
3.3. Модифікація класичного методу МД.....	57
3.4. Опис програми для реалізації модифікованого методу МД.....	59
Висновки до розділу 3.....	62
РОЗДІЛ 4. Застосування модифікованого методу МД для дослідження радіаційно-стимульованих процесів у багатоатомних кристалах.....	64
4.1. Вступ.....	64

4.2. Особливості утворення «важких кластерів» на прикладі модельного бінарного кристала.....	65
4.3. Утворення «важких кластерів» у модельному трьохатомному кристалі.....	71
Висновки до розділу 4.....	78
РОЗДІЛ 5. Ефект пульсацій іонного току у трекових структурах.....	80
5.1. Вступ.....	80
5.2. Формування іонних треків у полімерних плівках. Ефект пульсацій іонних токів.....	81
5.2.1. Формування іонних треків у полімерних плівках.....	81
5.2.2. Виготовлення травлених треків у полімерних плівках.....	81
5.2.3. Ефект пульсацій іонних токів.....	85
5.3. Модель проходження іонного току через треки.....	89
Висновки до розділу 5.....	100
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....	103
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	106

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ABO_3 – перовскітна сполука з катіонами А, В та аніоном О;

R_A та R_B - іонні радіуси А та В катіонів у сполуках ABO_3 ;

V_A та V_B - середні потенціалів валентних електронів А та В катіонів у сполуках ABO_3 ;

Δ_1 – відхилення від оптимального співвідношення іонних радіусів А та В катіонів;

Δ_2 - відхилення від оптимального співвідношення середніх потенціалів валентних електронів А та В катіонів;

Δ – розроблений дескриптор для виявлення перовскітних сполук з високим значенням іонної провідності;

σ - іонна провідність перовскітів;

t - фактор толерантності;

R^2 – коефіцієнт кореляції;

МД - молекулярна динаміка;

МЧ – модельна частинка;

$F_{y\delta}$ - «ударна сила», яка імітує дію інцидентних частинок у певному енергетичному інтервалі (для досліджень у розділі 4) або дію прикладеної напруги (для досліджень у розділі 5);

$E_d \approx 25-30$ еВ – енергія зміщення, яка необхідна для зміщення атома ґратки в міжвузля при пружному зіткненні;

E_{nop} – порогова енергія діючих частинок;

$U(r_{ij})$ – потенціал міжатомної взаємодії i та j атомів у кристалі;

m_{Al} та m_U - значення мас атомів у модельному бінарному кристалі;

m_1, m_2, m_3 - значення мас атомів у модельному трьохатомному кристалі;

a – міжатомна відстань у модельному кристалі;

τ – час існування кластера до моменту його руйнування або переходу до іншого кластера;

TEMPOS – трекові структури, що складаються з тонких шарів SiO_2 з треками на підкладках Si;

\bar{A} - середня амплітуда коливань МЧ;

\check{S} - середній інтервал часу між сплесками коливань МЧ;

A_{max} - максимальна амплітуда коливань МЧ.

ВСТУП

Актуальність. Властивості багатьох електронних матеріалів надзвичайно чутливі до їх елементного складу. Це особливо відноситься до наноматеріалів. Прикладом матеріалу, який різко змінює властивості при незначних змінах елементного складу, є перовскіти. Так у сполучі $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, де Ca^{+2} заміщений на Sr^{+2} , значення « x » має величезний вплив не тільки на діелектричну константу, а й на структуру матеріалу, яка може варіюватися від орторомбічної до тетрагональної та кубічної. Перовскіти знаходять широке застосування в електронній техніці. Вони використовуються як пасивні діелектрики, п'єзоелектричні перетворювачі, при виготовленні сенсорів і мікро або нано електромеханічних систем. За останні кілька років завдяки новим дослідженням у вивченні перовскітів відбулася революція у розвитку фотоелектричних технологій. Особливу увагу привертають перовскітні наноструктури.

При зменшенні розмірів матеріалів до наномасштабів стає істотною роль квантових ефектів, поверхні та границь зразка. При цьому змінюються структурні та фізико-хімічні характеристики матеріалів. Так, наприклад, зустрічаються кристали BaTiO_3 , які є кубічні на їх поверхні, але тетрагональні в об'ємі, тобто з двома фазами, розділеними перехідною зоною. Зростання ролі поверхні призводить до зміни співвідношення структурних фаз. Різні фізичні властивості перовскітів, що використовуються у створенні нових електронних приладів, пов'язані, зокрема, з фазовими переходами у цих матеріалах, які, у свою чергу, надто чутливі до їх хімічного складу та розміру зразків. Сучасні методи вирощування матеріалів дозволяють одержувати такі наноструктури перовскітів як нанотрубки, нанодроти, наночастинки різної форми [1 – 4].

Одержання таких структур з необхідними параметрами важливо для подальшого розвитку молекулярної електроніки та інших напрямків електронної техніки. Але створення перовскітів з оптимальними службовими

параметрами вимагає проведення великої експериментальної роботи та надто складних теоретичних розрахунків. У зв'язку з цим особливе значення має розробка напівемпіричних методів передбачення властивостей перовскітів, зокрема наноматеріалів, з метою їх оптимізації. В останні роки значного поширення набув метод дескриптора, який полягає в знаходженні кореляційних залежностей між комбінаціями легко обчислюваних фізичних характеристик матеріалу і його експериментально вимірюваними службовими характеристиками. Такі методи можуть мати широке використання при виготовленні різних наноматеріалів та наноприладів. Тому знаходження оптимальних дескрипторів та дослідження їх можливостей є важливою актуальною задачею.

Важливі завдання сучасної електронної техніки полягають у модифікації відомих матеріалів і створенні нових наноструктур. Одним з таких напрямків є створення нових наноприладів на основі трекових наноструктур. При опроміненні швидкими пучками іонів діелектричних та напівпровідникових шарів залишаються безперервні зони радіаційної деструкції речовини (так звані приховані треки). Такі зони можуть бути витравлені, так що формуються треки з діаметрами нанорозмірів. Заповнення треків твердим або рідким провідником призводить до формування структури, яку можна розглядати як систему нанодротів. В останній час завдяки незвичайним електрофізичним характеристикам трекові структури знаходять широке застосування. На їх основі виготовляються електронні прилади з унікальними параметрами, в тому числі нові біосенсорні прилади. В останній час нанопористі оксиди матеріалів використовуються для виробництва перовскітів, які відкривають нові можливості для створення фотоелементів з безпрецедентною ефективністю перетворення енергії [5].

Подальший розвиток трекової електроніки вимагає вирішення нових задач. Серед них важливими є задачі створення треків відповідної форми та з відповідними властивостями внутрішніх поверхонь. Це призводить до

необхідності ціленаправлених досліджень механізмів дефектоутворення при взаємодії швидких іонів з діелектричними шарами.

Окрема група задач пов'язана з функціонуванням біосенсорів, виготовлених на базі трекових структур. В цьому випадку необхідно з'ясувати закономірності проходження через треки різних рідин (зокрема, електролітів) саме тому, що в цих процесах виникають фізичні ефекти, які можна використати для ідентифікації шкідливих агентів в сенсорних приладах. Вивчення вказаних фізичних процесів пов'язано з необхідністю проведення різнопланових теоретичних досліджень та створення адекватних моделей.

Зв'язок роботи з науковими програмами. Дисертаційна робота є частиною досліджень, що виконуються по темам:

- «Комп'ютерні та інформаційні методи у природничих та гуманітарних науках» (Державний реєстраційний № 0111U009913),
- «Покращення радіаційної стійкості Al сплавів, що використовуються як реакторні матеріали» (Державний реєстраційний № 0115U000320),

які проводяться на кафедрі фізичного та математичного моделювання Державного закладу «Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К.Д.Ушинського».

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розробка адекватних комп'ютерних моделей для вдосконалення властивостей матеріалів сучасної електроніки та демонстрація їх застосування на прикладі перовскітних та полімерних матеріалів.

Для досягнення мети дослідження були сформульовані наступні **задачі**:

1. На прикладі перовскітів продемонструвати можливість передбачення службових характеристик матеріалів електронної техніки шляхом використання метода дескриптора і кореляційних залежностей. Для цього сконструювати адекватний дескриптор, який дозволяє знайти кореляційні залежності електричних властивостей перовскітів від їх елементного складу.

2. Розробити метод кореляційної селекції для виявлення фізичних властивостей матеріалів, які не відповідають необхідним службовим характеристикам. Розробити комп'ютерну програму для автоматизації процедури кореляційної селекції.
3. Модифікувати класичний алгоритм молекулярної динаміки (МД) для моделювання процесів створення та дослідження трекових структур.
4. Використати модифікований алгоритм МД для дослідження особливостей проходження іонного току через трекові структури (ефект пульсацій). Для цього розробити модель ефекту пульсацій, яка описує експериментальні закономірності, що спостерігаються при вивченні полімерних трекових структур.
5. Використати модифіковану МД програму для дослідження механізмів дефектоутворення, що зумовлені дією інцидентних частинок у певному інтервалі енергетичного спектра. Дослідити за допомогою модифікованого алгоритма МД механізми радіаційного дефектоутворення у надпороговій та підпороговій областях енергії.
6. Дослідити за допомогою модифікованого алгоритма МД можливості передбаченого формування кластерних дефектів у багатоатомних матеріалах.

Об'єктом дослідження є перовскітні та полімерні трекові матеріали сучасної електроніки.

Предметом дослідження є електричні властивості перовскітів та полімерних трекових структур.

Для рішення сформульованих задач використано наступні **методи**: комп'ютерне моделювання структури та властивостей матеріалів електронної

техніки, модифікований класичний метод молекулярної динаміки, кореляційний аналіз, статистична обробка великих баз даних.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що:

1. Розроблено новий комбінований дескриптор, який дозволяє прогнозувати величину іонної провідності перовскітних матеріалів.
2. На прикладі перовскітів уперше запропоновано метод кореляційної селекції, який дозволяє виявляти сполуки з низькою величиною іонної провідності та виключати їх з розгляду.

Розроблена комп'ютерна програма для автоматизації даного методу.

3. Запропоновано нову модифікацію класичного методу МД для опису радіаційно-стимульованих процесів.
4. За допомогою модифікованого методу МД встановлено ефект формування так званих «важких кластерів» при іонному бомбардуванні багатоатомних кристалів з масами атомів, що значно відрізняються.
5. Розроблено модель для дослідження ефекту пульсацій іонного току у трекових структурах та встановлено, що виникнення пульсацій току визначається взаємодією токів в треках, незалежно від характеру взаємодії.

Науково-практичне значення одержаних результатів:

1. Розроблено метод кореляційної селекції матеріалів, який реалізовано на прикладі з'ясування впливу елементного складу перовскітів на їх властивості.
2. Запропоновано модифікований метод молекулярної динаміки, що становить загальний інтерес. Метод дозволяє встановити внесок різних інтервалів енергетичного спектру інцидентних частинок в остаточний радіаційний ефект.
3. Встановлено ефект формування так званих «важких кластерів» при іонному бомбардуванні багатоатомних кристалів.

Знайдені особливості формування «важких кластерів» у багатоатомних кристалах з масами атомів, що значно відрізняються.

4. Розроблено модель проходження іонних токів у трекових матеріалах, що відноситься до загальної проблеми проходження рідини через мембрану.

Обґрунтованість і достовірність наукових результатів підтверджується надійністю методу комп'ютерного моделювання та використання баз даних великого об'єму при розробці моделей; ефективністю методу молекулярної динаміки при дослідженні поведінки систем, що складаються з багатьох частинок, задовільним збігом експериментальних результатів з розрахунковими; відповідністю висновків загальноприйнятим уявленням.

Особистий внесок здобувача полягає в тому, що їм безпосередньо:

1. Сконструйовано новий дескриптор для прогнозування величини іонної провідності перовскітів, проведені обчислення значення дескриптора для великої бази даних перовскітних сполук та знайдені кореляційні залежності іонної провідності перовскітів і значень дескриптора.
2. Запропоновано метод кореляційної селекції перовскітів та створена комп'ютерна програма для автоматизації цього методу.
3. Розроблена модифікація методу молекулярної динаміки для опису радіаційно-стимульованих процесів шляхом введення в алгоритм Верле «ударної сили» та випадкової функції.
4. За допомогою модифікованого методу МД проведені розрахунки радіаційного дефектоутворення у багатоатомних сполуках у різних інтервалах енергетичного спектру бомбардируючих іонів.
Досліджено утворення «важких кластерів» у багатоатомних сполуках з масами атомів, що значно відрізняються.
5. Запропонована модель пульсації іонних токів в трековому матеріалі; створена комп'ютерна програма для реалізації цієї моделі.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень, які викладені в дисертаційній роботі, доповідались й обговорювались на наукових конференціях і семінарах:

- Seminar at the Department of Materials Engineering Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva, Israel, October 15, 2015;
- NATO Advanced Research Workshop «Nanomaterials for Security», Odessa, Ukraine, 31 August – 3 September, 2015;
- Шостій Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології та моделювання в економіці», Одеса-Черкаси, Україна, 20 – 22 травня, 2015 р.;
- 13th International Conference «Information Technologies and Management», Riga, Latvia, April 16 – 17, 2015;
- 6-й Міжнародній науково-технічній конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-6), Одеса, Україна, 29 вересня – 3 жовтня, 2014 р.;
- Международной конференции «Современные проблемы математики и её приложения в естественных науках и информационных технологиях», Харьков, Украина, 1 – 31 мая, 2012 г.;
- 10th International Conference «Information Technologies and Management», Riga, Latvia, April 14 – 15, 2012.

Публікації. Основний зміст дисертації опублікований в 7 статтях періодичних видань, рекомендованих МОН України для публікації матеріалів дисертацій на здобуття вчених ступенів по фізико-математичним наукам, у міжнародних журналах та у вигляді 5 тез у збірниках праць міжнародних конференцій.

Відповідні публікації наведені в кінці кожного розділу дисертаційної роботи.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел, що складається із 125 найменувань. Повний обсяг роботи становить 119 сторінок друкованого тексту, що містить 7 таблиць та 34 рисунки.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД: ЗАСОБИ ОТРИМАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ПЕРОВСКІТНИХ ТА ПОЛІМЕРНИХ ТРЕКОВИХ СТРУКТУР

1.1. Методи вдосконалення параметрів перовскітів. Дескриптори

Оксидні матеріали, що проявляють високу іонну провідність, широко використовуються в електроніці при побудові сенсорів, акумуляторів, каталізаторів та катодів твердотільних оксидних паливних елементів. Одними з таких матеріалів є перовскітні структури ABO_3 . Здатність структури перовскіту адаптуватися під різні комбінації хімічних елементів призводить до великого різноманіття перовскітоподібних сполук. Залежно від складових елементів та концентрації кисню перовскіти проявляють різні фізичні та хімічні властивості.

Для багатьох практичних застосувань важливе те, що ці матеріали (наприклад, $SrTiO_3$, $LiNbO_3$) здатні забезпечувати високі транспортні потоки кисню при підвищених температурах.

Властивості цих матеріалів особливо чутливі до їх елементного складу. Разом з цим вони є чутливими до змінних параметрів, таких як чистота матеріалу, кількість поверхневих і об'ємних дефектів, розмір зерна. Отже, необхідність контролювати ці параметри є критичним для передбачення якості пристроїв, виготовлених з цих матеріалів.

В даний час проводяться різні дослідження по створенню нових і вдосконаленню вже існуючих матеріалів з перовскітною структурою [6-10]. Для виготовлення перовскітів, які будуть найкращим чином проявляти потрібні властивості, необхідно знаходити відповідні комбінації катіонів на місцях А і В та їх кількісні співвідношення. Незначні відхилення від

оптимальних співвідношень критично впливають на параметри матеріалу, тому їх знаходження є надто складною задачею. Однак, для вдосконалення перовскітоподібних матеріалів потрібні тривалі експериментальні та теоретичні дослідження.

Якщо розглядати перовскітні наноструктури певного розміру та які вирощені в однакових умовах, виявляється, що їх фізичні властивості головним чином визначаються їх елементним складом [2]. Причому, у разі наноструктур вплив елементного складу на властивості матеріалу значно сильніший, ніж у разі макроскопічних зразків. Таким чином виникає загальна проблема з'ясування залежності фізико-хімічних характеристик перовскітів від їх елементного складу. Знаходження нових шляхів вирішення цієї проблеми є одним з основних завдань дослідження.

Для передбачення службових параметрів перовскітів використовуються *ab initio* розрахунки [11-15] або напівемпіричні методи [16]. Найбільш відомі напівемпіричні методи засновані на концепціях фактора толерантності Гольдшмідту [17], критичного радіусу [18], правил Паулінга [19]. В останній час при дослідженні перовскітів широко використовується метод так званих «дескрипторів», що значно спрощує процедуру оптимізації параметрів цих сполук.

Дескриптор – це формалізована характеристика матеріала, яка легко обчислюється і полягає в знаходженні кореляційних залежностей між комбінаціями фізичних характеристик матеріалу і його експериментально вимірюваними службовими характеристиками. Регулюючи цю характеристику можна змінювати фізичні властивості матеріалу та забезпечувати його необхідні службові параметри. Метод дескриптора широко використовується при виготовленні різних наноматеріалів та наноприладів. Але вибір дескриптора завжди зумовлений необхідністю наявності високої чутливості параметрів, які обрані для побудови дескриптора, до властивостей матеріалу. Тому знаходження оптимальних

дескрипторів та дослідження їх можливостей є важливою актуальною задачею.

У роботі [20] був запропонований і розрахований електронний дескриптор для оптимізації реакції відновлення кисню в SOFC катодах. Було виявлено, що цей теоретичний дескриптор добре корелює з загальною активністю реакції. Проте, розрахунок цього дескриптора займає багато часу.

У ряді робіт використана структурно-карткова технологія побудови дескриптора, наприклад, при отриманні критеріїв поліпшення стабільності оксидів зі структурним типом перовскіта [21]. Карта будується на основі двох геометричних параметрів: октаедричного фактора (r_B/r_O) та фактора толерантності t [17] (r_B і r_O – іонні радіуси атома В та атома кисню в атомній ґратці перовскіту). При розробці цієї методики було використано 173 перовскітні сполуки. Було встановлено, що використання октаедричного фактору при формуванні перовскітів є не менш важливим, ніж використання фактора толерантності.

Багато досліджень спрямовано на пошук так званого «індексу глобальної нестабільності» [22]. Наприклад, у [23] автори показали значну роль нового фактора толерантності, пов'язаного з параметрами валентного зв'язку, при визначенні індексу глобальної нестабільності. У роботі [24] для пошуку індексу глобальної нестабільності був використаний формалізм штучних нейронних мереж. Також нейронні мережі використовувались при прогнозуванні формування структурно стабільного ABO_3 перовскіта [25].

Експериментально доведена залежність структурної стійкості перовскітів від розміру складових їх атомів. У [26] автори вивчили R_2BaCuO_5 сполуки (де R = рідкоземельні елементи від Sm до Lu) методами нейтронної та рентгенівської дифракції. Було встановлено систематичні варіації стабільності матеріалу зі зміною розмірів рідкоземельних атомів.

Вищезазначені, а також інші результати [27-30] показують, що геометричні фактори, поряд з енергетичними характеристиками кристала,

можуть бути використані для визначення відповідного дескриптора і передбачення структурної стабільності перовскіта.

У [29] був розроблений дескриптор для передбачення перовскітних сполук ABO_3 з перехідними металами на місті катіона В, що відрізняються високим значенням іонної провідності. При побудові дескриптора була використана теорія координаційних сполук. Було показано, що фізичні властивості цих матеріалів є чутливими до значень ефективного заряду іонів перехідних металів (Z^*) та сумарної електронегативності (χ) оточуючих катіонів. У типових перовскітах з перехідними металами була досліджена кореляційна залежність між значеннями іонної провідності та розрахунковими значеннями Z^* та χ . Таким чином, був знайдений дескриптор для отримання високої іонної провідності в перовскітах з перехідними металами у вигляді $Z^* \cdot \chi$. Отримані результати приводять до припущення, що енергетичні d -рівні в перехідних металах відіграють значну роль у визначенні функціональних властивостей перовскітів.

У той же час перовскіти без перехідних елементів також демонструють важливі властивості, в тому числі високу іонну провідність. Аналіз багатьох робіт показав, що в цьому випадку енергетичні характеристики валентних електронів катіонів на обох позиціях А і В визначають структурну стабільність перовскітів. Для деяких сполук спостерігається перехід s - і p -електронів у d -стани. Наприклад, цей ефект спостерігається в перовскітах, що містять Ві. Такі перовскіти привертають увагу завдяки широкому застосуванню [31-35]. У роботах [30, 34] представлена теоретична модель електронної структури сполуки $Va_4Vi_4O_{12}$.

Розглядаючи Ві з різними електронними конфігураціями ($6s^2 6p^3 6d^0$ та $7s^0 6p^3 6d^0$), наприклад, Vi^{5+} та Vi^{3+} , та використовуючи *ab-initio* методи повні та парціальні функції щільності станів були обчислені для $Va_4Vi_4O_{12}$ [34]. Був виявлений перехід s - і p -електронів у d -стани. Це показує, що і для перовскітів

з неперехідними елементами стабільність ґратки у ряді випадків забезпечується електронами у d - станах.

Таким чином видно, що при дослідженні перовскітних сполук широко використовується метод дескриптора. Для конструювання дескриптора використовуються як геометричні, так і енергетичні характеристики матеріалу. Однак, треба відмітити, що при побудові дескриптора не зустрічається одночасне застосування цих двох факторів. Крім цього, відомі дескриптори в основному спрямовані на передбачення структурної стабільності перовскітів, але не на визначення їх фізичних і хімічних властивостей.

У дисертаційній роботі, на відміну від [29], були вивчені перовскіти, які містять тільки неперехідні елементи. Для таких перовскітних сполук був розроблений дескриптор також для визначення матеріалів з високим значенням іонної провідності. Новий комбінований дескриптор розроблено виходячи з того, що як геометричні параметри (розміри А і В катіонів, міжкатіонні відстані), так і енергетичні характеристики (потенціали іонізації А і В катіонів, параметри зонної структури) незалежно добре корелюють з властивостями перовскітів. Ці результати випливають із багатьох досліджень [28-30]. Розроблений у дисертації дескриптор описано у 2 розділі.

1.2. Полімерні трекові структури

У середині минулого століття було встановлено, що іонне опромінення полімерних плівок призводить до утворення вузьких (декілька nm у діаметрі), але довгих (10-100 μm) паралельних слідів пошкоджень, так званих іонних треків. Ці пошкодження виникають внаслідок утворення структурних дефектів, зокрема вуглецевих кластерів [36]. Структурні дефекти уздовж треків змінюють їх електронні стани. При проникненні електроліту в середину треків утворюються «паралельні тонкі нанодроти».

Опромінені полімерні плівки можуть мати електронні властивості, які імітують біоелектронний функціонал, тому що вони певною мірою нагадують біологічні мембрани, які теж містять ряд паралельних нанопор, що заповнені електролітом.

Структурно-хімічні зміни уздовж іонних треків, роблять треки уразливими до витравлення за допомогою агресивних хімічних речовин (як наприклад, NaOH), таким чином, перетворюючи треки в нанопори, витравлені треки [36]. Існують різні способи витравлення треків, наприклад, витравлення треку по обидва боки плівки призводить до формування треку циліндричної форми, витравлення з одного боку - до конічної форми [37].

Поверхні полімерних плівок заряджаються негативно, якщо вони знаходяться в контакті з електролітом [37]. Якщо конічні треки, в яких електричне поле не дорівнює нулю, заповнені електролітом, на іони діє односпрямована сила. Такі треки проявляють властивості випрямлення току [38]. Воронкоподібні треки проявляють як властивості випрямлення току, так і ефект пульсацій току [39].

Заповнення треків матеріалами, які проводять електричний ток (провідники, напівпровідники, електроліти) перетворює полімерні плівки з треками в наноелектронні пристрої різного призначення, зокрема в біосенсори нового типу.

В останні роки все більшого значення набувають іонно-променеві методи обробки поверхні тонких діелектричних плівок в інтересах нанобіотехнологій (використання мікропучків, сфокусованих пучків, опромінення через шаблони) [40-42]. Вони дозволяють створювати чітко визначені радіаційні пошкодження в точно визначених місцях на полімерній плівці, які при витравленні можуть бути перетворені у тривимірні мікроструктури. Залежно від напрямку дії іона та від тривалості витравлення, тривимірні структури набувають бажаної форми (наприклад, форми кратера, траншеї, сітки та інш.). Такі поверхневі структури знаходять широке застосування у

біотехнологіях. На цьому шляху виникає унікальна можливість вивчення мікробіологічних об'єктів (біомолекул, клітин, живих мікроорганізмів).

Іонно-трекова технологія, спрямована, зокрема, на створення трекових біосенсорів. В цьому випадку іонні треки можуть бути функціоналізовані шляхом приєднання органічних або біологічно-активних сполук (наприклад, ферментів) до стінок треків. Розроблені в даний час наносенсори на основі іонних треків мають високу чутливість, низьке енергоспоживання і низьку вартість при побудові [43].

Створення нових біосенсорів та їх подальше вдосконалення вимагає ретельного вивчення механізмів проходження електролітів через треки.

В роботах [44-45] аналізуються механізми колективної взаємодії паралельних електроактивних наноструктур на полімерній плівці. Розглядаються два типи електроактивних наноструктур: (а) латентні іонні треки в тонких полімерних плівках, що заповнені електролітом; (б) витравлені іонні треки з утвореними при витравленні кластерами в TEMPOS структурах (TEMPOS – структури складаються з тонких шарів SiO_2 з треками на підкладках Si). Обидві електроактивні наноструктури придатні до роботи в умовах подання постійної напруги, або шляхом застосування синусоїдальної напруги при низьких частотах. В обох випадках у цих наноприладах виникають періодичні значні сплески току. Взаємодія нанотреків у трекових структурах призводить до двох різних ефектів.

По-перше, колективна взаємодія латентних треків, розміщених у розчині електроліту, призводить до значних сплесків іонного току. По – друге у TEMPOS - структурах колективна взаємодія витравлених іонних треків викликає появу негативного диференційного опору [45].

Ефект пульсацій іонного току при його проходженні через треки представляє значний інтерес при створенні нових біосенсорів [46-49]. На рис. 1.1 зображена конструкція біосенсорного приладу, в якому спостерігається ефект пульсацій іонного току.

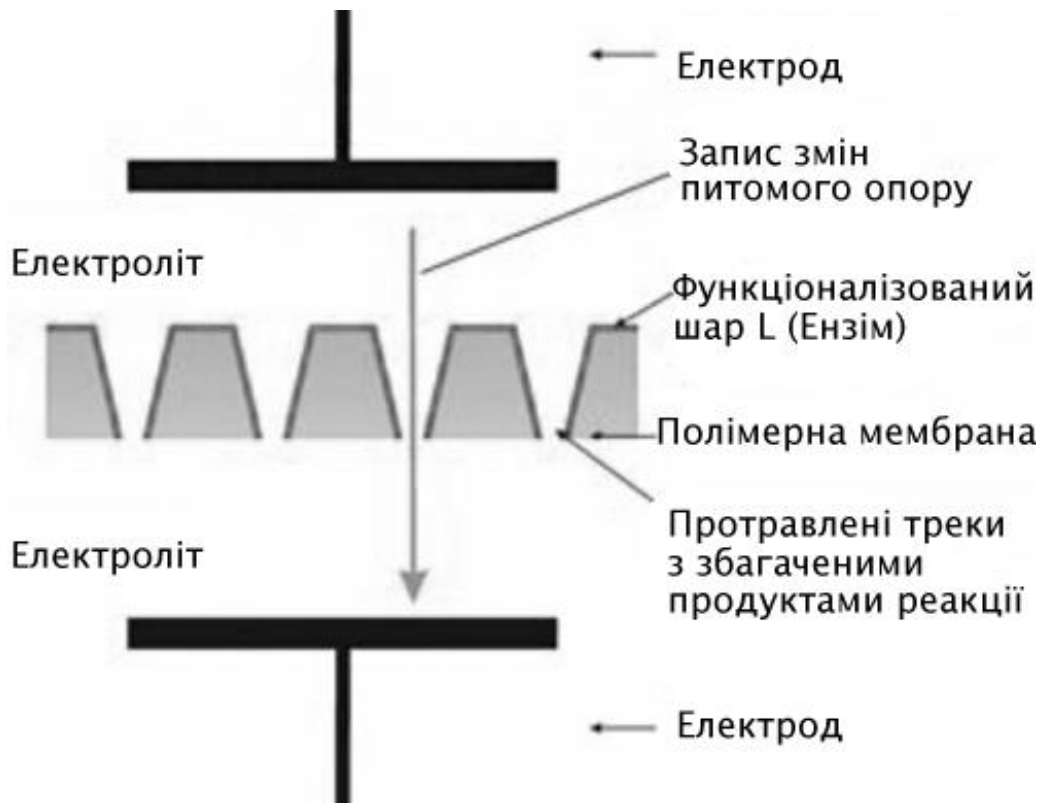


Рис. 1.1. Конструкція біосенсорного пристрою, в якому спостерігається ефект пульсацій іонного току [47]

Існують різні пояснення ефекту пульсацій току в треках, розміщених в електроліті. Для опису проходження іонів в треках використовуються різні моделі та математичні методи. Так у ряді робіт проходження іонного току через треки описується рівняннями Пуассона – Нернста - Планка [50, 51]. В роботах [52, 53] використовується молекулярно-динамічне моделювання для опису випрямлення іонних потоків.

У [49] коливання іонних потоків пов'язують з виникненням вуглецевих кластерів, які утворюються уздовж трітрян. Ці кластери можуть вести себе як перешкоди для вільного проходження іонного току через треки, при подачі постійної напруги. В результаті перед такими кластерами можуть накопичуватись заряди, до тих пір, поки їх власне електричне поле не перевищує величину поля. У цей момент виникають сплески току. Величина

сплесків току змінюється, якщо на внутрішній поверхні треку має місце значна адсорбція іонів [54].

Полімерні плівки з треками, в яких виявляється ефект пульсацій іонного току, можуть імітувати нейронні процеси [48, 55]. Частота колективних пульсацій треків становить близько 0,1 ... 30 Гц [44], що подібно до частоти мозкових хвиль.

В роботі [55] описано модель коливань току в треках, яка пов'язана з наявністю адсорбції заряджених іонів на внутрішніх стінках треків. Негативний заряд на стінках треків [36] призводить до адсорбції позитивних іонів. Крім того, різні хімічні реакції впливають на типи адсорбції. Під час накопичення адсорбованих іонів на внутрішніх поверхнях треків, сили відштовхування починають перешкоджати проникненню нових позитивних іонів в трек, так що іонний ток зменшується. При деякій пороговій напрузі, що прикладена до треків, та при наявності деякого критичного числа адсорбованих іонів виникає сплеск току, що призводить до десорбції іонів, накопичених на стінках треку, отже, до збільшення іонного току. Максимум току відповідає проходженню максимального числа адсорбованих іонів. Після цього адсорбовані іони знову можуть накопичуватись, так що процес повторюється.

Отже, сплеск току виникає при частоті $\nu = 1/\tau_I$ (де τ_I - період коливань), яка визначається швидкістю накопичення адсорбованих іонів і ймовірністю того, що іонний сплеск відбувається в залежності від прикладеної напруги. Для того, щоб іони проникали у треки, радіус трека повинен перевищувати деяке порогове значення R_{min} , яке визначається по товщині іонного адсорбованого шару. З іншого боку, при занадто великому радіусі треку R_{max} , адсорбований шар не контролює проникнення іонів через трек. Таким чином, коливання току буде відбуватися тільки при $R_{min} < R < R_{max}$.

Але ця модель не враховує можливу взаємодію нанотреків. Отже, модель відноситься до випадку одного треку на полімерній плівці. У разі наявності

багатьох треків взаємодія між ними змінює умови, які визначають частоту коливань. При цьому мінімум іонів відповідає ситуації, коли більшість треків закриті одночасно. Така ситуація можлива в результаті статистичних процесів взаємодії і вимагає деякого часу.

При виготовленні біосенсорів з іонними треками, можна виділити кілька підходів [43].

У першому підході у пристрої проводиться блокування передачі току через полімерну плівку, яка містить єдиний витравлений трек з відповідним біологічним агентом або специфічною біомолекулою, що збільшує опір плівки [56, 57]. Перевагою цього підходу є крайня чутливість біодатчика, що дозволяє виявляти поодинокі біомолекули. Недоліком є необхідність високоточної підготовки пори і дуже низькі токи, але такі, що можна виявити вимірювальними приладами.

У [58, 59] розроблено другий підхід, який вимагає менших зусиль для підготовки прилада і оперує набагато більшими токами. Висока чутливість досягається за допомогою великої кількості паралельних витравлених треків (кожен з треків вкритий відповідним біологічним агентом, наприклад, ферментом).

Розглянуті структури (наприклад, SiO_2/Si , SiON/Si двошарові структури) використовуються для виготовлення також інших електронних приладів. Ці електронні прилади засновані на використанні таких особливих властивостей трекових структур як: тунельний ефект, негативний диференціальний опір, пульсації току та ін. [58, 60, 61].

Таким чином, розкриття природи ефекту пульсацій іонного току в трекових структурах має велике значення для створення нових та подальшого вдосконалення вже існуючих трекових електронних приладів. Цій проблемі присвячений розділ 5.

Висновки до розділу 1

1. На прикладі перовскітів в роботі продемонстрована методика кореляційної селекції матеріалів, яка може бути застосована для оптимізації широкого кола матеріалів електронної техніки. Тому в даному розділі обговорені питання отримання перовскітів з необхідними властивостями і сфери застосування цих матеріалів.
2. Методика кореляційної селекції матеріалів розроблена в дисертації в рамках методу дескриптора, сутність якого коротко розкривається в цьому розділі. Наведені приклади використання дескрипторів та показана їх роль у передбаченні властивостей матеріалів в процесі їх виготовлення.
3. Значну частину роботи становить дослідження полімерних трекових структур і трекових приладів. Підкреслено необхідність виявлення певних закономірностей взаємодії швидких іонів з діелектричними плівками для одержання трекових структур з необхідними властивостями. Розглянуті шляхи використання трекових наноструктур в сучасній електроніці.
4. Відмічені фізичні ефекти, пов'язані з проходженням іонних токів через треки, які впливають на параметри трекових приладів. Особливо підкреслена необхідність розкриття природи пульсацій іонного току у трекових приладах.

Публікації автора, у яких представлені матеріали даного розділу:

1. Fink D. The nature of oscillations of ion currents in the ion track electronics / D. Fink, A. Kiv, Y. Shunin, N. Mykytenko, T. Lobanova-Shunina, A. Mansharipova, T. Koycheva, R. Muhamediev, V. Gopeyenko, N. Burlutskaya, Y. Zhukovskii, S. Bellucci // *Computer Modelling & New Technologies* - 2015. – V. 19, № 6. - P. 7-13.
2. Mykytenko N. Generalized model of pulsating track device / N. Mykytenko, D. Fink, A. Kiv // *Computer Modelling & New Technologies* – 2014. – V. 18, № 1. - P.7-12.

РОЗДІЛ 2

МЕТОД ДЕСКРИПТОРА ТА КОРЕЛЯЦІЙНОЇ СЕЛЕКЦІЇ МАТЕРІАЛІВ НА ПРИКЛАДІ ПЕРОВСКІТІВ

2.1. Вступ

З сучасним розвитком молекулярної електроніки та інших напрямків електронної техніки постає питання одержання матеріалів, які б найкращим чином задовольняли всім необхідним параметрам та вимогам при створенні електронних приладів.

Властивості багатьох електронних матеріалів надзвичайно чутливі до їх елементного складу. Це особливо відноситься до наноматеріалів. Прикладом матеріалу, який різко змінює властивості при незначних змінах елементного складу, є перовскіти. Перовскіти використовуються як пасивні діелектрики, п'єзоелектричні перетворювачі, при виготовленні сенсорів і мікро/нано електромеханічних систем [62-66].

За останні кілька років завдяки новим дослідженням у вивченні перовскітів відбулася революція у розвитку фотоелектричних технологій. Особливу увагу привертають перовскітні наноструктури.

Різні фізичні властивості перовскітів, що використовуються при створенні нових електронних приладів, пов'язані, зокрема, з фазовими переходами у цих матеріалах, які, у свою чергу, надто чутливі до їх хімічного складу та розміру зразків. Сучасні методи вирощування матеріалів дозволяють одержувати наноструктури перовскітів з різноманітною структурою та формою.

Але створення перовскітів з оптимальними службовими параметрами вимагає проведення великої експериментальної роботи та надто складних теоретичних розрахунків. У зв'язку з цим особливе значення має розробка

напівемпіричних методів передбачення властивостей перовскітів, зокрема наноматеріалів, з метою їх оптимізації.

В останні роки значного поширення набув метод дескриптора, який полягає в знаходженні кореляційних залежностей між комбінаціями легко обчислюваних фізичних характеристик матеріалу і його експериментально вимірюваними службовими характеристиками. Такі методи можуть мати широке використання при виготовленні різних наноматеріалів та наноприладів. Тому знаходження оптимальних дескрипторів та дослідження їх можливостей є важливою актуальною задачею.

У цьому розділі на прикладі перовскітів продемонстрована можливість передбачення службових характеристик матеріалів електронної техніки шляхом використання метода дескриптора і кореляційних залежностей. Для цього сконструйовано адекватний дескриптор, який дозволяє знайти кореляційні залежності електричних властивостей перовскітів від їх елементного складу.

У роботі розроблено метод кореляційної селекції для виявлення фізичних властивостей матеріалів, які не відповідають необхідним службовим характеристикам. Метод виключає з кореляційної серії сполуки з характеристиками, які відрізняються найбільш сильно від оптимальних значень. Аналіз виключених сполук розкриває причини погіршення їх параметрів та дозволяє поліпшити їх в подальшому процесі виготовлення.

Для удосконалення методу кореляційної селекції розроблено комп'ютерну програму, що дозволяє автоматизувати процедуру кореляційної селекції матеріалів.

2.2. Перспективи практичного застосування перовскітних сполук

Практичне застосування твердотільних паливних елементів обмежене через високу вартість компонентів матеріалів і обробки. Багатьма лабораторіями розробляються нові мембранні технології, засновані на використанні змішаних провідників. Виготовлені прилади можуть забезпечувати значні економічні вигоди за рахунок нескінченного постачання кисню та селективної проникливості таких мембран. Матеріали, що показують високу проникливість для кисню вже знайдені, проте вони мають серйозні недоліки, такі як, наприклад, незадовільна стабільність при великих хімічних градієнтах кисню.

Через високі робочі температури в якості матеріалу для катода у топливних елементах можна було б використовувати благородні метали. Проте, благородні метали, такі як платина, паладій і срібло непридатні через надмірно високу вартість. Тому стали використовувати оксидні матеріали [62, 66]. Недоліки для більшості з цих матеріалів полягають в тому, що їх теплове розширення не відповідає тепловому розширенню електроліта. Крім того для багатьох з них характерна погана провідність. В даний час як матеріал катода використовують манганіти лантану, заміщені Sr і/або Ca через їх високу електронну провідність та стабільність в окислювальному і відновлювальному середовищах.

Перовскіт La-M-Fe-Co-O ($M = \text{Sr, Ba, Ca}$) має високу проникливість потоків кисню і помітну електронну провідність при 800°C .

Перенесення кисню в перовскіті складається з двох різних за своєю природою процесів: кисневий обмін між газом і поверхнею твердого тіла і дифузія. Поверхнева реакція може бути достатньо складною і включати в себе перенесення заряду, адсорбцію, дисоціацію і, нарешті, локалізацію кисню у вакансії.

Таким чином, розробка нових твердих електролітів і змішаних провідників, дуже важлива (неприклад, [8, 20, 33]). В даний час на цьому шляху виникають задачі, які вирішують дослідницькі інститути та промислові підприємства:

- необхідно вибрати найбільш перспективні оксидні матеріали з іонною провідністю для вивчення у них фазових співвідношень, теплового розширення, іонного і електронного транспорту, стабільності та інших властивостей, що важливі для практичного застосування;
- ідентифікувати композиції, придатні для використання в електрохімічних пристроях, маючи на увазі високотемпературні умови експлуатації;
- здійснювати довгострокове тестування в типових умовах експлуатації електрохімічних пристроїв, виявити домінуючі механізми деградації і межі стійкості нових матеріалів.

При використанні перовскітів однією з найважливіших проблем є виявлення механізмів транспорту кисню, структурних дефектів та основних компонентів ґратки. В першу чергу проводились фундаментальні дослідження атомістичних механізмів на основі класичних уявлень відносно атомної міграції у твердих тілах. У рамках статичного підходу передбачається, що транспорт залежить від дискретних стрибків атомів або вакансій.

Важливим параметром для оптимізації роботи катодів паливних елементів є швидкість дифузії іонів кисню через оксиди. Це важливо у всіх випадках електрохімічного використання перовскітів.

Згодом широкого використання набув метод молекулярної динаміки для моделювання процесів атомного переносу, в якому здійснюється чисельне інтегрування рівнянь руху Ньютона за допомогою спеціально створених алгоритмів (розділ 3). Аналіз атомних положень і швидкостей дозволяє одержати детальну картину механізмів масопереносу. При цьому транспортні властивості виявляються в залежності від часу середнього квадрата зміщення атомів.

В останній час розширюється роль квантово-механічних розрахунків для дослідження іонного транспорту в оксидах. На цьому шляху одержується докладна інформація про розподіл електронної щільності при розрахунках потенціальних бар'єрів, але мають місце великі розбіжності між результатами окремих авторів. Ці дослідження не привели до помітного прогресу в удосконаленні параметрів оксидних катодів.

З усього сказаного випливає, що одержання перовскітів з оптимальними характеристиками для забезпечення їх економічно вигідного застосування потребує широких та різнобічних досліджень. При цьому розрахунки з перших принципів, які важливі для поглибленого розуміння фізичних механізмів в перовскітах, не придатні для вирішення практичних задач у найближчому майбутньому. Особливого значення набувають напівемпіричні підходи, серед яких важливе місце займає метод дескриптора (розділи 2.4 і 2.5).

2.3. Структура перовскітів та їх властивості

Перовскітні структури мають узагальнену хімічну формулу ABO_3 . В ідеальній, неспотвореній структурі перовскіту катіони типу А зазвичай більше за розмірами, ніж катіони типу В, і приблизно збігаються за розмірами з аніонами О. На рис. 2.1а показано, що в цій структурі катіони типу А оточені 12-ю аніонами в кубооктаедричній координації, а катіони типу В оточені 6-ю аніонами і знаходяться в октаедричній координації [62]. Аніони О оточені двома катіонами В і чотирма катіонами А. Така ідеальна кристалічна структура перовскіту відноситься до просторової групи $Pm-3m$.

При зображенні структури перовскіту кубічну ґратку зазвичай вибирають по катіонам типу В, в якій катіони типу А центрують її об'єм, а аніони розташовуються в центрі кожного її ребра. Структуру перовскіта зручно відображати у поліедричному вигляді: структурними мотивами в цьому випадку є BO_6 -октаедри, які з'єднуються між собою за всіма своїми

вершинами, а кубооктаедричні порожнечі між ними зайняті катіонами типу А (рис. 2.1б).

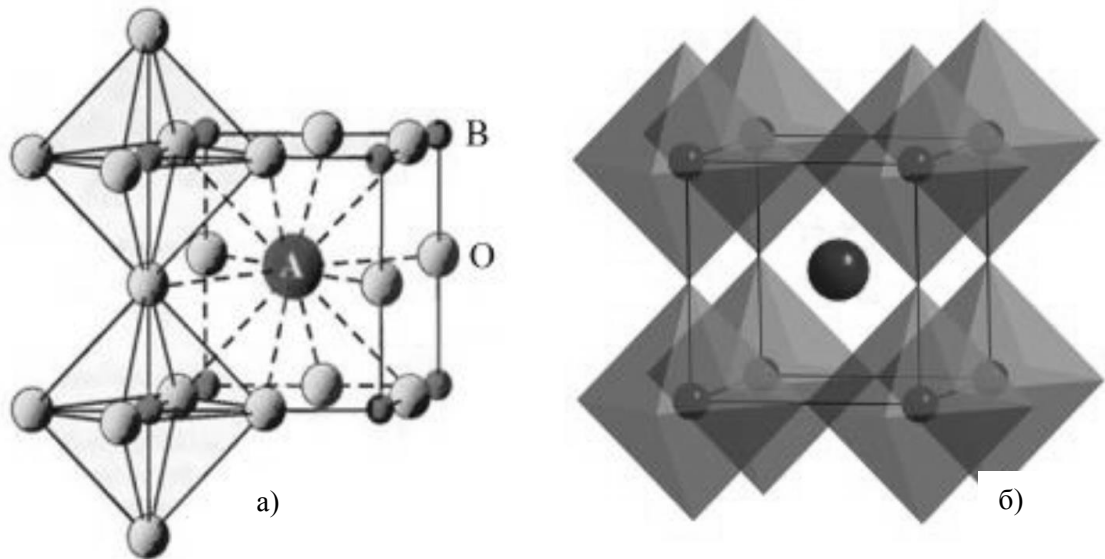


Рис. 2.1. Фрагмент неспотвореної структури перовскіту:

а) октаедрична координація катіона В та кубооктаедрична координація катіона А; б) поліедрична модель

Описана структура характерна для дуже великого класу сполук, де в якості А і В катіонів можуть виступати іони металів, які задовольняють умовам електронейтральності та певним стеричним співвідношенням. Так, для оцінки структурної стійкості перовскітів використовується так званий фактор толерантності (фактор Гольдшмідту [17]), який визначається формулою:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} (R_B + R_O)} \quad (2.1)$$

де R_A , R_B , R_O , - радіуси іонів А, В, О з урахуванням їх координацій.

Для неспотвореної структури перовскіту фактор толерантності $t = 1$, а для всіх випадків спотворень t відхиляється від цього значення. Для структурного типу перовскіту t є хорошим критерієм стабільності структури і може приймати значення від 0.8 до 1.11. При $t < 0.8$ стабільнішою виявляється

структура ільменіту, а при $t > 1.11$ структура перовскіту замінюється гексагональною модифікацією [63].

Перовскіти, які кристалізуються в просторовій групі $Rm-3m$, характеризуються фактором толерантності, близьким до одиниці: $0.9 \leq t \leq 1.05$. Проте, значна кількість кристалів зі структурою перовскіту кристалізуються в нижчій симетрії. При цьому спотворення структури відбувається тільки за рахунок обертання («гойдання») TiO_6 октаедрів відносно один одного, а самі октаедри найчастіше залишаються неспотвореними [62-64]. Тому вважається, що такий тип спотворення відбувається в рамках того ж структурного типу. Існує багато різних варіантів спотворень (тетрагональні, гексагональні, ромбічні та ін.), і кожен варіант відповідає певному координаційному оточенню навколо катіонів А.

У структурному типі перовскіта може кристалізуватися велика кількість хімічних сполук. В цілому валентність аніона визначає, які катіони розташовуються в структурі. У разі одновалентних аніонів (наприклад, Н, F, Cl, Br, I) катіони типу А також повинні бути одновалентними (наприклад, Na, K, Rb). У якості аніонів можуть виступати також іони OH^- , в цьому випадку позиції типу А залишаються порожніми, а позиції типу В заповнюються на 50% двовалентними і на 50% тетравалентними катіонами (наприклад, $MgSn(OH)_6$). У разі двовалентного кисневого аніону вже можливо багато комбінацій катіонів, але їх загальна сумарна валентність повинна бути рівною 6-ти. Можливими комбінаціями можуть бути (0+6), (1+5), (2+4) та (3+3), наприклад, ($V^0 + Re^{6+}$), ($K^+ + Nb^{5+}$), ($Sr^{2+} + Ti^{4+}$) і ($La^{3+} + Fe^{3+}$).

Залежно від складових елементів та концентрації кисню перовскіти проявляють різні фізичні та хімічні властивості. Перовскіти ABO_3 мають ряд важливих фізичних властивостей. Для них характерні фероелектричні властивості ($BaTiO_3$), феромагнетизм ($SrRuO_3$), слабкий феромагнетизм ($LaFeO_3$), суперпровідність ($YBa_2Cu_3O_7$). Перовскітні наноструктури

($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.91}$) є єдиним прикладом наноструктур у вигляді одноатомного шару з іонним зв'язком, що є важливим при побудові паливних елементів.

Але властивості, які проявляють перовскітні матеріали, особливо чутливі до їх елементного складу. Разом з цим вони є чутливими до змінних параметрів, таких як чистота матеріалу, кількість поверхневих і об'ємних дефектів, розмір зерна. Якщо розглядати перовскітні наноструктури певного розміру та які вирощені в однакових умовах, виявляється, що їх фізичні властивості головним чином визначаються їх елементним складом. Причому, у разі наноструктур вплив елементного складу на властивості матеріалу значно сильніший, ніж у разі макроскопічних зразків. Отже, необхідність контролювати ці параметри є критичним для ефективного контролю якості пристроїв, виготовлених з цих матеріалів. Таким чином, виникає загальна проблема з'ясування залежності фізико-хімічних характеристик перовскітів від їх елементного складу.

Для рішення цієї проблеми на прикладі з'ясування залежності високої іонної провідності перовскітів від їх елементного складу, у дисертаційній роботі розроблено геометрично-енергетичний дескриптор, виходячі з оглядів і висновків стану даної проблеми, що описані у розділі 1.1.

2.4. Побудова геометрично-енергетичного дескриптора

Для виявлення перовскітів з високими значеннями іонної провідності у дисертації розроблено геометрично-енергетичний дескриптор, виходячі з того, що геометричні параметри (розміри А і В катіонів, міжатомні відстані) у поєднанні з енергетичними характеристиками (потенціалами іонізації А і В катіонів, параметрами зонної структури) визначають основні властивості перовскітів. Розроблений дескриптор спрямований на передбачення саме фізичних властивостей перовскітів, у той час як відомі дескриптори в основному спрямовані на передбачення структурної стабільності перовскітів.

Новий дескриптор побудований шляхом використання іонних радіусів (R_A та R_B) і середніх потенціалів валентних електронів (V_A та V_B) для катіонів A і B . У разі змішаних перовскітів (в яких більше одного катіона типу A або B) значення радіусів і потенціали беруться у вигляді середньої величини для атомів, що знаходяться на місцях A і B . Для кожного катіона береться потенціал іонізації як середнє для всіх електронів, що беруть участь у валентних зв'язках.

Була створена база даних, що включає 100 перовскітних сполук. Досліджена база даних перовскітних сполук представлена у таблиці 2.1. Її аналіз показав, що найбільше значення іонної провідності (σ) відповідає випадку, коли для катіонів A і B відношення іонних радіусів $R_A/R_B = 1.5$ та відношення середніх потенціалів валентних електронів $V_A/V_B = 2$. Позначаємо відхилення від цих оптимальних значень через Δ_1 і Δ_2 :

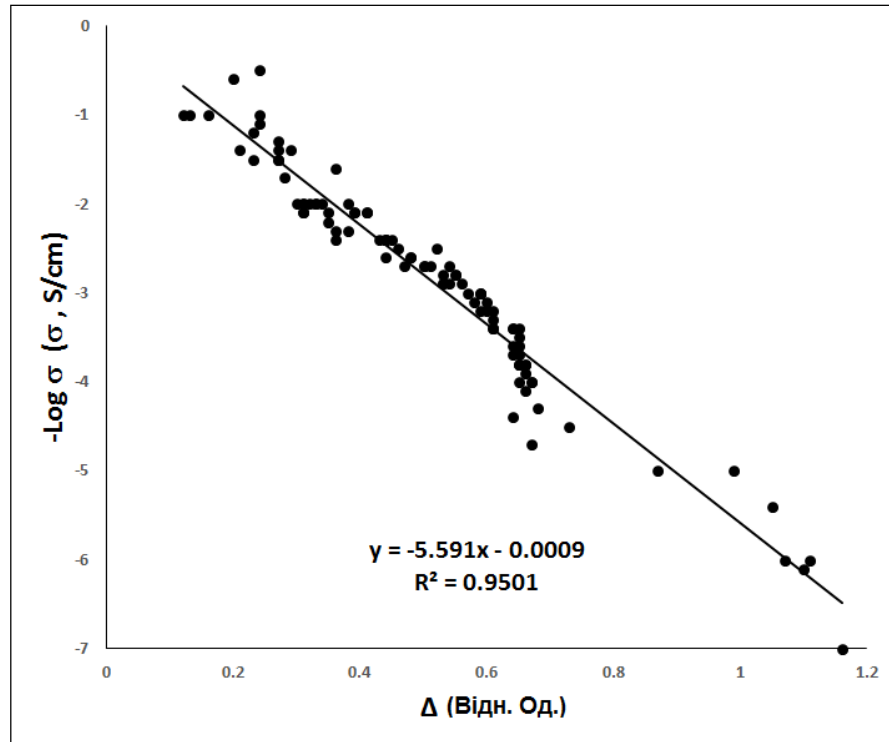
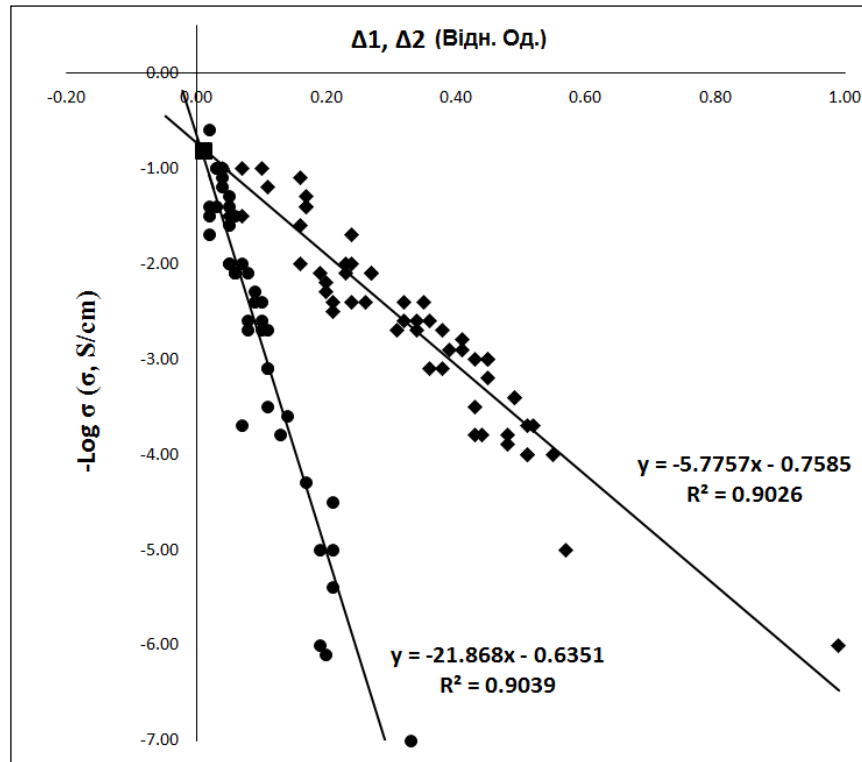
$$\begin{aligned}\Delta_1 &= \left| 1.5 - \frac{R_A}{R_B} \right| \\ \Delta_2 &= \left| 2 - \frac{V_A}{V_B} \right|\end{aligned}\tag{2.2}$$

Новий дескриптор записаний у вигляді:

$$\Delta = k \Delta_1 + \Delta_2 ,\tag{2.3}$$

де підгоночний параметр k зумовлений нерівним внеском геометричного та енергетичного параметрів атомів A і B у формування властивостей перовскітних сполук.

Запропонований дескриптор добре корелює з величиною іонної провідності перовскітних сполук при $k = 2$ (рис. 2.2 та 2.3). На рис. 2.3 бачимо перетин двох прямих « $\log \sigma - \Delta_1$ » та « $\log \sigma - \Delta_2$ ». Поблизу точки перетину розташовуються сполуки з оптимальними параметрами.

Рис. 2.2. Кореляційна залежність $\log \sigma$ та Δ Рис. 2.3. Кореляційна залежність $\log \sigma$ - Δ_1 (кола) та $\log \sigma$ - Δ_2 (квадрати)

Таблиця 2.1

Значення дескриптору Δ та його компонентів, а також \log іонної провідності перовскітів (фрагмент таблиці)

№	Сполука	R_A	V_A	R_B	V_B	$\log \sigma$	Δ_1	Δ_2	Δ
1	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	195	802	134	1736.4	-0.5[67]	0.04	0.16	0.24
2	$(\text{La}_{0.72}\text{Nd}_{0.08})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	199	802	134	1736.4	-0.6[68]	0.02	0.16	0.2
3	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	184.5	794.6	125	1662.1	-1.0[67]	0.03	0.1	0.16
4	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_3$	196	723.1	134	1417.6	-1.0[67]	0.04	0.04	0.12
5	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Be}_{0.1}\text{O}_3$	196	750	133	1552.3	-1.0[67]	0.03	0.07	0.13
6	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	195.5	803	134	1736.4	-1.0[67]	0.04	0.16	0.24
7	$(\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	195.2	765.8	134	1656.4	-1.1[68]	0.04	0.16	0.24
8	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$	184.5	794.6	126	1673.6	-1.2[67]	0.04	0.11	0.23
9	$(\text{La}_{0.9}\text{Cd}_{0.1})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	194.8	762	134	1656.4	-1.3[68]	0.05	0.17	0.27
10	$(\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	194.8	753	134	1656.4	-1.4[68]	0.05	0.17	0.27
11	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_3$	195.5	823	132.5	1783.4	-1.4[67]	0.02	0.17	0.21
12	$\text{BaTb}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_3$	235	635	160	1127.3	-1.4[67]	0.03	0.23	0.29
13	$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$	184.5	813.3	125	1813	-1.5[69]	0.02	0.23	0.27
14	$\text{Yb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$	175.5	887	125	1713	-1.5[69]	0.1	0.07	0.27
15	$\text{Gd}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{AlO}_3$	180	879.6	125	1713	-1.5[70]	0.06	0.05	0.23
16	$(\text{La}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	194.4	767	134	1656.4	-1.6[69]	0.05	0.16	0.36
17	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_3$	195	813	133	1825.4	-1.7[71]	0.02	0.24	0.28
18	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{GaO}_{2.9}$	196	803.4	130	1840	-2.0[72]	0.01	0.29	0.31
19	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	195.5	803	140	1526.2	-2.0[71]	0.11	0.1	0.32
20	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$	184.5	794.6	127.5	1876.5	-2.0[67]	0.05	0.24	0.34
21	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085})\text{O}_3$	196	803.4	135.5	1795.3	-2.0[71]	0.05	0.23	0.33
22	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$	184	784.6	128	1696.2	-2.0[67]	0.07	0.16	0.3
23	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Be}_{0.1}\text{O}_3$	185.5	794.6	115	1674.5	-2.0[67]	0.11	0.11	0.33
24	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{GaO}_3$	195.5	803	130	1840	-2.0[72]	0.01	0.29	0.31
25	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_{2.875}$	187.5	804	138.8	1574	-2.0[73]	0.15	0.08	0.38
26	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$	195.5	803	145	1694	-2.1[73]	0.15	0.11	0.41
27	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$	195.5	803	125	1825.3	-2.1[67]	0.06	0.27	0.39

28	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	195.5	803	128	1788.2	-2.1[67]	0.06	0.23	0.35
29	$\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$	174.5	782.8	125	1713	-2.1[74]	0.11	0.19	0.41
30	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_{2.9}$	197.5	804	137.5	1826	-2.1[73]	0.06	0.27	0.39
31	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2.925}$	197.5	804	139	1788	-2.1[73]	0.08	0.15	0.31
32	$\text{BaZr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{O}_3$	215	712.6	155	1492.3	-2.1[73]	0.11	0.09	0.31
33	$\text{BaZr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$	215	732.6	155	1324	-2.2[73]	0.11	0.2	0.35
34	$\text{BaIn}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_3$	215	732.6	135.5	1611.3	-2.3[73]	0.09	0.2	0.38
35	$\text{CaCe}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{O}_3$	174.5	867.6	125.5	1611.5	-2.3[67]	0.11	0.14	0.36
36	$\text{BaZr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{O}_3$	215	732.6	155	1620	-2.4[73]	0.11	0.21	0.43
37	$\text{BaZr}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{O}_3$	215	742.6	155	1398	-2.4[73]	0.11	0.12	0.36
38	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_3$	174.5	734.6	125	1725.7	-2.4[75]	0.1	0.35	0.45
39	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{GaO}_3$	180	794.6	125	1840	-2.4[75]	0.06	0.32	0.44
40	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$	184.5	794.6	136	1696.8	-2.4[76]	0.15	0.14	0.44
41	$\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_3$	180	763.2	127.5	1726.5	-2.4[77]	0.09	0.26	0.44
42	$\text{BaCe}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_3$	215	735	154	1296.6	-2.4[73]	0.1	0.24	0.44
43	$\text{SrTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$	185	955	138.5	1711	-2.5[74]	0.16	0.21	0.52
44	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	195.5	803	145.5	1716.8	-2.5[73]	0.16	0.14	0.46
45	$\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_3$	180	753.2	126.5	1751.1	-2.6[75]	0.08	0.32	0.48
46	$\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}_3$	180	733.2	129	1714	-2.6[75]	0.1	0.34	0.44
47	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{2.95}$	195.5	800	125	1890	-2.6[67]	0.06	0.36	0.48
48	$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{GaO}_{2.95}$	193.5	739	130	1840	-2.7[67]	0.01	0.49	0.51
49	$\text{Ba}_3\text{In}_2\text{CeO}_8$	197	795.6	125	1840	-2.7[67]	0.08	0.31	0.47
50	$\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{GaO}_3$	196	832.6	135	1840	-2.7[73]	0.15	0.2	0.5
51	$\text{NdGa}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	185	786.5	132	1848.2	-2.7[78]	0.1	0.34	0.54
52	$\text{BaZr}_{0.2}\text{In}_{0.8}\text{O}_3$	215	732.6	155	1746	-2.7[79]	0.11	0.38	0.5
53	$\text{BaCe}_{(1-z-y)}\text{Zr}_z\text{Y}_y\text{O}_3$	215	732	159	1288	-2.8[79]	0.15	0.25	0.55
54	$\text{BaCe}_{(1-z-y-p)}\text{Zr}_z\text{Y}_y\text{Pr}_p\text{O}_3$	215	735	159	1288.4	-2.8[79]	0.15	0.25	0.55
55	$\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$	180	733	125	1770	-2.8[78]	0.06	0.41	0.53

56	$\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_3$	180	733.2	126	1750.4	-2.9[79]	0.07	0.39	0.53
57	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_{2.95}$	184	784	128	1893	-2.9[73]	0.06	0.41	0.53
58	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_{2.95}$	197.5	804	145	1388.2	-2.9[73]	0.14	0.27	0.56
59	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Be}_{0.1}\text{O}_3$	195.5	803	115	1493	-3.0[67]	0.2	0.14	0.54
60	$\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Al O}_3$	197	705.6	125	1713	-3.0[73]	0.08	0.43	0.59
61	$\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Sc}_{0.6}\text{Al}_{0.3}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	197	800	145.5	1366	-3.0[73]	0.15	0.29	0.59
62	$\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_3$	215	735	150.5	1140	-3.0[80]	0.07	0.45	0.59
63	$\text{SrSc}_{0.65}\text{Al}_{0.35}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{2.5}$	180	955	125	1477.5	-3.0[73]	0.06	0.45	0.57
64	$\text{BaZr}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{O}_3$	215	746.6	155	1225	-3.1[73]	0.11	0.36	0.58
65	$\text{BaZr}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_3$	215	752.6	155	1217	-3.1[73]	0.11	0.38	0.6
66	$\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{GaO}_3$	180	753.2	133	1740	-3.1[81]	0.15	0.31	0.61
67	$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al O}_{2.95}$	193.5	725	125	1813	-3.2[73]	0.05	0.5	0.6
68	$\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Sc}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{2.5}$	191	800	133	1245	-3.2[73]	0.07	0.45	0.59
69	$\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Al O}_3$	190.5	705.7	125	1813	-3.3[81]	0.02	0.57	0.61
70	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	184	730.6	127.5	1822.4	-3.4[67]	0.06	0.49	0.61
71	$\text{Nd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$	184	721	128	1801.2	-3.4[73]	0.06	0.49	0.61
72	$\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{2.95}$	186.5	712.6	125	1866	-3.4[73]	0.01	0.62	0.64
73	$\text{SrSc}_{0.6}\text{Al}_{0.4}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{2.5}$	155	945	107	1369	-3.4[73]	0.05	0.55	0.65
74	$\text{SrSc}_{0.5}\text{Al}_{0.4}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	165	945	113	1356	-3.4[73]	0.04	0.56	0.64
75	$\text{BaZr}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{O}_3$	215	732.6	155	1148	-3.5[73]	0.11	0.43	0.65
76	$\text{Sr}_2\text{ScAl}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{4.9}$	185	781.3	136	1840	-3.6[73]	0.14	0.36	0.64
77	$\text{Ni}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{GaO}_{2.95}$	195.5	843	135	1220.3	-3.6[73]	0.05	0.55	0.65
78	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ga}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_3$	197.5	844	126.5	1248.4	-3.7[73]	0.06	0.52	0.64
79	$\text{SrSc}_{0.5}\text{Al}_{0.4}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$	155	955	108.5	1420	-3.7[73]	0.07	0.51	0.65
80	$\text{SrSc}_{0.5}\text{Al}_{0.45}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$	155	955	112.5	1533.5	-3.8[73]	0.13	0.39	0.65

2.5. Кореляційна селекція перовскітних сполук

В роботі розроблено метод кореляційної селекції матеріалів, який доцільно застосовувати при використанні метода дескриптора. Метод полягає у тому, що з загального набору значень величин σ , що розглядаються, шляхом перебору виключаються точки, які погіршують кореляцію. Таким чином коефіцієнт кореляції R^2 збільшується. Селекцію проводимо до тих пір, доки одержимо бажаний коефіцієнт кореляції. Далі можна проаналізувати характерні особливості виключених сполук і виявити необхідні зміни елементного складу матеріалу для покращення його характеристик.

У таблиці 2.2 показано розподіл усіх розглянутих перовскітних сполук на чотири групи, у яких поступово (від першої до четвертої групи) зменшується значення іонної провідності. Чим краще електричні характеристики групи, тим менше коефіцієнт кореляції.

Щоб покращити кореляцію, наприклад, у першій групі, необхідно виключити частину сполук, як це показано у таблиці 2.3. Ці виключені сполуки відповідають точкам, розташованим найбільш далеко від прямої (рис. 2.2). Видно, що ці сполуки відрізняються більшою кількістю елементів: два А-елементи і три В-елементи.

Можна припустити, що у цих випадках усереднення параметрів (R_A , R_B , V_A і V_B) у розрахунку дескриптора є менш коректним. Таким чином, залишаються тільки ті сполуки, які дають високе значення коефіцієнта кореляції і мають високу іонну провідність.

Метод кореляційної селекції вимагає тривалих обчислень через пошук «найгірших» точок шляхом їх повного перебору. Тому у роботі розроблена автоматизована процедура методу кореляційної селекції, яка реалізує алгоритм лінійного регресійного аналізу, що дозволяє удосконалити даний метод.

Таблиця 2.2

Поділення перовскітних сполук на інтервали Δ

№	Δ	R^2
1	0.24 – 0.38	0.3352
2	0.38 – 0.50	0.6821
3	0.50 – 0.73	0.7887
4	> 0.73	0.8097

Таблиця 2.3

Кореляційна селекція перовскітних сполук для 1 інтервала таблиці 2.2

Видалена сполука	R^2
$(La_{0.72}Nd_{0.08})_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$	0.3903
$(La_{0.9}Nd_{0.1})_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$	0.7696
$(La_{0.9}Cd_{0.1})_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$	0.9066
$(La_{0.9}Yb_{0.1})_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$	0.9476

Розроблена комп'ютерна програма виконує послідовно наступні операції:

1. Лінійна апроксимація повного набору точок на основі регресійного аналізу.
2. Обчислення коефіцієнта кореляції.
3. Пошук «найгіршої» точки з повного набору точок методом їх перебору та видалення цієї точки:
 - а. Для кожної видаленої точки повторюється лінійна апроксимація точок на основі регресійного аналізу і обчислюється коефіцієнт кореляції для набору точок, що залишився.
 - б. Перебираючи знайдений набір коефіцієнтів кореляції програма знаходить «найгіршу» точку.
4. «Найгірші» точки послідовно видаляються до тих пір, поки коефіцієнт кореляції досягає бажаної величини.

При реалізації програми використовувався простий варіант регресійного аналізу з апроксимуючим поліномом ступеня n [82]:

$$y = f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots + a_nx^n \quad (2.4)$$

Точність апроксимації визначається методом найменших квадратів:

$$S = \sum_{k=1}^m [y_k - f(x_k)]^2 = \min \quad (2.5)$$

де y_k – ординати точок, що апроксимуються, x_k – значення аргументів цих точок, m – кількість точок.

$$\frac{\partial S}{\partial a_0} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial a_1} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial a_2} = 0, \quad \dots \quad \frac{\partial S}{\partial a_n} = 0 \quad (2.6)$$

Умови (2.6) приводять до системи лінійних алгебраїчних рівнянь порядку $n + 1$ для визначення $n + 1$ коефіцієнтів полінома (2.4):

$$\begin{aligned} g_{00}a_0 + g_{01}a_1 + g_{02}a_2 + \dots + g_{0n}a_n &= h_0 \\ g_{10}a_0 + g_{11}a_1 + g_{12}a_2 + \dots + g_{1n}a_n &= h_1 \\ \dots & \\ g_{n0}a_0 + g_{n1}a_1 + g_{n2}a_2 + \dots + g_{nn}a_n &= h_n \end{aligned} \quad (2.7)$$

Коефіцієнти g_{ij} ($i, j = 0, 1, 2, \dots, n$) системи рівнянь (2.7) мають вигляд:

$$g_{ij} = \sum_{k=1}^m x_k^{i+j} \quad (2.8)$$

Праві частини системи рівнянь (2.7) визначаються за формулою:

$$h_i = \sum_{k=1}^m x_k^i y_k \quad (2.9)$$

При розробці програми використовувався поліном першого ступеня:

$$y = f(x) = a_0 + a_1x \quad (2.10)$$

Тоді система (2.7) складається з двох рівнянь:

$$\begin{aligned} g_{00}a_0 + g_{01}a_1 &= h_0 \\ g_{10}a_0 + g_{11}a_1 &= h_1 \end{aligned} \quad (2.11)$$

Коефіцієнти цієї системи на основі (2.8) та (2.9) визначаються наступним чином:

$$\begin{aligned} g_{00} &= \sum_{k=1}^m x_k^0 = \sum_{k=1}^m 1 = m & g_{01} &= \sum_{k=1}^m x_k & h_0 &= \sum_{k=1}^m y_k \\ g_{10} &= \sum_{k=1}^m x_k & g_{11} &= \sum_{k=1}^m x_k^2 & h_1 &= \sum_{k=1}^m x_k y_k \end{aligned} \quad (2.12)$$

Рішення системи (2.11) має вигляд:

$$a_0 = \frac{\Delta_0}{\Delta}, \quad a_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta}, \quad (2.13)$$

де Δ – визначник системи (2.11):

$$\Delta = \begin{vmatrix} g_{00} & g_{01} \\ g_{10} & g_{11} \end{vmatrix} = g_{00} g_{11} - g_{10} g_{01} \quad (2.14)$$

Визначники Δ_0 та Δ_1 :

$$\Delta_0 = \begin{vmatrix} h_0 & g_{01} \\ h_1 & g_{11} \end{vmatrix} = h_0 g_{11} - h_1 g_{01}, \quad \Delta_1 = \begin{vmatrix} g_{00} & h_0 \\ g_{10} & h_1 \end{vmatrix} = g_{00} h_1 - g_{10} h_0 \quad (2.15)$$

Коефіцієнт кореляції обчислюється як:

$$R^2 = \frac{\left| m \cdot \sum_{k=1}^m x_k y_k - \sum_{k=1}^m x_k \cdot \sum_{k=1}^m y_k \right|}{\sqrt{\left| \Delta \cdot \left[m \cdot \sum_{k=1}^m y_k^2 - \left(\sum_{k=1}^m y_k \right)^2 \right] \right|}}, \quad (2.16)$$

де y_k – ординати точок, що апроксимуються, x_k – аргументи цих точок, m – кількість точок, Δ – визначник системи лінійних алгебраїчних рівнянь при лінійній апроксимації полінома методом найменших квадратів.

На рис. 2.4 приведена блок-схема алгоритму автоматизації методу кореляційної селекції, що реалізує наведені вище операції.



Рис. 2.4. Блок-схема алгоритму роботи автоматизованого методу кореляційної селекції

Висновки до розділу 2

1. Створені та проаналізовані бази даних у широкому діапазоні іонної провідності перовскітних матеріалів. Аналіз баз даних показав, що хоча іонна провідність перовскітів істотно залежить від таких характеристик як чистота матеріалу, число поверхневих і об'ємних дефектів, розмір зерна, у разі перовскітних сполук певного розміру і вирощених в однакових умовах їх фізичні властивості головним чином визначаються їх елементним складом.
2. Сконструйовано новий дескриптор, який дозволяє передбачати величину іонної провідності перовскітних сполук в залежності від їх елементного складу. На відміну від відомих дескрипторів, сконструйований дескриптор використовується не для прогнозу стабільності матеріалу, а для передбачення його фізичних властивостей, зокрема іонної провідності. Новий дескриптор враховує як геометричні, так і енергетичні характеристики матеріалу.
3. Розроблено метод кореляційної селекції матеріалів, який дозволяє удосконалити кореляційний ряд при використанні методу дескриптора. Метод полягає в тому, що із кореляційного ряду виключаються сполуки, які найбільш сильно погіршують кореляційні коефіцієнти. Подальший аналіз цих сполук показує, які структурні та інші характеристики треба покращити.
4. Метод кореляційної селекції матеріалів, який при звичайному застосуванні займає багато часу, автоматизовано шляхом створення спеціальної комп'ютерної програми.

Публікації автора, у яких представлені матеріали даного розділу:

1. Микитенко Н.О. Автоматизація методу кореляційної селекції перовскітів / Н.О. Микитенко, А.Ю. Ків, Д. Фукс // Вісник Черкаського університету, серія фізико-математичні науки – 2015. - № 16 (349). - С. 9-16.
2. Mykytenko N. Correlation Selection of Perovskites with Optimal Parameters / N. Mykytenko, A. Kiv, D. Fuks // Adv. Mat. Let. – 2016. – V. 7, №4. - P.10-15.

РОЗДІЛ 3

МОДИФІКАЦІЯ КЛАСИЧНОГО МЕТОДУ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

3.1. Вступ

Задачі, для вирішення яких застосовується метод МД, надзвичайно різноманітні. Метод МД широко використовується для вивчення механізмів утворення структурних дефектів у твердих тілах, при вивченні конфігурацій і еволюції біологічних молекул, у дослідженнях структури і властивостей наноматеріалів, процесів масопереносу тощо [83-90]. За допомогою методу МД було виявлено багато нових фізичних ефектів стосовно особливостей проходження швидких частинок через речовину [91-93]. Але не в усіх випадках первісна версія методу МД придатна для вирішення конкретної задачі. В даний час розроблені різні модифікації методу.

Модифікацію методу проводять в залежності від виду задач, в яких, наприклад, треба враховувати змінні параметри моделі, певні температурні особливості [94-96]. При розгляді макроскопічних об'єктів використовують квантові методи МД [97-99]. Існує багато модифікацій щодо поліпшення швидкості проведення моделювання, коли необхідно проводити велику кількість розрахунків за невеликий інтервал часу.

Наприклад, у роботі [99] запропонована модель для дослідження властивостей матеріалів, які підкоряються квантовій статистиці. На прикладі дослідження теплоємності шарів міді в об'ємі матеріалу і на його поверхні, виявлено, що використовуючи метод класичної МД неможливо адекватно описати поведінку металів в області низьких температур, так як при цих температурах важливу роль починає грати квантова статистика. У роботі створена модифікована програма молекулярної динаміки для систем квантової

статистики. Виявлено, що на відміну від класичної молекулярної динаміки, запропонований метод правильно описує поведінку теплоємності в твердих тілах при низьких температурах і, взагалі кажучи, добре застосовується в наносистемах і дефектних кристалах певної структури.

В [94] автори розробили модифікацію методу МД для аналізу механізмів теплопереносу при лазерному очищенні. У запропонованому методі моделювання проводиться в комбінації з двотемпературною моделлю: рух атомів системи моделюється за допомогою МД, а електронна теплопровідність та обмін енергіями при атомній взаємодії моделюються за допомогою двотемпературної моделі. Таким чином, стає можливим враховувати інтенсивність лазерного опромінювання, яке є важливим параметром при аналізі механізмів теплопереносу при лазерному очищенні.

У [95] запропоновано алгоритм, що дозволяє моделювати тепловий розпад атомних кластерів при низьких температурах, для яких часи життя є макроскопічними, і тому стандартні алгоритми МД виявляються непридатними. У основі алгоритму є комбінація методу МД та Монте-Карло. Автори використали розроблений алгоритм для обчислення температурної залежності часу життя термалізованого фулерену C₂₀ до моменту розпаду, дослідження сценарію цього розпаду і його продуктів.

В [96] модифікований метод МД використовується для опису взаємодії лазерного випромінювання з металами. Модифікація проведена з урахуванням особливостей процесів поглинання випромінювання і поширення тепла в металах, оскільки у класичному методі МД не розглядається внесок електронів в теплопровідність металів, що істотно недооцінює загальну теплопровідність матеріалу.

У даному розділі дисертації описана нова модифікація класичного методу МД, яку використано для вивчення механізмів радіаційного дефектоутворення у багатоатомних матеріалах, в яких значно відрізняються

атомні маси. Нова модифікація методу МД дозволяє вивчати радіаційні ефекти, що зумовлені певними інтервалами енергетичного спектру інцидентних частинок, зокрема надпорогові та підпорогові радіаційні ефекти. Використовуючи нову модифікацію методу МД було виявлено ефект формування так званих «важких кластерів» в багатоатомних матеріалах (розділ 4) та розроблено модель пульсацій іонного току у трекових структурах (розділ 5).

3.2. Класичний метод молекулярної динаміки

Метод МД полягає у чисельному інтегруванні класичних рівнянь руху. У перших роботах з використанням МД модельна система містила менше ста частинок [100, 101]. Сьогодні розвиток, з одного боку, потужних комп'ютерів, а з іншого - високоефективних МД-алгоритмів зробив можливим досліджувати системи, в яких число частинок перевищує мільйони.

У середині 50-х років минулого століття Б. Алдер сумісно з Т.Е. Вайнрайтом опублікували класичну роботу з використанням методу МД, присвячену вивченню особливостей фазового переходу «рідина - тверде тіло» [100]. В роботі був використаний потенціал твердих сфер. Також ними було встановлено при використанні моделі твердих сфер, що швидкість молекул в рідині згасає неекспоненціально. Б. Алдер і Т.Е. Вайнрайт передбачили наявність так званих ступінних «хвостів» кореляційної функції швидкості, теоретичне обґрунтування яких було зроблено лише пізніше.

На перших етапах розвитку МД, можливості електронно-обчислювальної техніки були надто обмежені. Щоб мінімізувати вплив малого розміру ґратки, використовувалися періодичні граничні умови, коли молекула, перетинаючи кордон ґратки, з'являється на протилежній стороні. Такі умови дозволяють моделювати нескінченну систему, що складається з

однакових повторюваних підсистем. Основні принципи МД-моделювання збереглися і сьогодні, проте клас досліджуваних систем істотно розширився.

Метод МД заснований на адіабатичному наближенні. В основі методу лежить припущення про те, що рух атомів може бути описаний рівняннями руху класичної механіки з заданим потенціалом взаємодії $U(r)$ [86-89]. Потенціали отримуються як адіабатичні функції незалежно від того, розрахункові або експериментальні методи використовуються для знаходження їх параметрів.

У методі МД досліджується система з N частинок, які розташовані у просторі певним чином: $\vec{r}_i(t)$ - радіус-вектор i частинки ($i = \overline{1, N}$), що взаємодіє з іншими частинками за допомогою потенціалу $U(\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \dots, \vec{r}_N(t))$. При відсутності додаткових зовнішніх сил, відповідна система диференціальних рівнянь має вигляд:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = -\nabla_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \dots, \vec{r}_N(t)) \quad (3.1)$$

При певних початкових умовах для координат частинок $\vec{r}_i(t_0)$ та їх швидкостей $\vec{v}_i(t_0)$, рівняння (3.1) чисельно інтегруються, що дозволяє простежити динаміку кожної частинки.

Якщо система складається з N частинок, сила, що діє на i -ий атом, обчислюється як векторна сума сил, що діють з боку інших $N-1$ атомів. Для i атома рівняння руху записуються:

$$M \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \sum_{i \neq j}^{N-1} \vec{F}(r_{ij}), \quad (3.2)$$

$$\vec{F}(r_{ij}) = -\sum \frac{\partial U(\vec{r}_{ij})}{\partial x_i}, \quad (3.3)$$

де $\vec{r}_i(t)$ - радіус-вектор i -ого атома, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ - відстань між i та j атомами, $\vec{F}(r_{ij})$ - сила, що діє на i атом з боку інших j атомів.

Моделювання методом МД можна розбити на наступні етапи:

1. Ініціалізація системи.
2. Релаксація системи до стану рівноваги.
3. Розробка моделі. Розрахунок необхідних характеристик та процесів.

Перший етап

Система частинок в класичній МД повністю визначена, якщо відомі початкові положення атомів та їх швидкості. Тому для ініціалізації системи потрібно задати початкові координати атомів та їх швидкості.

Початкові положення атомів зазвичай задаються у вузлах кристалічної ґратки, якщо моделюється кристалічна ґратка, або з деяким відхиленням від рівноважних положень, якщо моделюються аморфні тіла.

У разі дослідження атомних процесів при нульовій температурі, треба коректно задати початкові швидкості для правильної релаксації системи на початкових стадіях розрахунку. Так як точні початкові швидкості частинок невідомі, система на початкових стадіях релаксації завжди знаходиться в нерівноважному стані.

Зазвичай початкові швидкості задаються таким чином, щоб вони задовольняли розподілу швидкостей Максвелла-Больцмана.

У деяких дослідженнях початкові швидкості взагалі не задаються (дорівнюють нулю). Нульові швидкості атомів відповідають абсолютному нулю. Так як для підняття швидкостей до необхідної температури необхідно кілька сотень кроків, то таким чином моделюється нагрів системи.

Використання розподілу Максвелла-Больцмана як початкового кроку для ітерацій не використовується у сильно корельованих системах. В цьому випадку необхідні корекції функцій розподілу задаються рівнянням Фоккера-Планка. У всякому разі, при моделюванні процесів, в яких початкова температура відіграє істотну роль, корисно попередньо з'ясувати залежність результатів від початкового розподілу швидкостей.

Другий етап

Для рішення системи рівнянь руху (3.1) розроблено велику кількість алгоритмів, такі як алгоритми Ейлера, Верле, Рунге-Кутта [83-88, 102].

При МД моделюванні основна специфіка полягає у необхідності інтегрування дуже великого числа рівнянь, що накладає певні вимоги по економії комп'ютерної пам'яті. При розрахунках основний час йде на обчислення сили, що діє на кожну частинку, і підсумовування великої кількості складових (насамперед сил взаємодії з сусідніми частинками).

Одним з найбільш простих і поширених методів є алгоритм Верле [103]. Цей алгоритм передбачає подвійне інтегрування по швидкості і координаті на кожному кроці. Його основна перевага полягає в стабільності та в простоті реалізації. Існують різні різновидності алгоритму Верле, наприклад, алгоритм Верле у швидкосній формі, Віньярда. Проте більшість з них при формально різній схемі інтегрування дають однакові траєкторії частинок. Для більш точного розрахунку при малих кроках інтегрування використовують методи типу предиктор-коректор, зокрема метод Нордзіка [102]. Але при достатньо великих значеннях кроку, цей метод може поступатися алгоритму Верле.

Відповідно до алгоритму Верле положення частинки і її швидкість на часовому кроці n визначаються рівняннями:

$$\vec{r}_i^n = \vec{r}_i^{n-1} + \Delta t \vec{v}_i^{n-1} + \frac{(\Delta t)^2}{2m} \vec{F}_i^{n-1}, \quad (3.4)$$

$$\vec{v}_i^n = \vec{v}_i^{n-1} + \frac{\Delta t}{2M} (\vec{F}_i^n + \vec{F}_i^{n-1}), \quad (3.5)$$

$$\vec{F}_i^n = - \sum_{j, j \neq i}^N \frac{\partial U_{ij}^n}{\partial x_i}, \quad (3.6)$$

де i – номер частинки, $i = \overline{1, n}$, n – номер кроку інтегрування, Δt – величина кроку інтегрування, \vec{F}_i – сила, що діє на i атом зі сторони інших j атомів, M – маса атома, \vec{v}_i – швидкість i атома, \vec{r}_i – положення i атома.

Як було сказано вище, точні початкові умови, що відповідають заданій температурі, невідомі. Для досягнення системою заданих параметрів встановлюються розумні початкові умови, а потім енергія або віднімається у системи, або привноситься в неї додатково. Дана процедура виконується до тих пір, поки система не досягне необхідного стану. Наведений алгоритм відповідає взаємодії системи з зовнішнім середовищем, властивості якої незмінні.

Третій етап

У дослідженнях методом МД необхідно дотриматись певних умов: обрати оптимальний розмір кристала, спосіб задання граничних та початкових умов, потенціал міжатомної взаємодії $U(r)$, встановити величину кроку інтегрування, спосіб масштабування величин.

Сукупність атомів кристала, рух яких розраховується відповідно до чисельного алгоритму, утворюють так звану розрахункову ґратку. Розрахункова ґратка в методі МД в середньому може містити близько $10^3 - 10^5$ атомів. У порівнянні з *ab initio* методами розмір розрахункової ґратки досить великий, щоб зв'язати макроскопічні явища з фізикою мікросвіту.

У методі МД зазвичай використовуються розрахункові ґратки у вигляді куба або паралелепіпеда.

Введення граничних умов

Практичний інтерес представляє обчислення характеристик системи в термодинамічній межі, коли число атомів прямує до нескінченності. Тому завжди виникає питання про екстраполяції на системи більшого розміру, щоб отримати можливість більш надійного порівняння з експериментом.

Введення кінцевої ґратки породжує небажані поверхні, які будуть вносити відчутний вклад в будь-яку характеристику системи. Зазвичай для усунення цих ефектів розрахункова ґратка «вбудовується в модельний кристал», що при виборі періодичних граничних умов дозволяє розглядати її як елемент нескінченного кристала.

Вибір граничних умов залежить від особливостей розв'язуваної задачі. Вбудовування ґратки може здійснюватися наступними способами:

- шляхом додавання зовнішніх сил, що діють на кожен атом на поверхні розрахункової ґратки. Сукупність таких сил використовують для опису взаємодії між ґраткою та її оточенням;
- ґратка оточується зовнішнім середовищем з того ж матеріалу. Атоми середовища включаються в розрахунок сил всередині розрахункової ґратки, але при цьому залишаються нерухомими;
- введенням періодичних граничних умов.

При побудові модельного кристала у дисертаційній роботі граничні умови були введені за допомогою квазіпружних сил, що підпорядковуються закону Гука:

$$F = -kx, \quad (3.7)$$

де k – постійний коефіцієнт пружності, x – відхилення атома ґратки від його початкової позиції.

Вибір кроку інтегрування

При виборі кроку інтегрування, зазвичай, прагнуть зробити його якомога більшим, але таким, щоб уникнути накопичення занадто великої похибки при інтегруванні. У той же час, крок повинен бути відповідним до шкали, за якою відбуваються зміни у модельній системі.

З іншого боку при занадто маленькому кроці потрібні великі витрати часу на проведення комп'ютерного експерименту. Значне збільшення числа

кроків інтегрування веде до накопичення похибки обчислень, в основному в наслідок похибок округлення.

На жаль, точного критерію вибору кроку інтегрування не існує. Зазвичай вибирають крок близько 10^{-14} - 10^{-15} с. Потім проводиться серія попередніх розрахунків, за результатами яких вибирається найбільш оптимальне значення з урахуванням фізичного сенсу досліджуваних явищ. Для контролю точності обчислень застосовують закон збереження енергії.

Масштабування величин

При моделюванні мікросистем доводиться оперувати величинами низького порядку ($t \sim 10^{-14}$ с, $m \sim 10^{-26}$ кг, $r \sim 10^{-10}$ м, $E \sim 10^{-16}$ Дж). Оперування такими величинами в програмі значно знижує точність розрахунків, так як накопичуються помилки при обчисленні. Перехід до величин вищого порядку здійснюється за рахунок масштабування вхідних даних. У методі МД масштабуються час, положення частинок, а так як всі інші фізичні величини пов'язані з ними, то переходимо до безрозмірних рівнянь з параметрами необхідного порядку.

Відстані зазвичай масштабуються на довжину мінімальної відстані між атомами, час нормується як середній час, за який частинка проходить цю відстань. У даній роботі масштабування проводиться таким чином, щоб воно одночасно забезпечувало скорочення числа операцій, необхідних для чисельних розрахунків. Такий підхід не тільки скорочує час обчислень, а й сприяє підвищенню стійкості алгоритму.

Вибір потенціала міжатомної взаємодії

Вибір потенціала міжатомної взаємодії є ключовим питанням при МД-моделюванні. Для його визначення існують теоретичні методи, засновані на наближеному вирішенні квантово-механічної задачі, в яких потенціал задається у вигляді деякої функції [83-89] (Борна-Майєра, Леннарда-Джонса, Морзе та інші) з параметрами, що підібрані для конкретного матеріалу. *Ав*

initio методи є найбільш точними, проте їх застосування обмежене високими обчислюваними витратами. Тому вони використовуються для моделювання у відносно коротких часових інтервалах і малих системах.

Вибір потенціалу міжатомної взаємодії забезпечує точність розрахунків в методі МД. Крім того, в даний час прийнято модифікувати і загальну схему методу в залежності від типу зв'язку атомів.

Наприклад, при зв'язуванні атомів у металах, коректним вважається лише застосування несиметричних потенціалів [83, 84, 86]. Відповідно змінюється алгоритм методу МД - для кожного атома сили обчислюються окремо. Такий вид потенціалу дозволяє відкинути парні потенціали взаємодії, які не відповідають механізму зв'язування атомів в металах.

Сильна спрямованість зв'язку ковалентних речовин веде до інших особливостей методу [83, 85]. У більшості потенціалів взаємодія в області порушених зв'язків визначається тільки величиною відстані між атомами. Ряд авторів в результаті *ab initio* досліджень приходять до висновку про недостатність такого наближення, так як в разі ковалентних речовин зв'язок утворюється тільки між двома взаємно-найближчими атомами. Тому алгоритм МД модифікують з урахуванням цих особливостей. Якщо розглядаються тетрадричні ковалентні структури, то кожен атом зв'язується з чотирма найближчими сусідами, за умови, що вони взаємно найближчі один до одного.

Точність потенціалу, як правило, пов'язана з його складністю і швидкістю виконання комп'ютерного експерименту. Тому, незважаючи на велику різноманітність існуючих методів, питання пошуку оптимальної потенціальної функції залишається відкритим. Вибір типу потенціалу в кожному окремому випадку залежить від методу комп'ютерного моделювання і поставленого завдання.

Існує кілька десятків типів потенціалів. Умовно їх можна розділити на два типи: сингулярні, коли взаємодія відбувається миттєво, і безперервні [83].

До першого типу відносяться, наприклад, потенціал твердих сфер і потенціал твердих сфер з притягуванням (рис. 3.1 а, б). Безперервних потенціалів існує дуже багато.

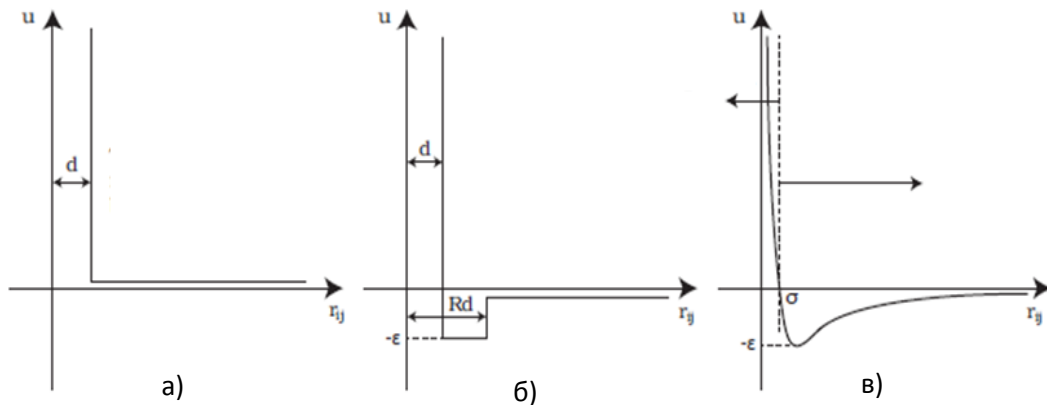


Рис. 3.1. Деякі потенціали міжатомної взаємодії: а) тверді сфери, б) тверді сфери з притягуванням, в) Ленарда-Джонса

У кристалах з іонним, молекулярним зв'язками для коректного опису взаємодії атомів застосовують парні центральні потенціали взаємодії. Передбачається, що взаємодія залежить тільки від міжатомної відстані, і потенційна енергія подається у вигляді:

$$U(r) = 1/2 \sum_{i \neq j} u(r_i(t) - r_j(t)) \quad (3.8)$$

де $u(r)$ – парна потенціальна функція взаємодії i та j атомів, $r_i(t)$ – радіус-вектор i атома.

В задачах фізики твердого тіла часто використовують потенціал Ленарда-Джонса [83, 86, 104] (рис. 3.1 в):

$$U(r_{ij}) = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6}, \quad (3.9)$$

де $A = 4\varepsilon\sigma^{12}$, $B = 4\varepsilon\sigma^6$, r – міжатомна відстань, ε – глибина потенціальної ями, σ – відстань, на якій міжатомний потенціал дорівнює нулю. Цей потенціал був вибраний при проведенні досліджень у розділах 4 та 5.

У розрахунках для кристалів з іонним зв'язком використовується кулонівський потенціал взаємодії між іонами:

$$U(r_{ij}) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_{ij}}, \quad (3.10)$$

де Z_1, Z_2 – атомні номери взаємодіючих іонів.

При зменшенні відстані r_{ij} між іонами потенціал вимагає уточнення. Один з варіантів апроксимації – потенціал Бора (екранований кулонівський потенціал):

$$U(r_{ij}) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_{ij}} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{a}\right) \quad (3.11)$$

де $a^{-1} = \sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}} a_0^{-1}$, a_0 – радіус Бора.

3.3. Модифікація класичного методу МД

Модифікація методу МД полягає у введенні в алгоритм Верле так званої «ударної сили», $F_{y\delta}$ певної частоти і тривалості, що діє на атоми ґратки зі сторони інцидентних частинок. Загальна сила, що діє на i атом, представлена у вигляді:

$$\vec{F}_i = -\sum \frac{\partial U(\vec{r}_{ij})}{\partial x_i} + \vec{F}_{y\delta}, \quad (3.12)$$

де $\vec{r}_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ – відстань між i та j атомами, $\vec{F}_{y\delta}$ – ударна сила, яка імітує дію інцидентних частинок у певному енергетичному інтервалі (для досліджень у розділі 4) та дію прикладеної напруги (для досліджень у розділі 5).

Для шкалювання ударної сили виходили з того, що існує мінімальна енергія, яка необхідна для зміщення атома ґратки в міжвузля при пружному зіткненні, так звана енергія зміщення, E_d . Цю енергію можна записати у вигляді:

$$\frac{(F_{y\delta} t)^2}{2M} = E_d, \quad (3.13)$$

де t - тривалість удару, $E_d \approx 25-30$ еВ – енергія зміщення [105], M – маса атома ґратки, $F_{y\delta}$ – ударна сила. Енергія E_d зв'язана з пороговою енергією діючих частинок, E_{nop} співвідношенням:

$$E_d = \frac{4m_{инц} M}{(m_{инц} + M)^2} \cdot E_{nop}, \quad (3.14)$$

де $m_{инц}$ – маса інцидентної частинки, E_{nop} – порогова енергія, E_d – енергія зміщення, M – маса атома ґратки.

Ударна сила $F_{y\delta}$ визначає абсолютну величину діючої сили. Вона застосовується одночасно з випадковою функцією, яка виконує три завдання:

1. визначає атоми ґратки, на які діє ударна сила,
2. визначає напрямок дії $F_{y\delta}$,
3. визначає значення енергії з певного енергетичного інтервала.

Довготривалість та частота дії $F_{y\delta}$ можуть варіюватись.

Випадкова функція реалізує алгоритм лінійного конгруентного генератора [106], який видає послідовність псевдовипадкових чисел. Цей генератор є одним з найвідоміших алгоритмів генерації псевдовипадкових

чисел, він легко реалізується і швидко виконує обчислення. Випадкова функція визначається як [106, 107]:

$$X_{n+1} = (aX_n + c) \cdot m^{-1}, \quad (3.15)$$

де $m = 232$, $a = 214013$, $c = 2531011$, X_0 – будь-яке початкове значення. Ці дані є постійними при використанні випадкової функції середовища програмування .Net, за допомогою якого була створена комп'ютерна програма для проведення моделювань у розділах 4 та 5.

У розробленій програмі передбачається також можливість обмежувати напрямки удару просторовим конусом (рис. 3.2). Кут розчину конуса варіюється.

Інтенсивність іонного бомбардування, I у моделі є кількість ударів по модельних частинках, що припадає на один крок при інтегруванні рівнянь руху. Таким чином інтегральна доза, D при опроміненні визначається як:

$$I \cdot n = D, \quad (3.16)$$

де I (уд./крок) моделює інтенсивність потоку інцидентних частинок, n – загальна кількість кроків при інтегруванні рівнянь руху.

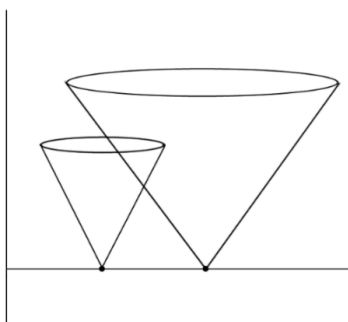


Рис. 3.2. Ілюстрація просторових конусів, які обмежують напрямки дії $F_{y\delta}$

3.4. Опис програми для реалізації модифікованого методу МД

Розроблена комп'ютерна програма дозволяє провести моделювання за модифікованим методом МД, яке використано для дослідження механізмів

радіаційного дефектоутворення у багатоатомних структурах та для моделювання коливальних процесів при проходженні іонного току у трекових структурах (розділи 4 і 5).

Програма написана на мові програмування C# .Net [108, 109] та з використанням можливостей потужного графічного двигуна Unity3d [110]. Програма має графічний інтерфейс, де відображена динаміка атомів, додаткові вікна з параметрами програми та інформацією про вибрані атоми (рис. 3.3). Згідно основних принципів об'єктно-орієнтованого програмування [108], програма має декілька класів. Один з них обчислює положення і характеристики кожного атома за методом МД з використанням алгоритму Верле.

Рішення системи рівнянь руху, а також отримання випадкових значень введеної випадкової функції забезпечуються за допомогою класів та методів середовища .Net, а саме Math, Random та інших. Інший клас відповідає за відображення графічних результатів у режимі реального часу.

Для оптимізації розробленої програми при обчисленні положень і характеристик великої кількості атомів (максимальна кількість атомів у модельній ґратці дорівнювала 27000) були використані принципи паралелізації. Для цього використовувались класи C# System.Threading, наприклад, Parallel.For, який дозволив значно прискорити обчислення сили та положення атомів, які обчислюються за алгоритмом Верле.

Початкові дані, такі як кількість атомів ґратки, діапазон величин для дії випадкової функції, довготривалість та частота дії ударної сили та інші повинні бути записані певним чином у вхідних файлах програми.

Програма дозволяє прервати обчислення у будь-який час моделювання та отримати координати, значення сили та інші параметри моделі. Модельна ґратка може бути повернена на необхідний кут, щоб спостерігати за поведінкою атомів з різних боків моделі. Після отримання необхідних

параметрів можна продовжити роботу програми. Для простеження положення атомів (модельних частинок) та виведення їх на екран монітору використовуються методи графічного двигуна UnityEngine. Також за допомогою подібних методів встановлюються нові координати та напрямок руху атомів.

Вибраний атом підсвічується іншим кольором, його дані, а саме координати XYZ у тривимірній системі координат, виводяться у додаткове вікно. Також виводиться відстань, на яку відлітає атом при дії ударної сили, та її значення.

У програмі передбачені відповідні коефіцієнти масштабування.

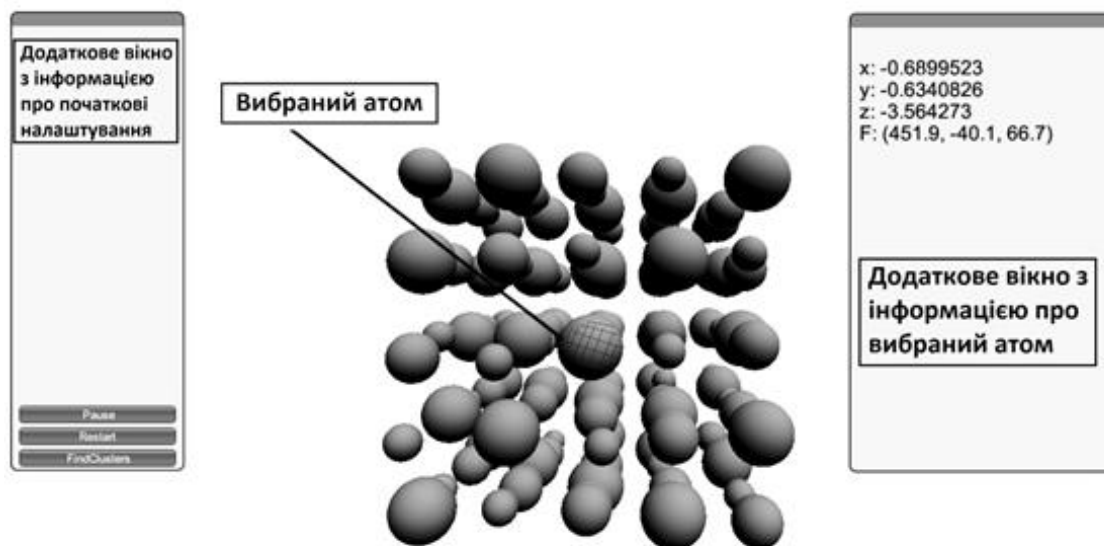


Рис. 3.3. Інтерфейс програми з фрагментом модельного кристала для дослідження механізмів радіаційного дефектоутворення у багатоатомних структурах

Висновки до розділу 3

1. Проведено аналіз існуючих модифікацій класичного методу МД з точки зору можливості виявлення впливу певних інтервалів енергетичного спектру інцидентних частинок на остаточний радіаційний ефект. Це важливо, зокрема, для роздільного дослідження надпорогових і підпорогових радіаційних ефектів.
2. Розроблено нову модифікацію класичного методу МД, за допомогою якої виникає можливість вивчати дію певного інтервалу енергетичного спектру інцидентних частинок у радіаційно-стимульованих процесах. Це досягнуто шляхом введення до алгоритму Верле так званої «ударної сили», дія якої базується на використанні відповідної випадкової функції. Завдяки ударній силі кожен атом ґратки (чи модельна частинка) піддаються удару таким чином, що імітується реальний радіаційно-стимульований процес.
3. Створена на мові C# .Net комп'ютерна програма дозволяє моделювати радіаційно-стимульовані процеси (розділ 4), а також коливальні процеси різної природи (розділ 5).

Публікації автора, у яких представлені матеріали даного розділу:

1. Микитенко Н.О. Новий підхід у використанні молекулярної динаміки для дослідження радіаційних процесів / Н.О. Микитенко // Фізика і хімія твердого тіла – 2015. - Т.16, №3. - С.453-457.
2. Mykytenko N. New MD approach for research the radiation defects in solids / N. Mykytenko, T. Maximova, A. Kiv, I. Donchev, I. Kelesh // Збірник наукових праць Шостої Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології та моделювання в економіці». – Одеса-Черкаси, Україна, 20 – 22 травня 2015. - С.7-8.

РОЗДІЛ 4

ЗАСТОСУВАННЯ МОДИФІКОВАНОГО МЕТОДУ МД ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНИХ ПРОЦЕСІВ У БАГАТОАТОМНИХ КРИСТАЛАХ

4.1. Вступ

Радіаційне дефектоутворення у багатоатомних матеріалах має певну специфіку. Особливий інтерес становлять радіаційно-стимульовані процеси у сполуках, до складу яких входять атоми, маси яких істотно відрізняються. До таких матеріалів, поряд з багатьма іншими, відносяться реакторні та полімерні матеріали. Полімерні плівки у сучасній електроніці використовують для створення так званих трекових приладів, які мають унікальні службові характеристики. Треки виникають внаслідок іонного бомбардування. Значна різниця в масах атомів вуглецю і водню у полімерних матеріалах впливає на радіаційно-стимульовані процеси. Як з'ясувалося в результаті комп'ютерного моделювання цих процесів, іонно-стимульоване створення треків супроводжується формуванням вуглецевих кластерів, що згодом впливає на службові характеристики трекового приладу.

В цьому розділі за допомогою модифікованого методу МД досліджується радіаційне дефектоутворення у модельних трьохатомному та бінарному кристалах. Модельні кристали складаються з атомів, маси яких значно відрізняються. Таким чином результати, одержані на модельних кристалах, носять загальний характер. Зокрема уперше встановлено, що при певних умовах опромінення в таких кристалах виникають так звані «важкі кластери». Формування таких кластерів значно впливає на фізичні та службові характеристики матеріалів. Тому вивчення їх властивостей та механізмів формування досить актуально.

4.2. Особливості утворення «важких кластерів» на прикладі модельного бінарного кристала

Комп'ютерне моделювання проводилось на *модельному бінарному кристалі* кубічної форми, в якому маси атомів значно відрізняються. Маси в модельному кристалі відповідали сполуці U – Al, в якій маса Al приблизно у дев'ять разів менша порівняно з масою U.

Якщо врахувати середнє значення енергії зміщення $E_d \approx 25$ eV [105] і припустити, що опромінювання здійснюється іонами азоту (N^+), то у сплаві U - Al маємо порогову енергію зміщення атома Al ≈ 48 eV та атома U ≈ 425 eV. Це означає, що в інтервалі переданих енергій $\approx (48 \text{ eV} - 425 \text{ eV})$ для N^+ іонів у модельній кристалічній ґратці U-Al зміщення зі своїх вузлів буде можливе тільки для атомів Al.

Зазначимо, що вивчалась не саме ця сполука, і модельна ґратка не відповідає реальній ґратці сполуки U-Al. Далі позначаємо атоми з різними масами відповідно m_{Al} та m_U . Модельна ґратка містить 1000 атомів.

Модельна ґратка була побудована за допомогою потенціала Ленарда-Джонса з параметрами для Al: $\sigma = 1.1646 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 0.2703 \text{ eV}$ та для U: $\sigma = 1.1836 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 0.2348 \text{ eV}$ [111]. Параметри різнорідних атомів були визначені як середні для параметрів обох потенціалів:

1. Спочатку була збудована ґратка, що складається тільки з m_U та підібрані значення параметрів потенціала, які забезпечують її стабільність.
2. Далі була збудована модельна ґратка для m_{Al} та підібрані відповідні параметри потенціала.
3. Значення параметрів потенціала для різнорідних атомів одержані як середні значення:

$$X_{ij} = \frac{X_{ii} + X_{jj}}{2}, \quad (4.1)$$

де X_{ij} – значення параметрів потенціала взаємодії між m_{Al} - m_U атомами, X_{ii} – значення параметрів потенціала взаємодії між m_{Al} , X_{jj} – значення параметрів потенціала взаємодії між атомами m_U .

У таблиці 4.1 приведені значення параметрів потенціалів для розглянутої модельної ґратки, де $A1$, $B1$ це значення параметрів потенціалу для m_{Al} , $A2$, $B2$ відповідно для атомів m_U , та $A3$, $B3$ це значення параметрів потенціала для різнорідних атомів. Рядки у таблиці 4.1 відповідають варіаціям параметрів потенціалів, які здійснювались з ціллю перевірити їх вплив на одержані результати.

Таблиця 4.1

Значення параметрів потенціалів модельної бінарної ґратки. $A1$, $B1$ – значення параметрів потенціалу для m_{Al} , $A2$, $B2$ – відповідно для m_U , $A3$, $B3$ – значення параметрів потенціала для різнорідних атомів

№	A1	B1	A2	B2	A3	B3
1	$3,7 \cdot 10^{-12}$	$0,16 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-12}$	$0,017 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-12}$	$0,09 \cdot 10^{-6}$
2	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$0,012 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$	$0,066 \cdot 10^{-6}$
3	$3,1 \cdot 10^{-12}$	$0,09 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$0,01 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$	$0,05 \cdot 10^{-6}$

При побудові модельного кристала граничні умови були введені за допомогою квазіпружних сил. Крок інтегрування обраний рівним 10^{-14} с.

В процесі вивчення механізмів радіаційного дефектоутворення у модельному кристалі було виявлено формування так званих «важких кластерів», які складаються з більш важких атомів. При бомбардуванні іонами з енергіями у вказаному вище енергетичному інтервалі зміщуються тільки m_{Al} атоми. Встановлено, що «важкі кластери» створюються внаслідок розупорядкування Al підґратки під дією бомбардируючих іонів. Міжатомні відстані, a у початковій модельній ґратці мали значення: між атомами з різною масою $a = 5,3 \text{ \AA}$ та між атомами з однаковою масою $2a = 10,6 \text{ \AA}$.

Комп'ютерна програма видає у будь-який момент часу координати всіх атомів, а також відстані між найближчими атомами Δx у процесі бомбардування модельної ґратки. Критерієм створення «важкого кластера» є виникнення конфігурації важких атомів, у якій відстань Δx дорівнює a . На рис. 4.1 відображено формування «важких кластерів» у модельному кристалі (наприклад, праворуч у верхньому та нижньому кутах).

Комп'ютерний експеримент дозволив виявити кінетику накопичення «важких кластерів» з двома, трьома та більшою кількістю атомів (рис. 4.2). На рис. 4.2 відображена область I переходу двоатомних «важких кластерів» у трьохатомні.

Введемо наступне позначення: τ – час існування кластера до моменту його руйнування або переходу до іншого кластера. Залежність τ від відношення мас атомів кристала m_{Al}/m_U для різних енергій опромінювання відображено на рис. 4.3. Звісно, величина τ обернено пропорційна ймовірності створення певного «важкого кластера». Були проведені модельні комп'ютерні експерименти зі значеннями мас атомів, що приведені в таблиці 4.2. Передбачається, що використовуються моноенергетичні джерела іонів.

Енергії іонів, що бомбардують кристал, були вибрані таким чином, щоб вони були розташовані у інтервалах, що відповідають зміщенню тільки більш легких атомів:

- для співвідношення мас атомів m_{Al}/m_{U1} енергії дорівнювали 70 еВ, 85 еВ, 107 еВ, 150 еВ, 205 еВ, 300 еВ, 350 еВ, 425 еВ (перший рядок таблиці 4.2).
- для співвідношення мас атомів m_{Al}/m_{U2} енергії дорівнювали 70 еВ, 85 еВ, 107 еВ, 150 еВ, 205 еВ (другий рядок таблиці 4.2).
- для співвідношення мас атомів m_{Al}/m_{U3} енергії дорівнювали 70 еВ, 85 еВ, 107 еВ (третій рядок таблиці 4.2).

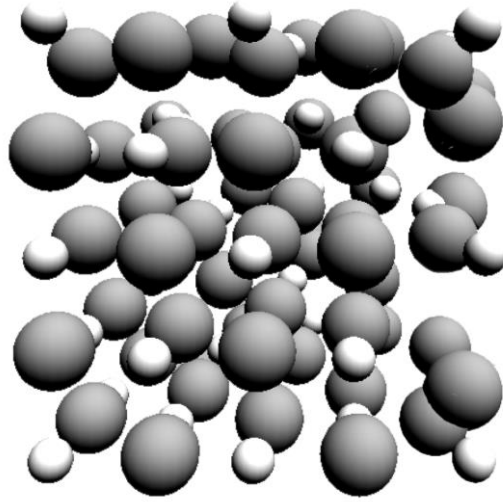


Рис. 4.1. Формування «важких кластерів» (наприклад, праворуч у верхньому та нижньому кутах) у модельному кристалі при проведенні експерименту (фрагмент модельного кристалу)

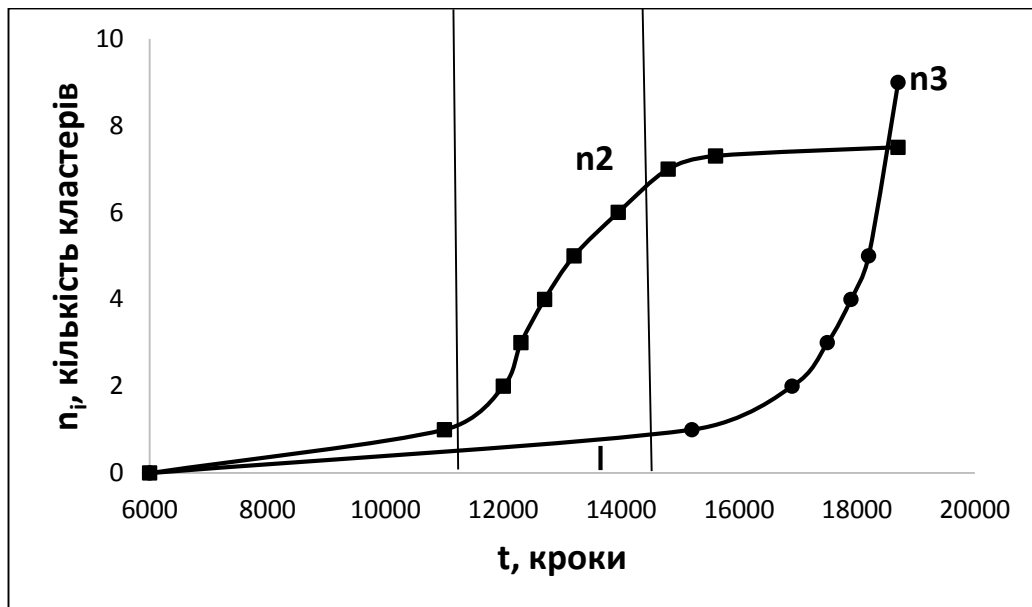


Рис. 4.2. Кінетика накопичення «важких кластерів» з двох (n_2) та трьох (n_3) атомів за плином часу t

Одержані результати, відображені на рис. 4.2 і 4.3, вказують на особливості утворення «важких кластерів» в залежності від відношення мас атомів бінарної ґратки та енергії іонних пучків. Природньо, що інтервал енергій, в якому має місце утворення «важких кластерів», звужується при зменшенні відношення m_{Al}/m_{U_i} .

На рис. 4.3 бачимо, що для $E > E_5$ «важкі кластери» не утворюються. Результати моделювання показали, що у разі значних зміщень «важких атомів» одночасно з «легкими» ймовірність утворення «важких кластерів» різко зменшується.

На рис.4.4 відображена енергетична залежність τ для різних відношень мас атомів m_{Al}/m_{U_i} . Тут бачимо симбатну енергетичну залежність ймовірності утворення «важких кластерів» в енергетичних інтервалах, що відповідають певним відношенням m_{Al}/m_{U_i} . Характерно, що для $E = E_3$ ймовірності утворення «важких кластерів» мало відрізняються для всіх досліджених m_{Al}/m_{U_i} .

Таблиця 4.2

Значення мас атомів у модельних ґратках, що досліджуються у комп'ютерному експерименті, та відповідних порогових енергій ($E_{пор}$) бомбардируючих іонів (що визначаються у відповідності з виразом (3.14))

№	m_{Al}	m_U	$E_{пор}$ для атомів m_{Al} , eВ	$E_{пор}$ для атомів m_U , eВ
1	27	238	48	425
2	27	115	48	205
3	27	60	48	107

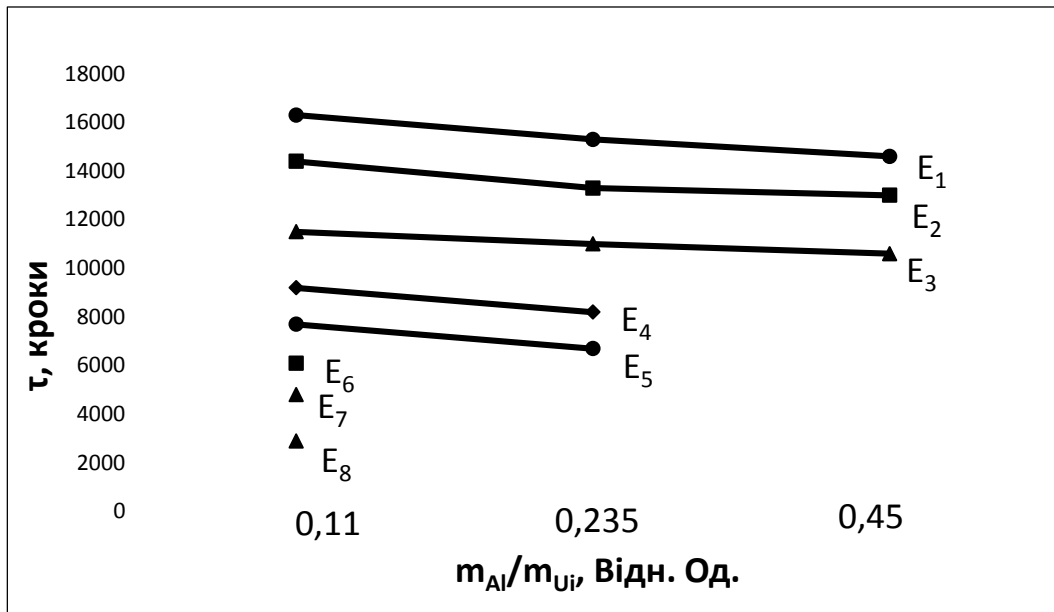


Рис. 4.3. Залежність τ від співвідношення мас атомів кристала m_{Al}/m_{U_i} для різних енергій бомбардируючих іонів: $E_1 = 70$ еВ, $E_2 = 85$ еВ, $E_3 = 107$ еВ, $E_4 = 150$ еВ, $E_5 = 205$ еВ, $E_6 = 300$ еВ, $E_7 = 350$ еВ, $E_8 = 425$ еВ

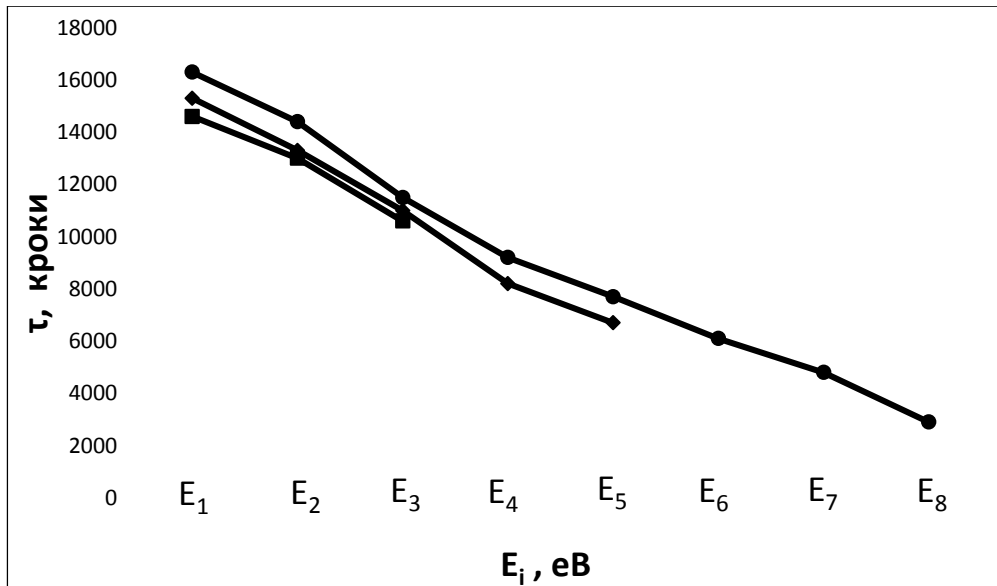


Рис. 4.4. Енергетична залежність τ для різних відношень мас атомів m_{Al}/m_U (див. рис. 4.3)

4.3. Утворення «важких кластерів» у модельному трьохатомному кристалі

Далі були вивчені особливості утворення «важких кластерів» у модельному трьохатомному кристалі, який піддається іонному бомбардуванню.

Комп'ютерне моделювання проводилось на модельному кристалі кубічної форми, що складається з трьох різних атомів. Відповідна сполука для створення моделі в цьому разі була Si-Ba-U, в якій атомні маси: Si ($m_1=27$), Ba ($m_2=138$) та U ($m_3=238$). Як і в попередньому випадку (розділ 4.2) вивчався не саме цей кристал, а модель, до складу якої входять вказані атоми з різними масами. Фрагмент модельного кристала зображений на рис. 4.5. Далі позначаємо атоми з різними масами відповідно m_1 , m_2 та m_3 . Кількість атомів у кристалі дорівнювала 27000. Процедура створення модельного кристала та ж сама, що була здійснена для створення бінарного кристала (розділ 4.2).

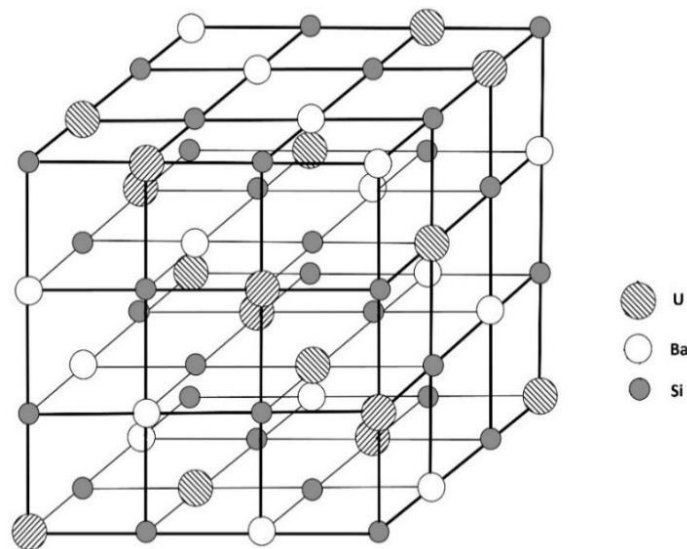


Рис. 4.5. Фрагмент модельного трьохатомного кристала

При побудові модельного кристалу був використаний потенціал Ленарда-Джонса з відповідними параметрами. Параметри потенціалів для різнорідних атомів були визначені як середні для параметрів кожного з потенціалів (як це описано у 4.2). Граничні умови були введені за допомогою квазіпружних сил. Крок інтегрування обраний рівним 10^{-14} с.

У комп'ютерному експерименті «бомбардування» здійснювалось у двох інтервалах енергій: (I) 34 еВ - 93 еВ та (II) 93 еВ - 142 еВ, що визначаються у відповідності з виразом (3.14). Іонне бомбардування в інтервалі енергій (I) призводить до зміщення тільки атомів Si, в той час як бомбардування в інтервалі (II) призводить до зміщення атомів Si і Ва.

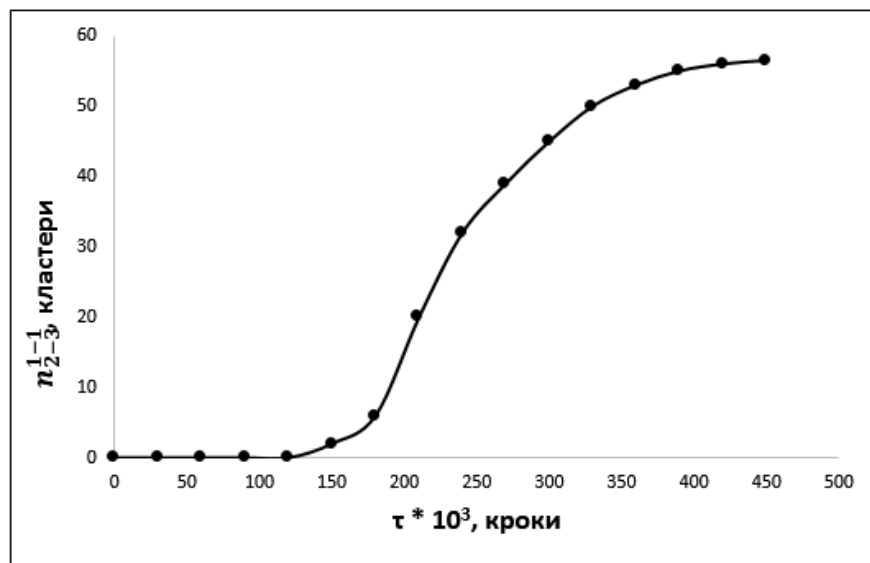


Рис. 4.6. Кінетика накопичення m_2 - m_3 кластерів в I інтервалі енергій.

n_{2-3}^{1-1} – кількість двоатомних кластерів, які складаються з одного атома з масою m_2 та одного атома з масою m_3

Було встановлено, що під час радіаційно-індукованих структурних змін у першому інтервалі енергій в результаті розупорядковування підґратки Si «важкі атоми» (U і Ва) утворюють кластери. Кінетика накопичення таких «важких кластерів» m_2 - m_3 відображена на рис. 4.6.

При бомбардуванні модельного кристала іонами у другому енергетичному інтервалі (93 еВ - 142 еВ) спостерігаємо подібне формування m_2 - m_3 кластерів, які руйнуються з накопиченням дози, як це можна бачити на рис. 4.7. У цьому енергетичному інтервалі спочатку відбувається руйнування підґратки Si, що призводить до формування кластерів m_2 - m_3 (U і Ва), та з часом і підґратки Ва.

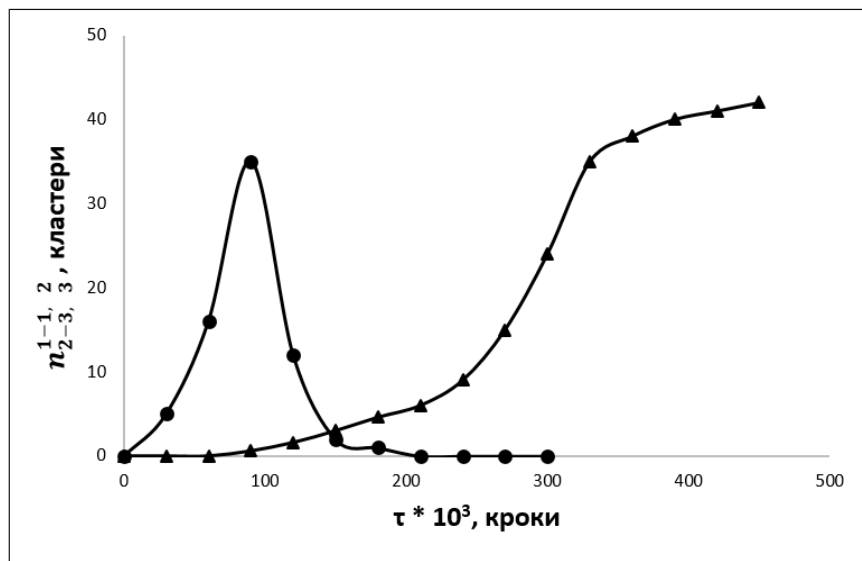


Рис. 4.7. Кінетика накопичення m_2 - m_3 та m_3 кластерів у II інтервалі енергій при «інтенсивності» іонного опромінення 400 уд/крок. $n_{m_2-3}^{1-1}$ – кількість двоатомних кластерів, які складаються з одного атома з масою m_2 та одного атома з масою m_3 (кола). n_3^2 - кількість двоатомних кластерів, які складаються з двох атомів з масою m_3 (трикутники)

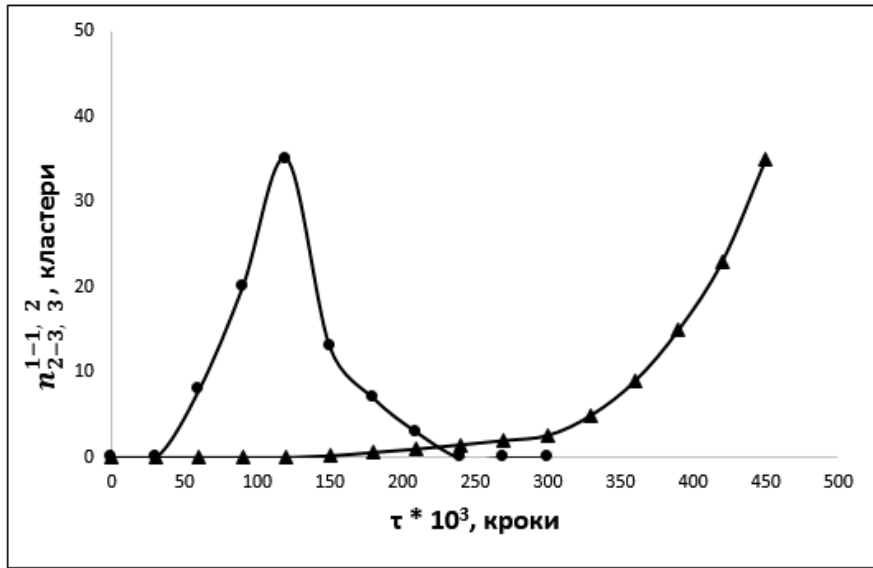


Рис. 4.8. Кінетика накопичення m_{2-m_3} та m_3 кластерів у II інтервалі енергій при «інтенсивності» іонного опромінення 300 уд/крок. n_{2-3}^{1-1} та n_3^2 - ті ж самі позначення, як на рис. 4.7

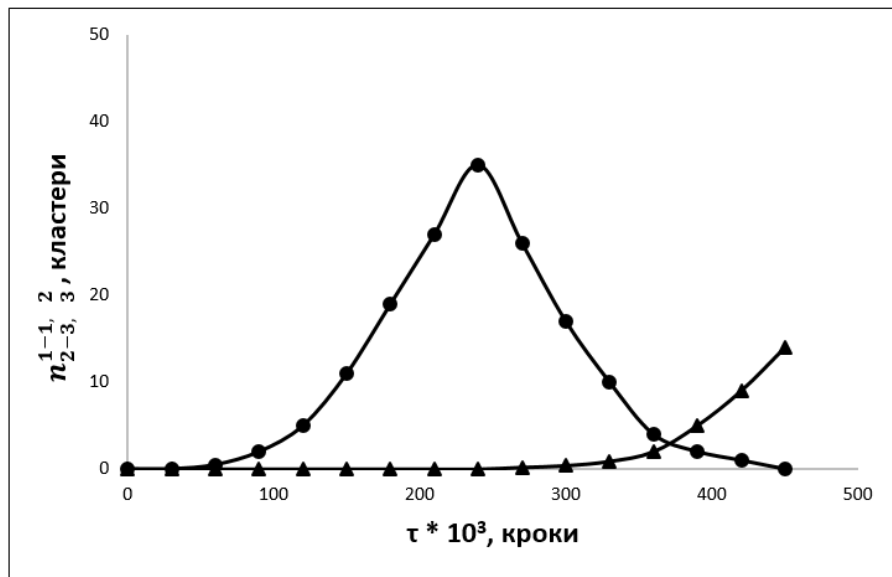


Рис. 4.9. Кінетика накопичення m_{2-m_3} та m_3 кластерів у II інтервалі енергій при «інтенсивності» іонного опромінення 200 уд/крок. n_{2-3}^{1-1} та n_3^2 - ті ж самі позначення, як на рис. 4.7

Одночасно з руйнуванням двоатомних кластерів m_2 - m_3 утворюються m_3 кластери. На рис. 4.8 та 4.9 показані результати формування аналогічних m_2 - m_3 та m_3 двоатомних кластерів у разі зменшення «інтенсивності» іонного опромінення у порівнянні з рис. 4.7. «Інтенсивність» іонного опромінення визначається як кількість ударів, що припадає на один крок при інтегруванні рівнянь руху.

На рис. 4.10 та 4.11 показано закономірності формування та руйнування «важких кластерів» в залежності від «інтенсивності» іонного опромінення.

На рис. 4.10 представлена залежність порогової дози формування m_2 - m_3 кластерів від «інтенсивності» опромінення у першому (квадрати) та другому (кола) енергетичних інтервалах. Така майже лінійна залежність означає, що накопичення вакансій «легких» атомів призводить до розупорядкування атомів ґратки, що у свою чергу, змінює положення рівноваги важких атомів і призводить до утворення «важких кластерів».

На рис. 4.10 показана також залежність порогової дози формування двоатомних m_3 кластерів від «інтенсивності» опромінення у другому енергетичному інтервалі (трикутники). Нелінійна залежність, яка виявляється в останньому випадку, пояснюється необхідністю попереднього розпаду m_2 - m_3 кластерів при утворенні двоатомних m_3 кластерів.

На рис. 4.11 представлена залежність порогової дози руйнування m_2 - m_3 кластерів від «інтенсивності» опромінення у другому енергетичному інтервалі.

Одержані результати показують, як регулюючи параметри іонного пучка, можна впливати на тип кластерних дефектів, що виникають при іонному опроміненні сполук з масами атомів, що істотно відрізняються. Це означає, що таким чином можна впливати на дефектну структуру внутрішніх поверхонь треків в полімерних плівках. Звідси також зрозуміло, що

виникнення вуглецевих преципітатів в треках полімерних плівок [112] є наслідком утворення вуглецевих кластерів на їх внутрішніх поверхнях.

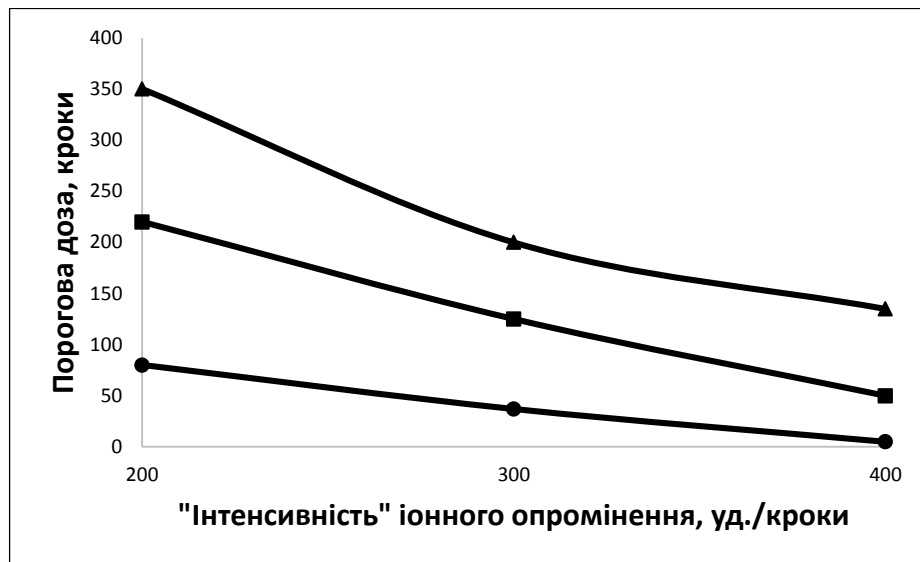


Рис. 4.10. Залежність порогової дози формування m_2 - m_3 кластерів від «інтенсивності» опромінення у першому (квадрати) та другому (кола) енергетичних інтервалах. Залежність порогової дози формування m_3 кластерів від «інтенсивності» опромінення у другому енергетичному інтервалі (трикутники)

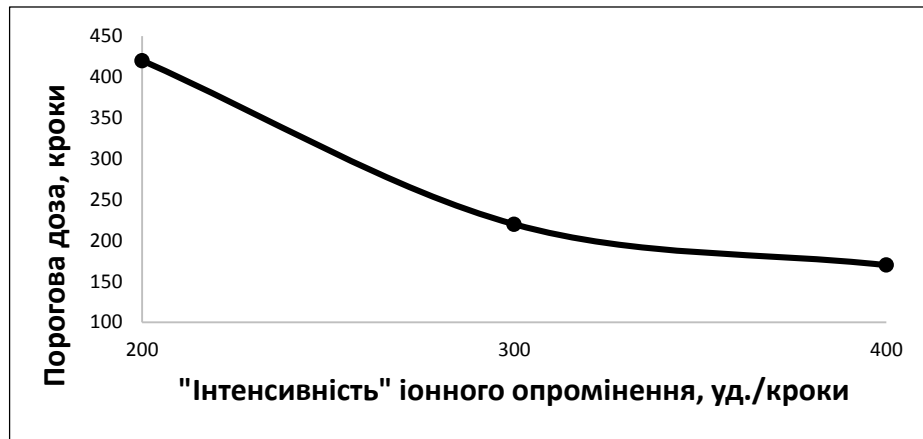


Рис. 4.11. Залежність порогової дози руйнування m_2 - m_3 кластерів від «інтенсивності» опромінення у другому енергетичному інтервалі

Висновки до розділу 4

1. Показано, що розроблена модифікація класичного методу МД, яка дозволяє вивчати дію інцидентних частинок в певних інтервалах їх енергетичного спектру, відкриває нові можливості у дослідженні радіаційних ефектів у багатоатомних кристалах.
2. За допомогою модифікованого методу МД досліджено радіаційне дефектоутворення у модельних трьохатомному та бінарному кристалах. Встановлено, що у цих кристалах в певних інтервалах енергії інцидентних частинок виникають так звані «важкі кластери», які складаються з більш важких атомів.
3. Створена модель радіаційного дефектоутворення, яка дозволяє вивчати в комп'ютерному експерименті залежності ймовірності дефектоутворення від потужності дози опромінювання. Досліджені закономірності утворення важких кластерів при іонному бомбардуванні багатоатомних кристалів з атомними масами, що значно відрізняються, а також кінетика перетворення і збільшення розмірів «важких кластерів».
4. Результати, одержані для двохатомних кластерів, пояснюють експериментальний факт утворення вуглецевих преципітатів в треках полімерних плівок у трекових приладах. Також використання одержаних дозових залежностей радіаційного дефектоутворення відкриває шлях для створення певних дефектних кластерів на внутрішніх поверхнях треків, що є важливим при виробництві трекових пристроїв.

Публікації автора, у яких представлені матеріали даного розділу:

1. Kiv A. Molecular Dynamics probing of the energy spectrum of particles in radiation stimulated processes / A. Kiv, N. Mykytenko, D. Fuks, I. Dahan, L. Meshi. // International Journal of Advanced Computer Technology – 2015. – V. 4, № 6. - P. 81-86.
2. Микитенко Н.О. Новий підхід у використанні молекулярної динаміки для дослідження радіаційних процесів / Н.О. Микитенко // Фізика і хімія твердого тіла – 2015. - Т.16, №3. - С. 453-457.
3. Mykytenko N. New MD approach for research the radiation defects in solids / N. Mykytenko, T. Maximova, A. Kiv, I. Donchev, I. Kelesh // Збірник наукових праць Шостої Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології та моделювання в економіці». – Одеса-Черкаси, Україна, 20 – 22 травня 2015. - С.7-8.

РОЗДІЛ 5

ЕФЕКТ ПУЛЬСАЦІЙ ІОННОГО ТОКУ У ТРЕКОВИХ СТРУКТУРАХ

5.1. Вступ

Трекові прилади викликають значний інтерес завдяки їх унікальним властивостям, що не характерні для більшості електронних пристроїв. У цьому розділі описано деякі особливості треккових електронних приладів, способи їх створення, перспективи подальшого використання. Створення треккових електронних приладів вимагає вирішення різних задач, у тому числі пов'язаних з іонно-стимульованим дефектоутворенням у діелектричних плівках та особливостями проходження іонного току через треки. У розділі 4 одержані результати, пов'язані з особливостями радіаційного дефектоутворення в матеріалах, до складу яких входять атоми, маси яких значно відрізняються. До таких матеріалів відносяться і полімерні плівки, в яких створюються треки при іонному бомбардуванні.

В розділі 5 вирішується задача проходження іонних токів через треккові структури. Одна з властивостей треккових структур полягає у тому, що при проходженні іонного току через треки спостерігаються його пульсації. На фоні малих коливань іонного току час від часу виникають великі сплески току, характеристики яких певним чином залежать від характеристик прикладеної напруги.

При розробці моделі пульсацій іонного току також використовується модифікація методу МД, викладена у розділі 3. Модель представлена у вигляді двомірної системи токів. Для моделювання такого набору токів була використана двомірна кубічна ґратка, що складається з модельних частинок. Введені параметри модельної ґратки відповідають параметрам реального

приладу. Виявилось, що розроблена модель добре описує відомі експериментальні закономірності. Встановлено, що пульсації іонного току у трекових приладах є наслідком колективного ефекту взаємодії іонних потоків в окремих треках. Використання розробленої моделі та її подальший розвиток буде сприяти створенню нових та покращенню існуючих трекових приладів.

5.2. Формування іонних треків у полімерних плівках.

Ефект пульсацій іонних потоків

5.2.1. Формування іонних треків у полімерних плівках

Під дією швидких важких іонів на ізолюючі та напівпровідникові тверді речовини, у ці речовини передається велика кількість носіїв заряду, що приводить до утворення безперервних зон радіаційного ураження, так званих «латентних» іонних треків [36, 113]. Ці зони можуть бути витравлені, породжуючи довгі прямі паралельні області. Заповнення цих областей матеріалами, які проводять електричний ток (провідники, напівпровідники, електроліти), приводить до виникнення нанопроводів. Нанопроводи є електронно-пасивними елементами, які характеризуються позитивним опором та/або діодними характеристиками. Проте, у певних випадків, нанопроводи можна адаптувати таким чином, щоб вони проявляли сплески току [114, 115]. Іншими словами, вони починають вести себе як електронно-активні елементи, що характеризуються негативним диференціальним опором і взаємодіють один з одним.

5.2.2. Виготовлення травлених треків у полімерних плівках

Експеримент вказує на те, що при виготовленні трекових структур процес травлення протікає неоднаково у різних треках. Цьому факту

присвячено чимало робіт (наприклад, [116 - 120]), тому що його необхідно враховувати при виготовленні приладів.

У загальному випадку, травлення двох ідентичних іонно-опромінених полімерних плівок в тій же посудині, з тим же травителем, протягом одного й того ж часу не призводить до однакової форми треків в обох плівках. Пояснення цього ефекту випливає з розглядання кінетики процесу, в якому посудина розділена полімерними плівками a і b на три частини (A / B / C), що заповненні травителем (рис. 5.1).

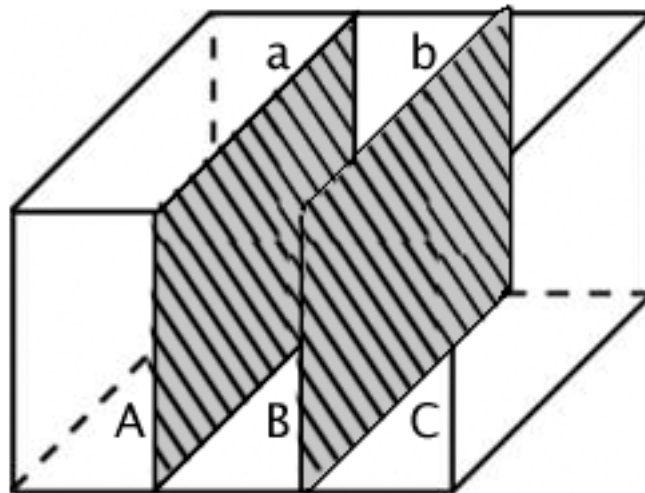


Рис. 5.1. Травлення двох ідентичних іонно-опромінених полімерних плівок a і b в тій же посудині з тим же травителем

Введемо наступні позначення:

$m_a(t)$ – маса полімерної плівки a , що видаляється при травленні в момент часу t .

$m_b(t)$ – маса полімерної плівки b , що видаляється при травленні в момент часу t .

$c_a(t)$ – локальна концентрація травителя в момент часу t поблизу плівки a .
 $c_b(t)$ – локальна концентрація травителя в момент часу t поблизу плівки b .
 t – загальний час травлення, при тому, що $t = 0$ відповідає початку процесу.

В процесі травлення виникає деяка різниця між кількостями видаленого полімерного матеріалу m_a і m_b в обох плівках в силу статистичних міркувань, так само деякі відмінності будуть виникати між концентраціями c_a і c_b травителя поблизу полімеру a і b .

Далі розглянемо, з одного боку, вираз для швидкості видалення полімерної маси dm_i/dt , а з іншого боку, вираз для швидкості втрати травителя dc_i/dt . Це призводить до кінетичних рівнянь:

$$\frac{dm_a}{dt} = \alpha_a c_a - \beta_a m_a \quad (5.1)$$

$$\frac{dm_b}{dt} = \alpha_b c_b - \beta_b m_b \quad (5.2)$$

$$\frac{dc_a}{dt} = \alpha'_a c_a - \beta'_a m_a \quad (5.3)$$

$$\frac{dc_b}{dt} = \alpha'_b c_b - \beta'_b m_b \quad (5.4)$$

де коефіцієнти швидкості α , α' , β і β' вважаються постійними. З рівнянь (5.1) – (5.4) отримуємо:

$$\frac{d(m_a - m_b)}{dt} = \alpha(c_a - c_b) - \beta(m_b - m_a) \quad (5.5)$$

$$\frac{d(c_a - c_b)}{dt} = \alpha'(c_a - c_b) - \beta'(m_b - m_a) \quad (5.6)$$

Припустимо для простоти, що приведені коефіцієнти однакові для обох плівок:

$$\alpha_a = \alpha_b = \alpha, \beta_a = \beta_b = \beta, \alpha'_a = \alpha'_b = \alpha' \text{ and } \beta'_a = \beta'_b = \beta' \quad (5.7)$$

Також припустимо: $|c_a - c_b| = c$, $|m_a - m_b| = m$. Тоді (5.5) і (5.6) дають

$$\frac{dm}{dt} = \alpha c - \beta m \quad (5.8)$$

$$\frac{dc}{dt} = \alpha' c - \beta' m \quad (5.9)$$

Цей набір рівнянь може бути зведене до рівнянь другого порядку :

$$\frac{d^2 m}{dt^2} = (\alpha' \beta - \alpha \beta') m + (\beta - \alpha') \frac{dm}{dt} \quad (5.10)$$

$$\frac{d^2 c}{dt^2} = (\alpha' \beta - \alpha \beta') c + (\beta - \alpha') \frac{dc}{dt} \quad (5.11)$$

які можуть бути далі спрощені:

$$\frac{d^2 m}{dt^2} = A \frac{dm}{dt} + B m \quad (5.12)$$

$$\frac{d^2 c}{dt^2} = A' \frac{dc}{dt} + B' c \quad (5.13)$$

шляхом введення коефіцієнтів A і B у (5.10) та A' і B' у (5.11). Якщо вважати, що $A = A'$ і $B = B'$ для (5.12) та (5.13) одержуємо прості рішення:

$$m \sim e^{\lambda t} \quad (5.14)$$

$$c \sim e^{\lambda t} \quad (5.15)$$

Протікання процесу залежить від знака показника ступеня γ у (5.14) та (5.15). У той час як при $\gamma < 0$ можна чекати невеликих відмінностей у швидкості травлення обох плівок, при $\gamma > 0$ обидві плівки будуть травитись все більш і більш різними темпами. Детальний аналіз співвідношень коефіцієнтів у кінетичних рівняннях показує, що в реальних умовах експерименту має місце індивідуальне травлення кожного треку. Треки відрізняються своїми характеристиками. В реальних приладах ми маємо певний розподіл іонних потоків в треках, що враховується у розробленій у дисертаційній роботі моделі (розділ 5.3).

5.2.3. Ефект пульсацій іонних потоків

Відомо, що проходження іонів через клітинні мембрани є не плавним процесом, а супроводжується появою яскраво виражених сплесків току [121]. Такий саме ефект спостерігається час від часу для іонів, що проходять через заповнені електролітом латентні або витравлені [122 - 125] іонні треки в полімерних плівках.

Головною причиною появи регулярних сплесків току називають дуже високу щільність іонних треків. Висока щільність дозволяє трекам тісно взаємодіяти один з одним та синхронізувати сигнали, що проходять в них. В результаті, синхронні сплески току стають видимими навіть електронним вимірювальним пристроям з меншою чутливістю, тоді як сплески у поодиноких треках можуть втрачатись у загальному електронному фоні.

Іонні треки у полімерних плівках, переважно латентні треки з формою воронки [37], проявляють сплески току через їх специфічну тонку структуру. Латентні треки є дуже вузькими (як правило, 1 ... 10 нм в діаметрі), але довгими (зазвичай 0,1 ... 100 мкм довжини) зонами вільного об'єму з радіохімічними продуктами реакції - вуглецевими кластерами. При заповненні електролітами, латентні треки стають слабопровідними. Проте, в разі прикладеної зовнішньої

напруги U , розподілені перешкоди у треках (наприклад, згадані вище вуглецеві кластери) можуть заважати проходу носіїв заряду уздовж треків. Це призводить до накопичення заряду, Q перед перешкодами (вуглецевими кластерами):

$$\begin{aligned} Q &= C \cdot U, \\ C &= k \cdot \varepsilon_0 \cdot A/d, \end{aligned} \quad (5.16)$$

де U – значення прикладеної зовнішньої напруги, C – так звана «ємність» перешкоди, ε_0 - діелектрична проникливість вакууму, k - діелектрична проникність вуглецевого кластера, A - площа поперечного перерізу перешкоди у латентному треку, d - діаметр перешкоди.

Поступове накопичення заряду перед перешкодою призводить до збільшення напруженості електричного поля, E через цю перешкоду:

$$E = U/d = Q/(C \cdot d) \quad (5.17)$$

Якщо E перевищує порогове значення E_{thr} (приблизно 10 MV/cm) заряди проривають перешкоду, та протягом дуже короткого часу t спостерігається значне підвищення току:

$$I = Q/t \quad (5.18)$$

Різка збільшення току $dI/dt > 0$ призводить до руйнування раніше збереженого заряду Q та змінює величину напруги $dU/dt < 0$. Отже сплеск току характеризується негативним диференціальним опором:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{dU/dt}{dI/dt} < 0 \quad (5.19)$$

Відповідні вольт-амперні характеристики сплесків току у треках показують, що сплески переважно відбуваються при певних, а не рівновіддалених значеннях напруги.

За результатами вимірювань (наприклад, [47]) виявлення сплеску току залежить від амплітуди і частоти прикладеної напруги. Сплески найбільш виражені при частоті напруги 0.1 - 0.3 Гц. При переході до більш низьких частот, сплески току виявляються рідко, що вказує на існування порогової частоти для появи сплеску. Крім того, частота прикладеної напруги не впливає помітно на максимальну висоту сплеску току.

Один з варіантів пояснення сплесків заснований на простій моделі [47, 122-125]. Припустимо, що є потенціальна яма з глибиною V_0 та шириною L у латентному треку у тонкій полімерній плівці (рис. 5.2). Розмістимо систему координат в середині треку так, щоб $x = -L/2$ та $x = +L/2$ і щоб потенціал $U = -V_0$ знаходився всередині потенціальної ями, а $U=0$ поза потенціальною ямою. Припустимо далі, що існують деякі заряджені частинки всередині латентного треку.

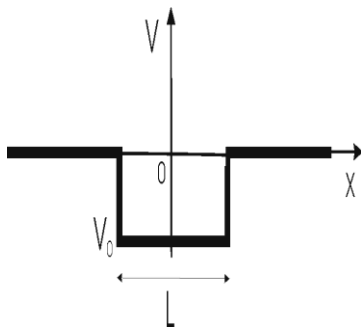


Рис. 5.2. Модель потенціальної ями, яка використовується для опису коливань частинок у латентному треку

Докладемо зовнішнє електричне поле до треку:

$$\mathcal{E} = E_0 \sin(\omega t) \quad (5.20)$$

де $E_0 = V_e/L$, V_e - максимальна різниця потенціалів між позиціями $-L/2$ та $+L/2$.

Тоді сила $F = q\mathcal{E}$ діє на ці частинки, так що вони отримують енергію:

$$E(x) = q \cdot V_e / L \cdot E_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (5.21)$$

У разі перешкод у латентному треку, все заряджені частинки будуть накопичуватися перед перешкодами, доки не буде досягнута порогового сила

поля E_{nop} , при якій можна подолати перешкоду. Після цього всі заряджені частинки будуть продовжувати рух через трек як єдине поєднання з сумарною масою усіх частинок та величини заряду. Хоча таке поєднання буде поступово розходитися під час коливального руху при дії зовнішнього електричного поля, частинки будуть знову накопичуватись та з'єднуватись при зустрічі нової перешкоди. Припустимо, що існує деяке початкове положення x_0 такого поєднання частинок з $-L/2 \leq x_0 \leq L/2$.

Енергія поєднаних частинок у латентному треку визначається за формулою:

$$E(x, t) = \frac{1}{2}mv^2 - q \frac{V_e}{L} x \sin(\omega t) - V_0 \quad (5.22)$$

Сила, що діє на них:

$$F = q\varepsilon = q \frac{V_e}{L} \sin(\omega t) = m \frac{dv}{dt} \quad (5.23)$$

Їх швидкість визначається наступним чином:

$$v(x) = \frac{qV_e}{mL} \int_0^t \sin(\omega t) dt + V_0 = -\frac{qV_e}{mL\omega} \cos(\omega t) + V_0 \quad (5.24)$$

Тоді положення поєднаних частинок є:

$$\begin{aligned} x(t) &= \int_0^t v(x) dt = -\frac{qV_e}{mL\omega} \int_0^t \cos(\omega t) dt + V_0 t + x_0 = \\ &= -\frac{qV_e}{mL\omega^2} \sin(\omega t) + v_0 t + x_0 \end{aligned} \quad (5.25)$$

Підставивши ці значення у рівняння (5.22) маємо:

$$E(x, t) = \frac{k}{2} \sin^2(\omega t) - qV_e \frac{x_0}{L} \sin(\omega t) + \left(\frac{k}{2} - V_0\right) \quad (5.26)$$

де $k = \frac{q^2 V_e^2}{mL^2 \omega^2}$, $x_g = \frac{x_0}{L}$ - узагальнена позиція в треку, припускаючи, що початкова швидкість частинок $v = v_0$ дорівнює нулю (тобто, що всі частинки були в стані спокою до застосування синусоїдального електричного поля).

Тоді для появи сплеску току частинки повинні вийти з потенціальної ями. Це можливо при $E(x, t) = 0$, тобто:

$$\sin^2(\omega t) - \frac{2qV_e}{k} x_g \sin(\omega t) + \left(1 - \frac{2V_0}{k}\right) = 0 \quad (5.27)$$

$$\sin(\omega t) = \chi x_g \pm \sqrt{\chi^2 x_g^2 + 2\chi \frac{V_0}{qV_e} - 1} \quad (5.28)$$

При умові, що $x_g = 0$, маємо:

$$\sin(\omega t) = \pm \sqrt{2\chi \frac{V_0}{qV_e} - 1} \quad (5.29)$$

Та маємо наступні умови:

1. При позитивному рішенні: $\frac{V_0}{V_e} \leq \frac{q}{\chi}$. Це означає, що висота бар'єру V_0 не повинна перевищувати деякого максимального значення для виявлення сплесків.
2. При негативному рішенні: $\frac{V_0}{V_e} \geq \frac{q}{\chi}$. Це означає, що висота бар'єру V_0 не повинна бути нижче деякого мінімального значення, інакше заряди не зможуть накопичуватись з подальшим виникненням сплеску.

5.3. Модель проходження іонного току через треки

Принципова схема приладу, в якому проявляється ефект пульсацій іонного току, показана на рис. 5.3. Полімерна плівка, яка містить в собі іонні треки, розміщена у розчині електроліту. У рівноважному стані, тобто при

відсутності прикладеної напруги, треки заповнені практично нерухомим електролітом. При таких малих коливаннях, кількість іонів в треках незначна. Таким чином, в треках утворюються слабкі коливання токів, які не фіксуються вимірювальними пристроями (рис. 5.4 I область).

При застосуванні змінної напруги треки заповнюються іонами, в результаті чого спостерігається коливання токів в них. Час від часу виникають значні коливання (ефект пульсацій), що відображено на рис. 5.4 II область (та рис. 5.5 і 5.6).

Експериментально виявлені наступні особливості ефекту пульсацій:

- характер пульсацій залежить від амплітуди і частоти прикладеної напруги;
- для виникнення ефекту пульсацій необхідна досить велика щільність треків;
- величина сплеску току зростає з ростом прикладеної напруги;
- спостерігається екстримальна залежність середньої величини сплеску від частоти прикладеної напруги;
- існує деяка мінімальна частота прикладеної напруги, при якій можливі сплески току.

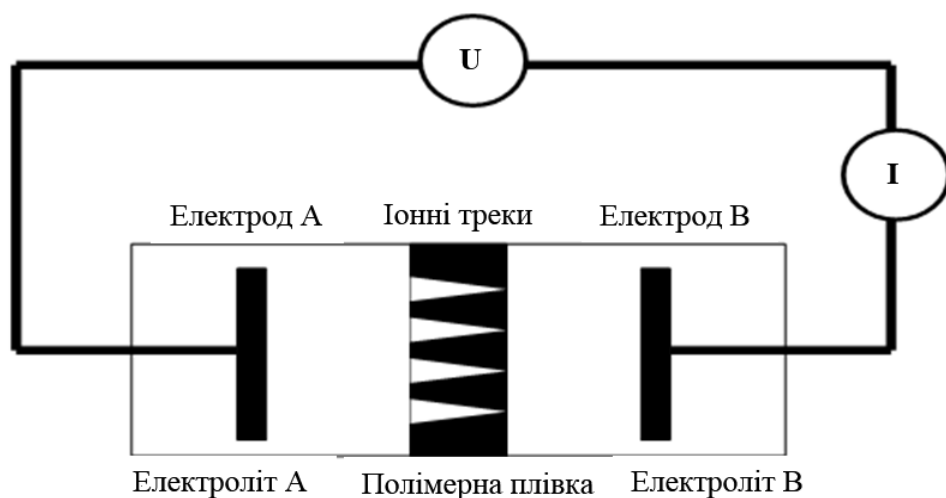


Рис. 5.3. Принципова схема трекового приладу: полімерна плівка, яка містить в собі іонні треки, розміщена у розчині електроліту

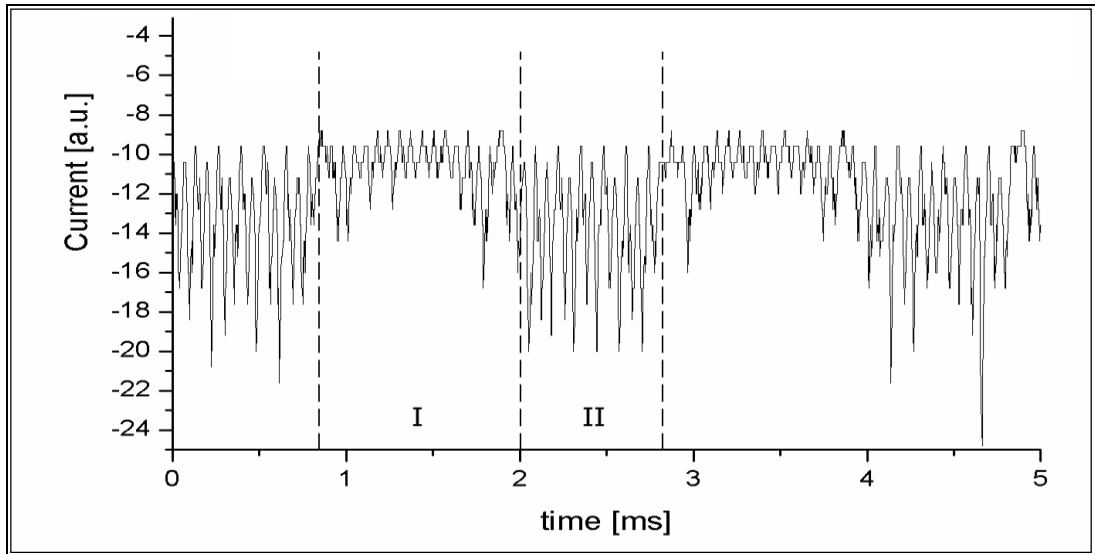


Рис. 5.4. Пульсації іонного току у трековому приладі [47]

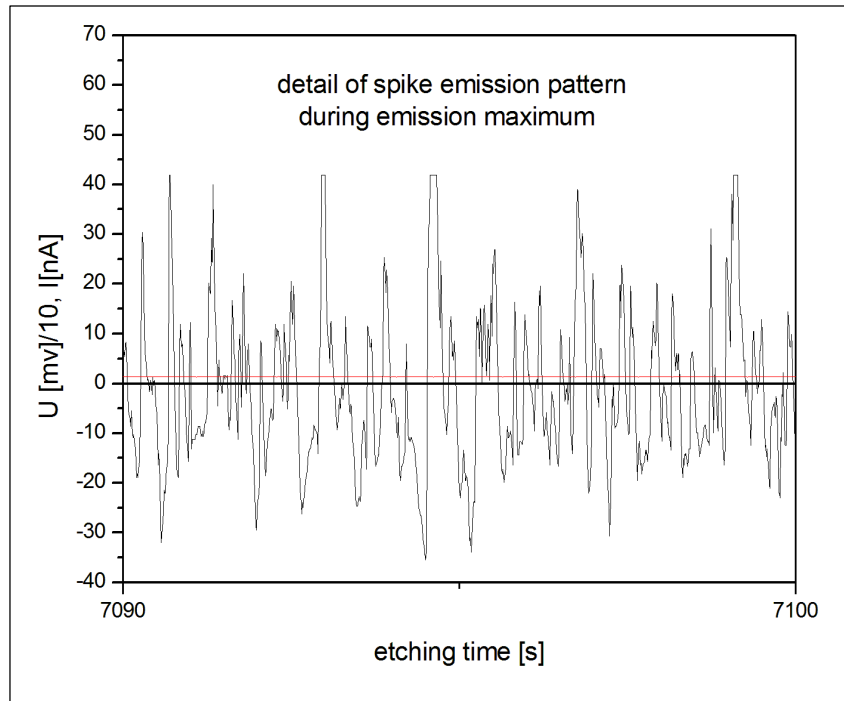


Рис. 5.5. Пульсації іонного току у трековому приладі [47]

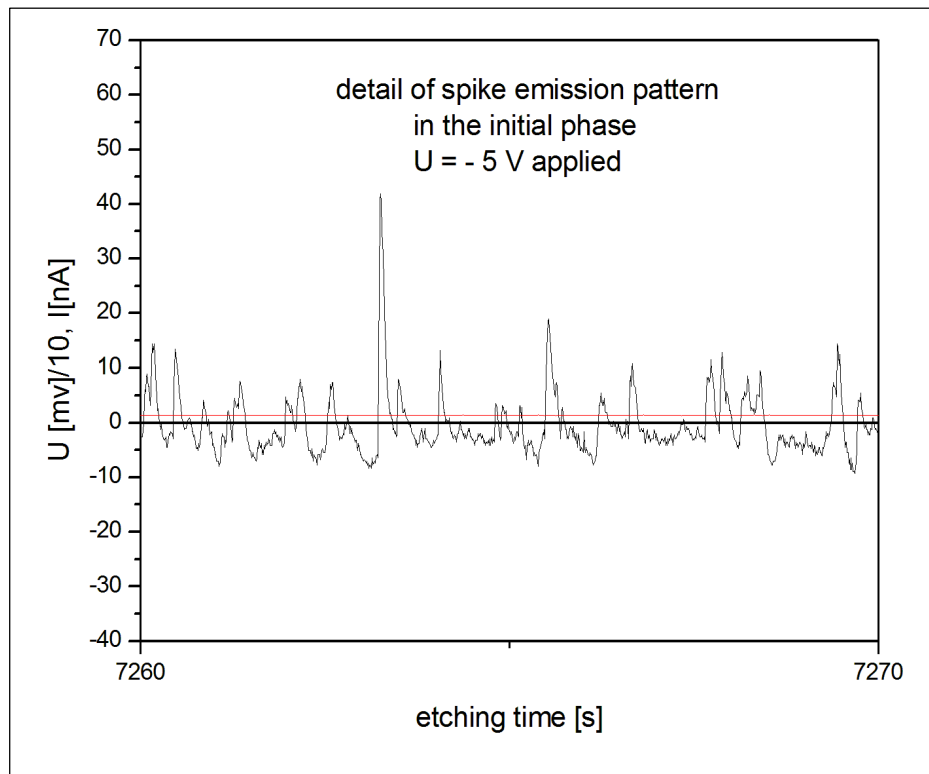


Рис. 5.6. Пульсації іонного току у трековому приладі [47]

Розглянемо розроблену модель для вивчення ефекту пульсації іонного току в треках.

Трекова структура представлена у вигляді двомірної системи токів. Дійсно, для будь-якої площини, що перетинає треки (рис. 5.7), в певний момент часу існують деякі значення току для кожного треку. Для моделювання такого набору токів була використана двомірна кубічна ґратка, що складається зі 100 модельних частинок (МЧ) (рис. 5.8, верхній шар), які розташовані у вузлах ґратки. Кожний вузел модельної ґратки відповідає треку. При моделюванні не враховується реальна форма треків. Взаємодія МЧ задається потенціалом Ленарда-Джонса. Параметри потенціала та маси МЧ варіюють таким чином, щоб модельна ґратка без зовнішніх впливів була стабільною. Проте, значення цих параметрів змінювались у межах певного діапазону, щоб визначити їх вплив на поведінку МЧ (таблиця 5.1).

Граничні умови для ґратки МЧ забезпечуються введенням квазіпружних сил. Нижні чотири шари на рис. 5.8 складаються з фіксованих частинок та визначають граничні умови знизу для модельної двомірної ґратки. Температура модельної ґратки вводилась стандартним шляхом для МД метода [83]. Коливання кожної МЧ відповідає коливанню току у певному треку.

Таблиця 5.1

Параметри моделі: A , B – параметри потенціала Ленарда-Джонса, m – маса МЧ, T – температура модельної ґратки, a – відстань між МЧ

№\Параметр	A , см	B , см	m , Відн.Од.	T , К	a , Å
1	$1.354 \cdot 10^{-12}$	$1.23 \cdot 10^{-6}$	$5.70 \cdot 10^{-10}$	200	0.9
2	$1.454 \cdot 10^{-12}$	$1.24 \cdot 10^{-6}$	$6.00 \cdot 10^{-8}$	250	1.0
3	$1.654 \cdot 10^{-12}$	$1.25 \cdot 10^{-6}$	$6.59 \cdot 10^{-7}$	300	1.1
4	$1.754 \cdot 10^{-12}$	$1.26 \cdot 10^{-6}$	$5.70 \cdot 10^{-5}$	350	1.4

При моделюванні ефекту пульсації іонного току у треках був використаний розроблений в дисертації модифікований метод МД (опис наводиться у розділі 3). У моделі введенням ударної сили здійснюється моделювання дії прикладеної напруги у реальному приладі. Значення ударної сили, F_{y0} обрано таким чином, щоб МЧ не виходили необоротно зі своїх вузлів, отже, моделювання проходить в області підпорогових радіаційних ефектів. Напрямки переданого імпульсу знаходяться у межах конуса, що дозволяє враховувати реальні напрямки руху іонів в треках.

Комп'ютерний експеримент показав, що під дією ударної сили спостерігаються регулярні коливання МЧ, що відповідають області I на рис. 5.4. Час від часу спостерігаються значні відхилення деяких МЧ від положення рівноваги, але потім ці частинки повертаються у свої вузли. Таким чином для відхилень МЧ від положення рівноваги має місце рис. 5.9, подібний до рис.

5.4, що спостерігається в реальному експерименті при пульсаціях іонного току. Відповідності між характеристиками модельної ґратки та реальним експериментом наведено у таблиці 5.2.

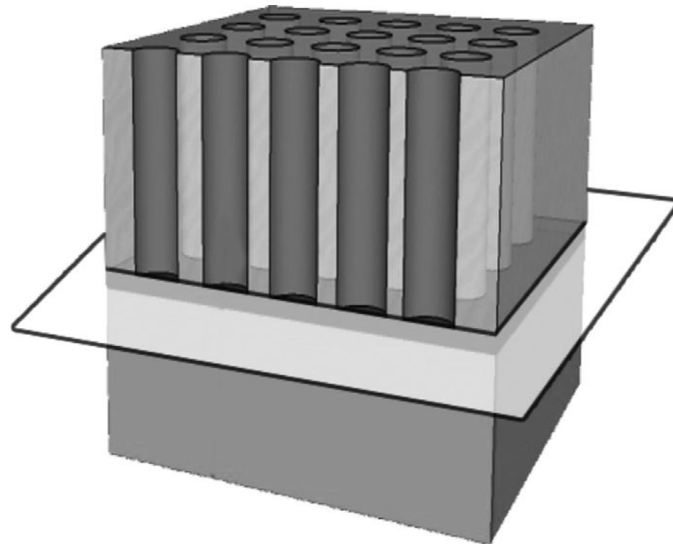


Рис. 5.7. Ілюстрація до моделі: в площині, яка перетинає треки, є система токів, які коливаються як бачимо на рис 5.4

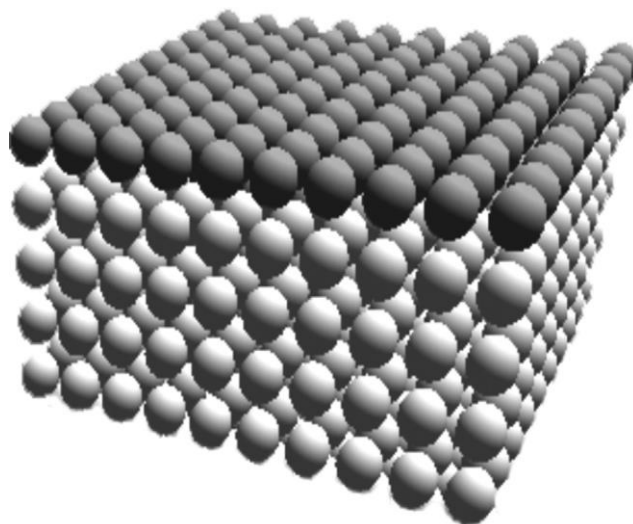


Рис. 5.8. Модель для пояснення ефекту пульсацій: коливання МЧ у верхній площині імітують коливання струму в площині, що перетинає треки (рис. 5.7)

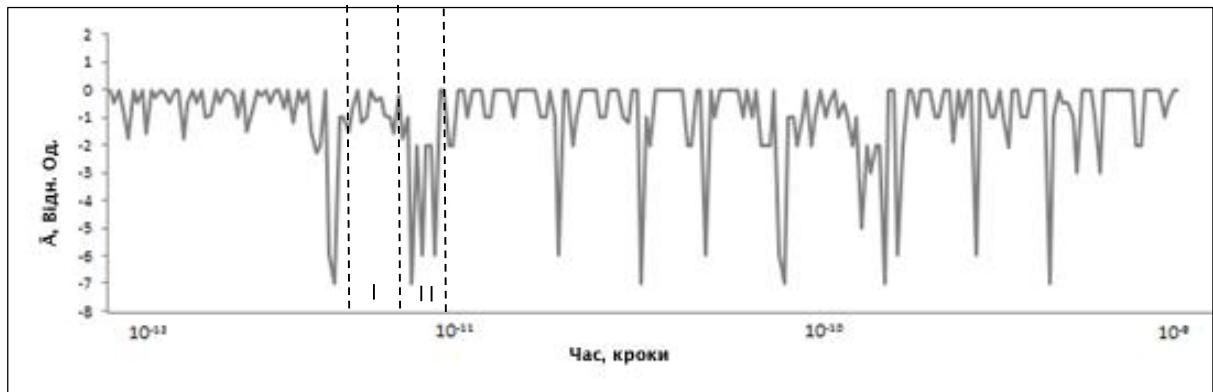


Рис. 5.9. Ілюстрація сплесків у коливаннях МЧ у комп'ютерному експерименті. На вертикальній осі – середня амплітуда коливань \bar{A} . Зони I та II відповідають тим самим зонам на рис. 5.4

Таблиця 5.2

Відповідність параметрів модельної ґратки параметрам реального приладу

Середня величина сплеску току	Середня амплітуда осциляцій МЧ
Амплітуда прикладеної напруги	Величина ударної сили
Частота прикладеної напруги	Частота дії ударної сили
Часовий інтервал між сплесками току	Часовий інтервал між сплесками осциляцій МЧ
Поверхнева щільність треків	Щільність вузлів модельної ґратки

Виходячи з відповідності параметрів модельної ґратки параметрам реального приладу, показаного у таблиці 5.2, було здійснено порівняння теоретичних і експериментальних результатів.

Рис. 5.10а та 5.10б вказують, що теоретична залежність середньої амплітуди коливань МЧ від величини ударної сили якісно узгоджується з експериментальною залежністю середньої величини сплеска іонного току від амплітуди прикладеної напруги.

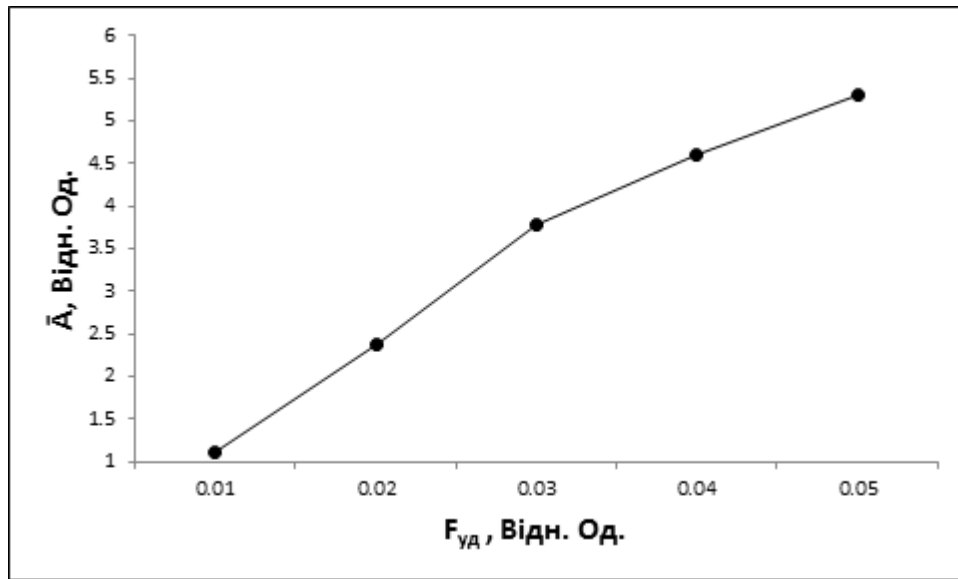


Рис. 5.10а. Залежність середньої амплітуди коливань МЧ (\bar{A}) від величини ударної сили ($F_{уд}$)

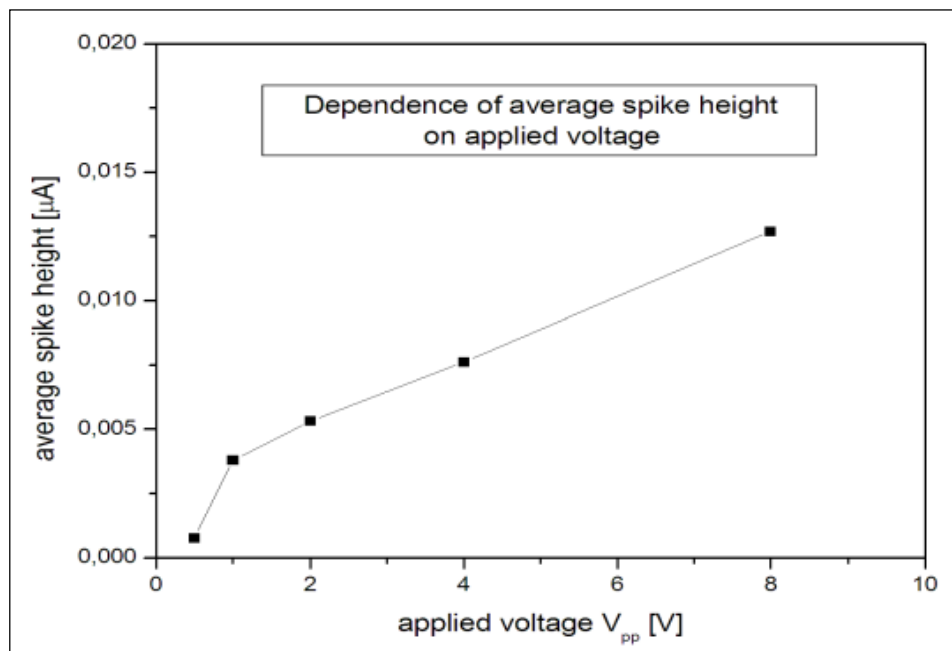


Рис. 5.10б. Залежність середньої величини сплеска іонного току від амплітуди прикладеної напруги [47]

Експериментальні спостереження вказують на характерну залежність середньої величини сплеска іонного току від частоти прикладеної напруги (рис. 5.11б). Дослідження комп'ютерної моделі привели до залежності середньої амплітуди коливань МЧ від частоти дії ударної сили (рис. 5.11а), яка добре узгоджується з експериментальними результатами на рис. 5.11б.

Характер залежності на рис. 5.11б можна пояснити впливом «ефекту пам'яті» при виникненні сплесків. Припустимо, що для виникнення сплеску необхідна певна ступінь розупорядкованості модельної ґратки, яка обумовлена дією ударної сили. Якщо частота дії ударної сили велика, модельна ґратка виявляється занадто розупорядкованою після попереднього сплеску. Це погіршує умови формування подальшого сплеску. З іншого боку, в разі малої частоти дії ударної сили модельна ґратка наближається до ідеальної, так що умови формування подальшого сплеску знову погіршуються.

Рис. 5.12 відповідає експериментальному спостереженню, згідно якому для виникнення ефекту пульсацій необхідна досить велика щільність треків. Видно, що зі зростанням щільності МЧ зростає частота сплесків. При зменшенні щільності МЧ середній інтервал часу між сплесками збільшується, так що поступово вони перестають спостерігатися.

На рис. 5.11б видно, що існує характерна експериментальна залежність середньої величини сплеску іонного току від частоти прикладеної напруги. Але на експерименті не було виявлено помітної залежності максимального значення величини сплеску іонного току від частоти прикладеної напруги. При дослідженні розробленої моделі також не було виявлено помітної залежності максимальної амплітуди коливань МЧ від частоти дії ударної сили (рис. 5.13).

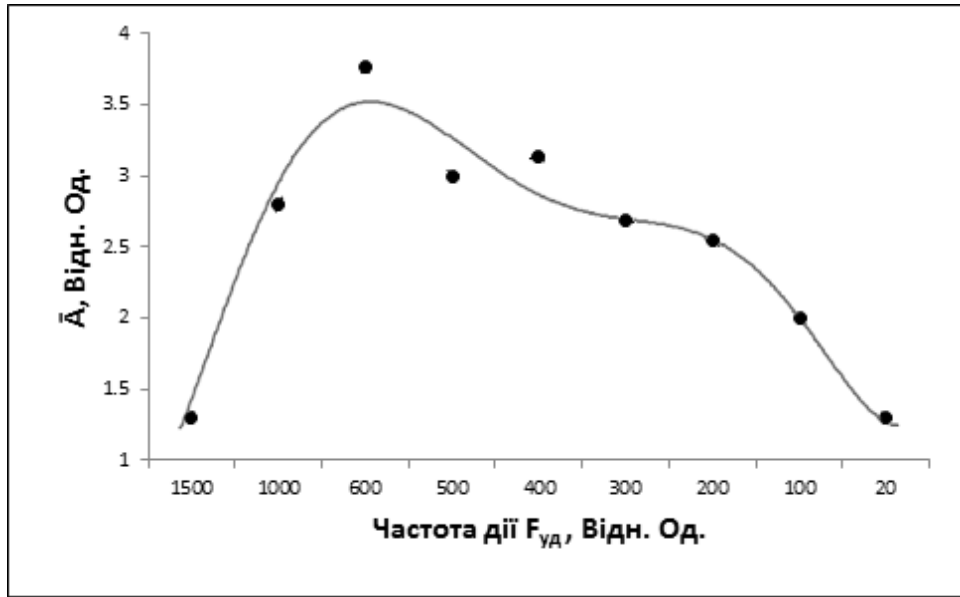


Рис. 5.11а. Залежність середньої амплітуди коливань МЧ (\bar{A}) від частоти дії ударної сили ($F_{уд}$)

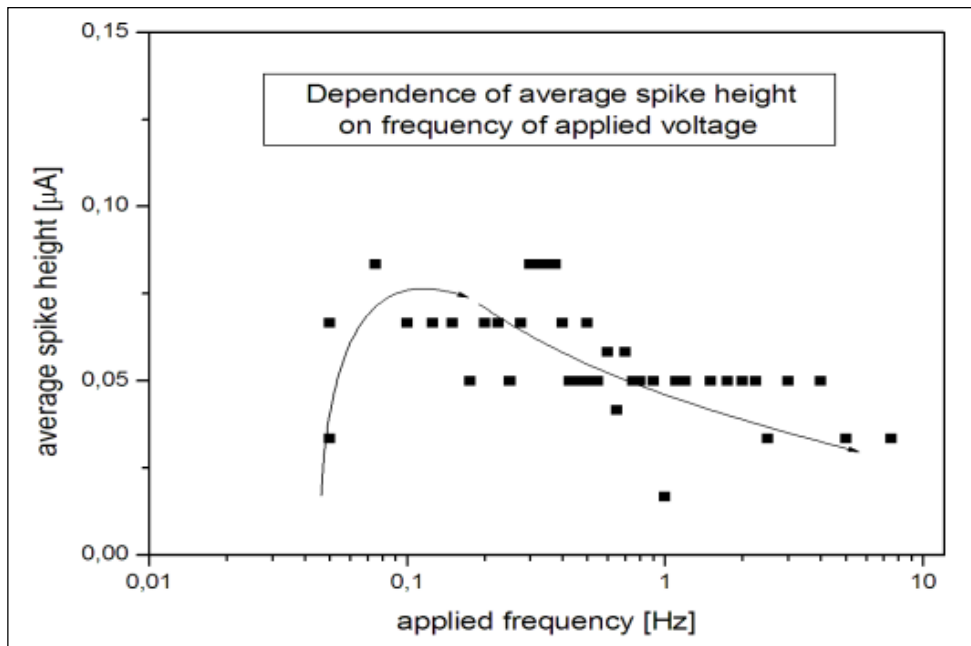


Рис. 5.11б. Залежність середньої величини сплеску іонного току від частоти прикладеної напруги [47]

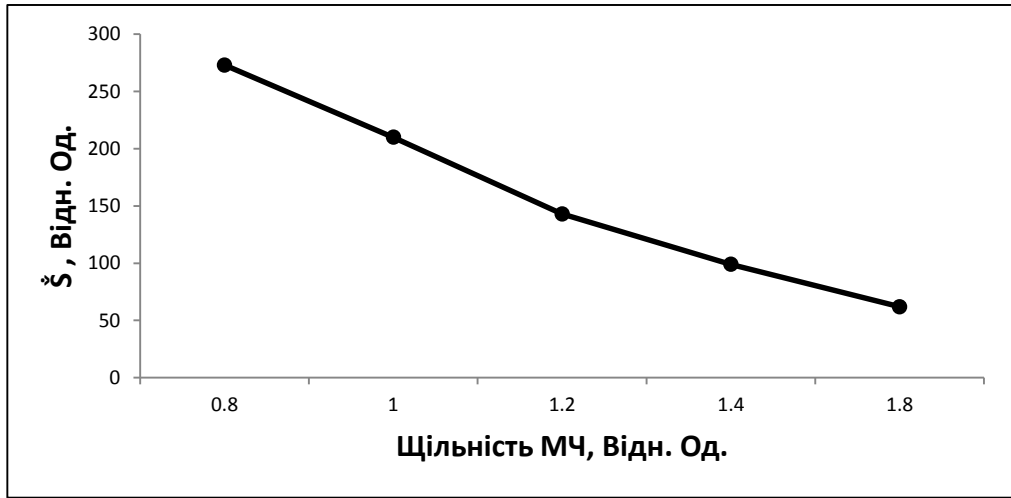


Рис. 5.12. Залежність середнього інтервала часу між сплесками (\check{S}) від поверхневої щільності МЧ

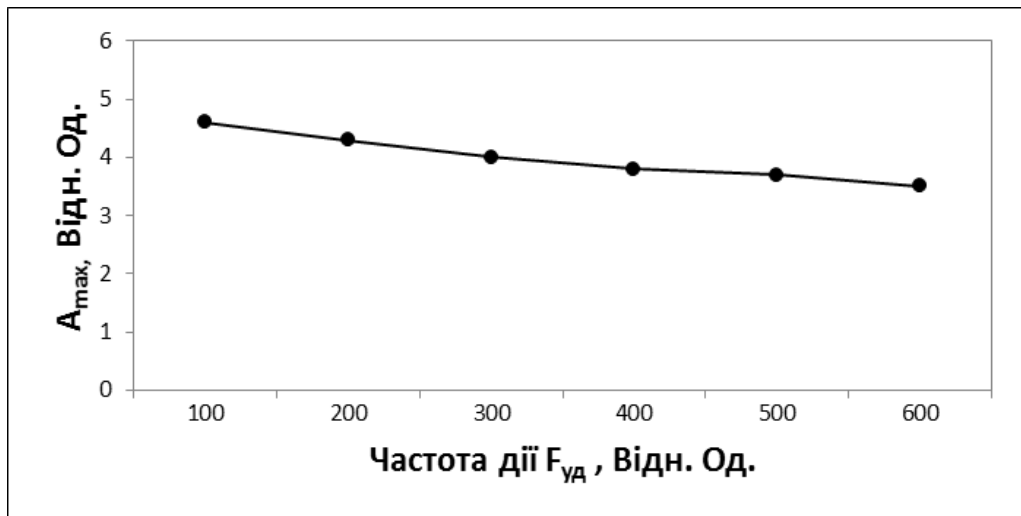


Рис. 5.13. Залежність максимальної амплітуди коливань МЧ (A_{max}) від частоти дії ударної сили ($F_{уд}$)

Висновки до розділу 5

1. Проаналізовано стан досліджень трекових структур і перспективи розвитку трекової електроніки. Показано, що нові фізичні ефекти, виявлені при дослідженні трекових структур, відкривають шляхи для створення принципово нових електронних приладів. Особливу увагу приділено розгляданню ефекта пульсацій іонного току в трекових структурах.
2. Розроблена модифікація методу МД використана для створення моделі ефекта пульсацій іонного току в трекових структурах. В створеній моделі коливання току моделюються коливаннями модельних частинок, а дія так званої «ударної сили» моделює прикладену до приладу напругу.
3. Виявилось, що спектр коливань модельних частинок подібний до спектру коливань іонного току у реальному трековому приладі. Встановлена відповідність параметрів моделі параметрам реального трекового приладу та зіставлені закономірності зміни цих параметрів. Отримано добре узгодження модельних досліджень з експериментом.
4. Важливим результатом є залежність середнього інтервалу між сплесками коливань модельних частинок та щільністю модельних частинок, яка узгоджується з відповідною залежністю середнього інтервалу між сплесками іонного току та щільністю треків. Встановлена відсутність впливу варіації параметрів потенціалу взаємодії між модельними частинками на загальну картину спектру коливань модельних частинок. Все це призвело до висновку, що пульсації іонного току у трекових приладах є наслідком колективного ефекту взаємодії іонних токів в окремих треках. Пропоновані в літературі моделі, наприклад такі як періодичне виникнення вуглецевих преципітатів, не носять загальний характер та не пояснюють відомі експерименти.

Публікації автора, у яких представлені матеріали даного розділу:

1. Fink D. The nature of oscillations of ion currents in the ion track electronics / D. Fink, A. Kiv, Y. Shunin, N. Mykytenko, T. Lobanova-Shunina, A. Mansharipova, T. Koycheva, R. Muhamediev, V. Gopeyenko, N. Burlutskaya, Y. Zhukovskii, S. Bellucci // *Computer Modelling & New Technologies* – 2015. – V. 19, № 6. - P. 7-13.
2. Mykytenko N. Computer modeling of ion current pulsations in track-containing foils / N. Mykytenko, D. Fink, A. Kiv // *Journal of Computational Science* – 2015. - V. 6. - P. 34–39.
3. Mykytenko N. Generalized model of pulsating track device / N. Mykytenko, D. Fink, A. Kiv // *Computer Modelling & New Technologies* – 2014. – V. 18, № 1. - P.7-12.
4. Mykytenko N. Some particular cases of multi-layer feed-forward networks modelling / N. Mykytenko, Ye. Sedov // *Computer Modelling and New Technologies* – 2011. - V.15, №4. - P. 28–34.
5. Mykytenko N. Data presentation for neural network time series forecasting / N. Mykytenko, T. Koycheva, Ye. Sedov, N. Yaremchuk // *Proc. of the 13th International Scientific Conference «Information Technologies and Management»*. - Riga, Latvia, April 16 – 17 2015. - P.25.
6. Mykytenko N. Generalized model of pulsating track device / N. Mykytenko // *Тези доповідей 6-тої Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології»*. – Одеса, Україна, 29 вересня – 3 жовтня 2014 р. - С.56.
7. Mykytenko N. Data presentation for neural network time series forecasting / N. Mykytenko, Ye. Sedov // *Тезисы докладов международной конференции «Современные проблемы математики и её приложения в естественных*

науках и информационных технологиях». – Харьков, Украина, 1 – 31 мая 2012 г. - С.13.

8. Kiv A. Forecasting of long-term behavior of multi-track electronic devices / A. Kiv, D. Fink, N. Mykytenko // Proc. of the 10th International Conference «Information Technologies and Management». - Riga, Latvia, April 14 – 15 2012. P.21.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У роботі розроблені нові підходи для передбачення фізичних і службових характеристик матеріалів сучасної електронної техніки. Способи застосування розроблених підходів продемонстровано на прикладах перовскітних матеріалів та полімерних трекових структур.

При дослідженні електричних властивостей перовскітів:

1. Створені та проаналізовані бази даних у широкому діапазоні іонної провідності перовскітних матеріалів. Аналіз баз даних показав, що особлива чутливість фізичних властивостей від елементного складу характерна для перовскітних наноструктур. Разом з цим вони є чутливими до таких змінних, як чистота матеріалу, число поверхневих і об'ємних дефектів, розмір зерна. Але у випадку перовскітних наноструктур певного розміру і вирощених в однакових умовах їх фізичні властивості головним чином визначаються елементним складом.
2. Сконструйовано новий дескриптор, який дозволяє передбачати величину іонної провідності перовскітних сполук в залежності від їх елементного складу. На відміну від відомих дескрипторів сконструйований дескриптор уперше враховує як геометричні, так і енергетичні характеристики матеріалу і використовується не для прогнозу стабільності матеріалу, а для передбачення його фізичних властивостей, зокрема іонної провідності.
3. Розроблено метод кореляційної селекції матеріалів, який дозволяє удосконалити кореляційний ряд при використанні методу дескриптора. Для автоматизації методу кореляційної селекції матеріалів створена комп'ютерна програма.

При дослідженні процесів створення та шляхів вдосконалення трекових структур:

4. Показано можливість використання методу молекулярної динаміки для моделювання особливостей дефектоутворення в полімерних плівках під дією іонних пучків, а також для вивчення процесів проходження іонних потоків через трекові структури. З цією метою розроблено модифікацію класичного методу молекулярної динаміки, в якій до алгоритму Верле введено так звану «ударну силу», що дозволяє моделювати дію певних інтервалів енергетичного спектру інцидентних частинок. Таким чином виникає можливість вивчати роздільно надпорогові та підпорогові радіаційні ефекти в матеріалах.
5. Уперше встановлено, що при іонному бомбардуванні багатоатомних кристалів з атомними масами, що значно відрізняються, виникають так звані «важкі кластери». Це пояснює експериментальний результат, згідно якому при іонному бомбардуванні полімерних плівок з дванадцятикратною різницею атомних мас вуглецю і водню виникають вуглецеві преципітати.
6. Досліджені закономірності утворення важких кластерів при іонному бомбардуванні багатоатомних кристалів з атомними масами, що значно відрізняються. Це відкриває шлях для одержання певних дефектних кластерів на внутрішніх поверхнях треків, що є важливим при створенні трекових пристроїв.
7. Створено модель для дослідження ефекту пульсацій іонного току при дифузії електроліту через систему треків. При цьому використана розроблена модифікація методу молекулярної динаміки. У цьому випадку дія так званої «ударної сили» моделює прикладену до приладу напругу.

8. Результати, одержані на базі розробленої моделі, добре узгоджуються з експериментальними закономірностями.
9. Встановлено, що пульсації іонного току у трекових приладах є наслідком колективного ефекту взаємодії іонних потоків в окремих треках.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Mao Y. Large-Scale Synthesis of Single-Crystalline Perovskite Nanostructures / Y. Mao, S. Banerjee, S.S. Wong // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. - V.125, №51. - P. 15718–15719.
2. Maruyama M. A series of single-crystalline $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) perovskite nanoparticle samples / M. Maruyama, H. Nakajima, S. Kurimura, N. E. Yu, K. Kitamura // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 223130/1.
3. Cheng Z. Single-crystalline LiNbO_3 nanowires / Z. Cheng, J. Lin // *Cryst. Eng. Comm.* – 2010. – V.12. - P. 2607-2607.
4. Mao Y. Hydrothermal synthesis of perovskite nanotubes / Y. Mao, S. Banerjee, S.S. Wong // *Chem. Commun.* – 2003. V. 3. - P. 408-409.
5. Zhang J. Porous Perovskite LaNiO_3 Nanocubes as Cathode Catalysts for Li-O_2 Batteries with Low Charge Potential / J. Zhang, Y. Zhao, X. Zhao, Z. Liu, W. Chen // *Sci. Rep.* – 2014. V. 4 – P. 6005.
6. Dell R.M. Solid Electrolytes, eds. P. Hagenmüller, W. van Gool / R.M. Dell, A. Hooper. - Academic Press: NY, 1978. – 291 p.
7. Riess I. Science and Technology of Fast Ion Conductors, eds. H.L. Tuller, M. Balkanski / I. Riess. - Plenum Press: NY, 1987. – 23 p.
8. Sammells A.F. Rational selection of advanced solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells / A.F. Sammells, R.L. Cook, J.H. While, J.J. Osborne, R.C. Mac-Duff // *Solid State Ionics* – 1992. – V. 52. – P. 111-123.
9. Deng H. Diffusion-reaction in mixed ionic-electronic solid oxide membranes with porous electrodes / H. Deng, M. Zhou, B. Abeles // *Solid State Ionics* – 1994. – V. 74. – P. 75-84.
10. Anderson M.T. Structural similarities among oxygen-deficient perovskites / M.T. Anderson, J.T. Vaughey, K.R. Poeppelmeier // *Chem. Mater.* – 1993. – V.5, №2. – P. 151-165.

11. Fuks D. Thermodynamic stability and disordering in $\text{La}_c\text{Sr}_{1-c}\text{MnO}_3$ solid solutions / D. Fuks, L. Bakaleinikov, E.A. Kotomin, J. Felsteiner, A. Gordon, R.A. Evarestov, D. Gryaznov, J. Maier // *Solid State Ionics* – 2006. – V. 177. – P. 217-222.
12. Mekam D. *Ab initio* calculations on *RE-TM-O₃* perovskites: A comparative study of cation effect / D. Mekam, S. Kacimi, M. Djermouni, M. Azzouz, A. Zaoui // *Results in Physics* – 2012. – V. 2. – P. 156-163.
13. Daga A. *Ab-Initio* Structural Study of SrMoO_3 Perovskite / A. Daga, S. Sharma // *Journal of Modern Physics* – 2012. – V. 3. – P. 1891-1894.
14. He Y. Perovskites for Solar Thermoelectric Applications: A First Principle Study of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}_3$ (A = Pb and Sn) / Y. He, G. Galli // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26, №18. – P. 5394-5400.
15. Ono Sh. Elastic Properties of CaSiO_3 Perovskite from *ab initio* Molecular Dynamics / Sh. Ono // *Entropy* – 2013. V. 15, № 10. – P. 4300-4309.
16. Garai J. Semi-empirical pressure-volume-temperature equation of state: MgSiO_3 as an example / J. Garai // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V.102. – P. 123506.
17. Müller J. Crystal chemistry of non-metallic materials. The major ternary structural families / J. Müller, R. Roy // *Acta Cryst. B* – 1975. – V. 31. - P. 2944.
18. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Cryst. A* – 1976. – V. 32. – P. 751-767.
19. Pauling L. The sizes of ions and the structure of ionic crystals / L. Pauling // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1927. – V. 49. – P. 765-790.
20. Norskov J. K. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode / J. K. Norskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson // *J. Phys. Chem. B* – 2004. – V. 108, №46. – P. 17886-17892.

21. Kumar A. Prediction of Formability in Perovskite-Type Oxides / A. Kumar, A.S. Verma, S.R. Bhardwaj // *Open Applied Physics Journal* – 2008. – V. 1. – P. 11-19.
22. Yu G., Chen J., Zhu L. / *Knowledge Acquisition and Modeling, Second International Symposium on knowledge acquisition and modelling* – 2009. – V. 2. – P. 189.
23. Salinas-Sanchez A. Structural characterization of R_2BaCuO_5 ($R = Y, Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Eu$ and Sm) oxides by X-ray and neutron diffraction / A. Salinas-Sanchez, J.L. Garcia-Munoz, J. Rodrigues-Carvajal, R. Saez-Puche, J.L. Martinez // *J. Sol. State Chemistry* – 1992. – V. 100, №2. – P. 201-211.
24. Zhang Y.M. Detection of material property errors in handbooks and databases using artificial neural networks with hidden correlations / Y.M. Zhang, J.R.G. Evans, S. Yang // *Philosophical Magazine* – 2010. – V. 90, №3. – P. 4453-4474.
25. Stølen S. Oxygen-deficient perovskites: linking structure, energetics and ion transport / S. Stølen, E. Bakken, C.E. Mohn // *Phys. Chem.* – 2006. – V. 8. – P. 429-447.
26. Zongping Sh. Perovskite-type B-site Bi-doped ceramic membranes for oxygen separation / Sh. Zongping, C. You, X. Guoxing, Sh. Shishman, Y. Weishen // *Chinese Science Bulletin* – 2000. – V. 45, №10. – P. 889-893.
27. Giaquinta D.M. Structural Predictions in the ABO_3 Phase Diagram / D.M. Giaquinta, H.C. Loye // *Chem. Mater.* – 1994. – V. 6, №4. – P. 365-372.
28. Kazius J. Substructure Mining Using Elaborate Chemical Representation / J. Kazius, S. Nijssen, J. Kok, T. Bäck, A.P. Izerman // *J. Chem. Inf. Model.* – 2006. – V. 46, №2. – P. 597-605.
29. Fuks D.L. Correlation Between The Composition And The rate Of Ionic Transport In Perovskites / D.L. Fuks, A.E. Kiv // *Adv. Mat. Lett.* – 2013. – V. 4, №5. – P. 328-331.

30. Rice T.M. Real-Space and $k^{\vec{r}}$ -Space Electron Pairing in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / T.M. Rice, L. Sneddon // *Phys Rev. Lett.* – 1981. – V. 47. – P. 689.
31. Thonhauser T. Fcc breathing instability in BaBiO_3 from first principles / T. Thonhauser, K.M. Rabe // *Phys. Rev. B* – 2006. – V. 73. – P. 212106.
32. Puchkov A.V. Doping dependence of the optical properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ / A.V. Puchkov, T. Timusk, M.A. Karlow, S.L. Cooper, P.D. Han, D.A. Payne // *Phys. Rev. B* – 1996. – V. 54. – P. 6686.
33. Klinkova L.A. Noncubic layered structure of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ superconductor / L.A. Klinkova, M. Uchida, Y. Matsui, V.I. Nikolaichik, N.V. Barkovskii // *Phys. Rev. B* – 2003. – V. 67. – P. 140501(R).
34. Shen Y. Theoretical Electronic Structure of Oxide BaBiO_3 / Y. Shen, Z. Zhu, M. Huang // *Commun. Theor. Phys.* – 1998. – V. 30. – P. 387.
35. Hayashi H. Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides / H. Hayashi, H. Inaba, M. Matsuyama, N.G. Lan, M. Dokiya, H. Tagawa // *Solid State Ionics* – 1999. – V. 122. – P. 1–15.
36. Fink D. Fundamentals of ion irradiated polymers / D. Fink // *Springer Series in Materials Science* – 2004. - Vol. 63. Springer Verlag: Berlin, Germany.
37. Siwy Z. Nanovorrichtung für einen geladenen Teilchenfluss und Verfahren zu deren Herstellung / Z. Siwy, J. Behrends, N. Fertig, A. Fulinski, C.R. Martin, R. Neumann, C. Trautmann, E.T. Molaes // German patent DE 10244914A1 (5.6.2004).
38. Siwy Z. Ion transport through asymmetric nanopores prepared by ion track etching / Z. Siwy, P. Apel, D. Dobrev, R. Neumann, R. Spohr, C. Trautmann, K. Voss // *Nucl. Instr. Meth. B* – 2003. – V. 208. – P. 143–148.
39. Fink D. Electrical current pulsations of funnel-type tracks in electrolytes / D. Fink, S. Cruz, J. Vacik, V. Hnatowicz // *Rad. Effects Def. Solids* – 2010. – V. 165. – P. 818–833.

40. Dullien F.A.L. *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure* / F.A.L. Dullien. - Academic Press, Inc.: San Diego, CA. - 1992.
41. Lu G.Q. *Nanoporous Materials: Science and Engineering* / G.Q. Lu, X.S. Zhao. - Imperial College Press. - 2004.
42. Wright P.A. *Microporous Framework Solids* / P.A. Wright. - RSC, Publishing: London. - 2008.
43. Alfonta L. *Strategies towards advanced ion track-based biosensors* / L. Alfonta, O. Bukelman, A. Chandra, W. R. Fahrner, D. Fink, D. Fuks, V. Golovanov, V. Hnatowicz, K. Hoppe, A. Kiv, I. Klinkovich, M. Landau, J. R. Morante, N. V. Tkachenko, J. Vacik, M. Valden // *Rad. Effects and Defects in Solids* – 2009. – V. 164. – P. 431–437.
44. Fink D. *Status and Perspectives of Ion Track Electronics for Advanced Biosensing* (Y.N. Shunin and A.E. Kiv eds.). *Nanodevices and Nanomaterials for Ecological Security* / D. Fink, H. Gerardo Munoz, L. Alfonta, Y. Mandabi, J. F. Dias, C. T. de Souza, L. E. Bacakova, J. Vacik, V. Hnatowicz, A. Kiv, D. Fuks, R. M. Papaleo // *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*.
45. Fink D. *Characterization of “TEMPOS” structures* / D. Fink, A. Petrov, K. Hoppe, W. R. Fahrner // *Proceedings of MRS meeting- 2003*. – P. 1–5.
46. Powell M. R. *Nanoprecipitation-assisted ion current oscillations* / M. R. Powell, M. Sullivan, I. Vlassiuk, D. Constantin, O. Sudre, C. C. Martens, R. S. Eisenberg, Z. S. Siwy // *Nat. Nanotech* – 2008. – V. 3. – P. 51–60.
47. Fink D. *Current spikes in polymeric latent and funnel-type ion tracks* / D. Fink, S. Cruz, G. Munoz, A. Kiv // *Rad. Effects and Defects in Solids* – 2011. – V. 166. – P. 373–388.
48. Fink D. *Pulsed biosensing* / D. Fink, G. H. Munoz, J. Vacik, L. Alfonta // *IEEE Sens.* – 2011. – V. 11. – P. 1084–1095.

- 49.Fink D. Irradiation induced pulsations of reverse biased metal oxide/silicon structures / D. Fink, A. Kiv, D. Fuks, M. Tabacnics, A. Rizutto, A. Silva, A. Chandra // *Appl. Phys. Lett* – 2007. – V. 91. – P. 83512.
- 50.Cervera J. Poisson-Nernst-Planck model for ionic transport through synthetic conical nanopores / J. Cervera, B. Schiedt, P. Ramirez // *Europhysics. Lett.* – 2005. – V.71. – P. 35–41.
- 51.Cervera J. Ionic conduction, rectification and selectivity in single conical nanopores / J. Cervera, B. Schiedt, R. Neumann, S. Mafe, P. Ramirez // *Chem. Phys.* – 2006. – V. 124. – P. 104706.
- 52.Cruz-Chu E. R. Ionic current rectification through silica nanopores / E. R. Cruz-Chu, A. Aksimentiev, K. Schulten // *Phys. Chem.* – 2009. – V. 113. – P. 1850–62.
- 53.Cruz-Chu E. R. Molecular control of ionic conduction in polymer nanopores / E. R. Cruz-Chu, T. Ritz, Z. S. Siwy, K. Schulten // *Faraday Discuss* – 2009. – V. 143. – P. 47–62.
- 54.Fink D. Biosensors with Nuclear Tracks and Embedded Membranes / D. Fink, J. Vacik, H. Garcia Arellano, G. H. Muñoz, L. Alfonta, W. R. Fahrner, K. Hoppe, A. Kiv // *Key Engineering Materials* - 2014. – V. 605. – P. 83-89.
- 55.Fink D. Conducting Swift Heavy Ion Track Networks / D. Fink, A. Kiv, D. Fuks, A. Saad, J. Vacik, V. Hnatowicz, A. Chandra // *Rad. Effects and Defects in Solids* – 2010. – V. 165. – P. 227-44.
- 56.Martin C.R. Learning Nature's Way: Biosensing with Synthetic Nanopores / C.R.Martin, Z.S.Siwy // *Science* – 2007. – V. 317. – P. 331-332.
- 57.Siwy Z. Biosensors Based on Biofunctionalized Conical Gold Nanotubes / Z. Siwy, L.Trofin, P. Kohl, L.A. Baker, C.R.Martin, C. Trautmann, C. Protein // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 5000–5001.
- 58.Fink D. Electroactive polymers as obtained by insertion of electrolytes into polymeric ion tracks / D. Fink, G.Muñoz H., S.Cruz, L.Alfontal, Y.Mandabi,

- J.Vacík, V.Hnatowicz, A.Chandra // Proc. Intl. Conf. on Electroactive polymers, Nov. 21-26, 2010, Surajkund, India.
- 59.Fink D. Optimization of transport processes in etched track-based biosensors / D. Fink, J. Vacik, L. Alfonta, A. Kiv, Y. Mandabi, G. Muñoz // Radiation Effects & Defects in Solids – 2012. - V. 167, №. 8. – P. 548-568.
- 60.Hoppe K. Metallized nuclear tracks in quasi MOS structures for nanoelectronic devices / K.Hoppe, D.Fink, W.R.Fahrner // J. Electrochem. Society – 2008. – V. 155. – P. 7-11.
- 61.Fink D. Etched ion tracks in silicon oxide and silicon oxynitride as charge injection or extraction channels for novel electronic structures / D. Fink, A. Petrov, K. Hoppe, W.R. Fahrner, R.M. Papaleo, A. Berdinsky, A. Chandra, A. Chemseddine, A. Zrineh, A. Biswas, L.T. Chadderton. // Nucl. Instr. Meth. B – 2004. – V. 218. – P. 355-361.
- 62.Katz L. Structure Relations in Mixed Metal Oxides / L. Katz, R. Ward // Inorg. Chem. 3 – 1964. – V. 3, № 2. – P. 205-211.
- 63.Goodenough J.B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites / J.B. Goodenough // Rep. Prog. Phys. 67 – 2004. – V. 11. – P. 1915-1993.
- 64.Goodenough J.B. Exploring $A+B_5+O_3$ Compounds / J.B. Goodenough, J.A. Kafalas // J. Solid State Chem. -1973. – V. 6. – P. 493-501.
- 65.Беленькая И. В. Исследование строения и фазовых превращений в $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ ($M=Nb, Ta; 0 \leq x \leq 0.1$) перовскитах со смешанной кислород-электронной проводимостью // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Новосибирск - 2014.
- 66.Gellings P.J. CRC Handbook of Solid State Electrochemistry / P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester. - Boca Raton: CRS Press, 1997. – 656 p.

67. Kendall K.R. Recent developments in perovskite-based oxide ion conductors / K.R. Kendall, C. Navas, J.K. Thomas, H. Loye // *Solid State Ionics* -1995. – V. 82. – P. 215-223.
68. Sinha A. Study on phase evolution of $\text{GdAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ system / A. Sinha, H. Näfe, B.P. Sharma, P. J. Gopalan // *Electrochem. Soc.* – 2008. – V. 155 . – P. 309-317.
69. Gallasso R. H. *Perovskites Modern and Ancient.* / R. H. Gallasso. – Ontario: Almas press. - 2002.
70. Ishihara T. Doped LaGaO_3 Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor / T. Ishihara, H. Matsuda, Y. J. Takida // *Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – P. 3801-3803.
71. Belzner A. Oxygen chemical diffusion in strontium doped lanthanum manganites / A. Belzner, T.M. Gur, R.A. Huggins // *Solid State Ionics* – 1992. – V. 57. – P. 327-337.
72. Ishihara T. Development of New Fast Oxide Ion Conductor and Application for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells / T. Ishihara // *Bull. Chem. Soc. Japan* – 2006. – V. 79. – P. 1155-1166.
73. Iwahara H. Library congress control number 2008936301. - Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York. - P. 31.
74. Melnik J. Ceria and copper/ceria functional coatings for electrochemical applications: Materials preparation and characterization / J. Melnik, J. Luo, K.T. Chuang, A.R. Sanger // *Open Fuels and Energy Science Journal* - 2008. V. 1. – P. 2189-2195.
75. Wu J. Defect Chemistry and Proton Conductivity in Ba-based Perovskites // Thesis in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. - Caltech. - 2005.

76. Hariharan R. A novel perovskite-based proton conductor for solid oxide fuel cells / R. Hariharan, T.R.S. Prasanna, P. Gopalan // *Scripta Materialia* – 2012. – V. 66. – P. 658-661.
77. Oshima K. Oxidative coupling of methane using carbon dioxide in an electric field over La-ZrO₂ catalyst at low external temperature / K. Oshima, T. Tanaka, E. Yabe, Y. Kikuchi, Y. Sekine // *Fuel* – 2013. – V. 107. – P. 879-881.
78. Manthiram A. Characterization of oxygen-deficient perovskites as oxide-ion electrolytes / A. Manthiram, J.F. Kuo, J.B. Goodenough // *Solid State Ionics* – 1993. – V. 62. – P. 225-234.
79. Xu L. Two semi-empirical approaches for the prediction of oxide ionic conductivities in ABO(3) perovskites / L. Xu, L. Wencong, P. Chunrong, S. Qiang, G. Jin // *Comp. Mater. Sci.* – 2009. – V. 46. – P. 860-868.
80. Iwahara H. Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications / H. Iwahara // *Solid State Ionics* – 1992. – V. 52. – P. 99-104.
81. Ishihara T. Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO₃-based perovskite type oxide / T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita // *Solid State Ionics* -1995. – V. 79. – P. 147-151.
82. Draper N.R. Applied regression analysis, 3rd edition / N.R. Draper, H. Smith. - New York: John Wiley & Sons Inc. - 1998.
83. Schlick T. Molecular Modeling and Simulation / T. Schlick. - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. - 2002.
84. Frenkel D. Understanding Molecular Simulation (Second ed.) / D. Frenkel, B. Smit. - San Diego: Academic Press. - 2002.
85. Ercolessi F.. A molecular dynamics primer / F. Ercolessi. - Spring College in Computational Physics, ICTP, Trieste. - 1997.
86. Rapaport D.C. The art of molecular dynamics simulation / D.C. Rapaport - Cambridge: Cambridge University Press. - 2005.

87. Satoh A. Introduction to practice of molecular simulation / A. Satoh - Akita Prefectural University, Japan. - 2010.
88. Haile J. M. Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods / J. M. Haile. - Wiley. - 1997. - 552 p.
89. Griebel M. Numerical Simulation in Molecular Dynamics / M. Griebel, S. Knappek, G. Zumbusch. - Springer. - 2007. - 476 p.
90. Parviainen S. Electronic processes in molecular dynamics simulations of nanoscale metal tips under electric fields / S. Parviainen, F. Djurabekova, H. Timko, K. Nordlund // Computational Materials Science - 2011. - V. 50, № 7. - P. 2075-2079.
91. Edward J. Molecular Dynamics Simulations of Atomic and Cluster Bombarded Surfaces / J. Edward, Jr. Smiley - The Pennsylvania State University, School of chemistry. - 2006.
92. Nelson R. S. The Observation of Atomic Collisions in Crystalline Solids, Series "Defects in crystalline solids" (Eds. S. Amelinskx, R. Gevers, J. Nihoul) / R. S. Nelson. - North-Holland Publishing Company. - 2013.
93. Derlet P. M. Multiscale modeling of crowdion and vacancy defects in body-centered-cubic transition metals / P. M. Derlet, D. Nguyen-Manh, S. L. Dudarev // Phys. Rev. B - 2007. - V.76. - P. 054107.
94. Yamashita Y. Heat transport analysis of Femtosecond Laser Ablation with full Lagrangian modified Molecular Dynamics / Y. Yamashita, T. Yokomine, S. Ebara, A. Shimizu // International Journal of Thermophysics - 2006. - V. 27, № 2. - P.627-646.
95. Катин К.П. Динамические характеристики низкотемпературного распада фуллерена C₂₀ / К.П. Катин, А.И. Подливаев // Физика твердого тела - 2010. - Том 52, № 2. - С. 407 - 409.
96. Жигилей Л.В. Моделирование короткоимпульсной лазерной абляции методом молекулярной динамики: механизмы эжекции материала и

- формирования наночастиц / Л.В. Жигилей, Э. Левегль, Д.С. Иванов, Ж. Лин, А.Н. Волков. - Университет штата Вирджиния, Шарлотсвилль, Вирджиния, США.
97. Dammak H. Quantum Thermal Bath for Molecular Dynamics Simulation / H. Dammak, Y. Chalopin, M. Laroche, M. Hayoun, J.J. Greffet // *Phys. Rev. Lett.*- 2009.- V. 103. - P. 190601.
98. Wang J.-S. Quantum Thermal Transport from Classical Molecular Dynamics / J.-S. Wang // *Phys. Rev. Lett.*- 2007.- V. 99. - P. 160601.
99. Марченко И. Г. Молекулярная динамика с квантовой статистикой для исследования динамических свойств металлов / И. Г. Марченко // *Вестник ХНУ*. – 2010. – № 933 : Серия «Ядра, частицы, поля». Вып. 4 (48). – С. 41 – 48.
100. Alder B. J. Phase Transition for a Hard Sphere System / B. J. Alder, T. E. Wainwright // *J. Chem. Phys.* – 1957. – V. 27, № 5. – P. 1208.
101. Alder B. J. Decay of the Velocity Autocorrelation Function / B. J. Alder, T. E. Wainwright // *Phys. Rev. A* – 1970. – V. 1, № 1. – P. 18–21.
102. Butcher J.C. Numerical methods for ordinary differential equations / J.C. Butcher // *Journal of Computational and Applied Mathematics* – 2000. – V. 125. № 1–2. – P. 1–29.
103. Hairer E. Geometric numerical integration illustrated by the Stormer –Verlet method / E. Hairer, Ch. Lubich, G. Wanner // *Acta Numerica* – 2003. – V. 1. – P. 399–450.
104. Zhen S. Calculation of the Lenard-Jones n–m potential parameters for metals / S. Zhen, G. J. Davies // *Phys. Stat. sol. (a)* - 1983. – V.78. – P. 595- 605.
105. Вавилов В. С. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках / В. С. Вавилов, А. Е. Кив, О. Р. Ниязова. - М.: Наука. - 1981.

106. Harris J. Some notes on multiplicative congruential random number generators with Mersenne prime modulus $2^{61}-1$ / J. Harris // Journal of the South Carolina Academy of Science – 2003. – V. 1. – P. 28-32.
107. Viot P. Numerical Simulation in Statistical Physics Lecture in Master 2 “Physics of complex systems” and “Modeling, Statistics and Algorithms for out-of-equilibrium systems” / P. Viot // Laboratoire de Physique Theorique de la Matiere Condensee, Paris. - 2014.
108. Troelsen A. C# 2010 and the.NET 4 Platform, 5th Edition, vol. 1752 / A. Troelsen. - APRESS. – 2010. - 376 p.
109. Deitel P.J. C# 2010 for Programmers, vol. 1296, 4th ed. / P.J. Deitel. - Prentice Hall. - 2010.
110. A. Gutterman, Intermediate Scripting, 2013, <http://unity3d.com/learn/tutorials/modules/intermediate/scripting> (accessed January 2013).
111. Исаков Б.М. Перспективные материалы / Б.М. Исаков. - 2011.
112. Wolfram M.-T. Mathematical modeling and simulation of nanopore blocking by precipitation / M.-T. Wolfram, M. Burger, Z.S. Siwy // J. Phys. Condens. Matter. – 2010. – V. 22, № 45. – P. 454101.
113. Fleischer R.L. Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications / R.L. Fleischer, P. Price, R.M. Walker. - University of California Press, California/London. - 1975.
114. Fink D. Tin dioxide on semiconductor as material for new electronics / D. Fink, A. Kiv, V. Golovanov, J. Chen, A. Chandra, M. Ivanovskaya, L. Khirunenko, D. Fuks // J. Mater.Sci.: Mater. Electron. – 2008. – V.19. – P. 1222–1227.
115. Fink D. The nature of negative differential resistance in SnO₂-Si structure / D. Fink, A. Kiv // CM&NT – 2007. – V. 11, № 4. – P. 59–63.

116. Fink D. Symphony and cacophony in ion track etching / D. Fink, A. Kiv, S. A. Cruz, G. Muñoz H., J. Vacik // *Radiation Effects and Defects in Solids* – 2012. - V. 167. - P.527-540.
117. Apel P. Tracks of very heavy ions in polymers / P. Apel, A. Schulz, R. Spohr, C. Trautmann, V. Vutsadakis // *Nucl. Instr. and Meth. B* – 1988. - V.146. - P. 468-172.
118. Ferain E. Track-etch templates designed for micro- and nanofabrication / E. Ferain, R. Legras // *Nucl. Instr. and Meth. B* – 2003. – V. 208. – P. 115-122.
119. Tretyakova S.P. Preprint JINR / S.P. Tretyakova, G.N. Akapyev, V.S. Barashenkov, L.I. Samoiloa, V.A. Schegolev. - 12-9526, Dubna, Russia. – 1976.
120. Bryk M.T. Investigation of porous structure in the PET films irradiated with Ar ions / M.T. Bryk, A.F. Kobets, A. Kryshthal, I.V. Vorobyova, B.V. Zajtsev // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* – 2006. - V. 251. - P. 419-424.
121. Fink D. Swift heavy ion irradiation as a tool for creating novel nanoelectronic structures / D.Fink, L.T.Chadderton, A.Kiv, A.Saad, M.Tabacnics, M.de A.Rizutto, A.de O.D.Silva, W.R.Fahrner, K.Hoppe // *Rad. Eff. Def. Solids* – 2007. – V. 162. – P. 153-167.
122. Lev A.A. Rapid switching of ion current in narrow pores: implications for biological ion channels / A.A.Lev, Y.E. Korchev, T.K.Rostovtseva, C.L.Bashford, D.T. Edmonds, C.A. Pasternak // *Proc Biol Sci.* – 1993. – V. 252. – P. 187–192.
123. Pasternak C.A. Model pores for biological membranes: the properties of track-etched membranes / C.A.Pasternak, M.Alder, P.Y.Apel, C.L.Bashford, Y.E.Korchev, A.A.Lev, T.K.Rostovtseva N.I. Zhitariuk // *Nucl Instr Meth B* – 1995. – V.195. – P. 332-334.

124. Fourcaud-Trocme N. How spike generation mechanisms determine the neuronal response to fluctuating inputs / N. Fourcaud-Trocme, D. Hansel, C. van Vreeswijk, N. Brunel // J.Neurosci. – 2003. – V. 23, № 37. – P. 11628–11640.
125. Fink D. Collective interaction in ion track electronics / D. Fink, A. Kiv, D. Fuks, G. Munoz, S.A. Cruz, W.R. Fahrner, K. Hoppe // CM&NT – 2011. – V. 15. – P. 7–18.