

М. Л. Карпець^{1,2,*}, Т. В. Тропін², Л. А. Булавін^{1,3}, Ю. В. П. Шмельцер⁴¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна² Об'єднаний інститут ядерних досліджень, Дубна, Росія³ Інститут проблем безпеки АЕС НАН України, Київ, Україна⁴ Інститут фізики Університету Росток, Росток, Німеччина

*Відповідальний автор: karpetsmax@gmail.com

**НЕЙТРОННА РЕФЛЕКТOMETРІЯ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ СТРУКТУРИ ТОНКИХ ПЛІВОК
ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ. МОДЕЛЮВАННЯ**

Змодельовано експеримент із нейтронної рефлектометрії при дослідженні структурної організації фулеренів у полімерній матриці в тонких плівках. Розглянуто декілька фізично обґрунтованих моделей структурної організації фулеренів у нанокompозитах – рівномірний розподіл, їхня концентрація в шарі на поверхнях полімеру та підкладки. Проведений аналіз результатів указує на можливість застосування нейтронної рефлектометрії при дослідженні структури тонких плівок із масовою концентрацією фулеренів, що перевищує 1 %.

Ключові слова: нейтронна рефлектометрія, структура полімерних нанокompозитів, тонкі плівки, фулерени.

1. Вступ

Нейтронна рефлектометрія на сьогодні є одним із найбільш перспективних методів дослідження структури та фізичних властивостей тонких шарів речовини [1]. При цьому слід зауважити, що нейтронна діагностика має ряд відмінностей від рентгенівської і оптичної, які дають їй значні переваги при дослідженні наноматеріалів. Для нейтронів основним типом взаємодії з речовиною є ядерна взаємодія, при цьому амплітуда такої взаємодії залежить не лише від порядкового номера елемента в таблиці Менделєєва, а й від його ізотопного складу.

У роботі концепцію полімерних матричних нанокompозитів було застосовано до тонких плівок – шарів матеріалу з товщиною від нанометра до мікрон. На сьогодні тонкі полімерні плівки мають чимало технологічних застосувань у різних галузях промисловості та біомедицини [2]. При цьому такі плівки мають бути рівномірної товщини й залишатися стабільними на різних підкладках у заданих діапазонах температури, вологості, тиску [3].

Плівки можуть складатися з різних типів полімерів та інших компонентів, наприклад наночастинок. Через геометричні обмеження полімери в тонких плівках та нанокompозитних структурах можуть мати незвичайні фізичні властивості [4].

За модельну систему при дослідженні властивостей таких тонких плівок було обрано полістирол-фулеренові плівки, оскільки полістирол – добре вивчений полімер. Нещодавно було показано, що додавання фулеренів гальмує і навіть

зупиняє незмочування плівок під час термічного відпалу і таким чином їх стабілізує [5]. Для подальшого застосування полістирол-фулеренових плівок важливо знати механізм взаємодії між елементами такої системи, а для цього, насамперед, необхідно визначити розташування фулеренів у плівці [6].

У роботі шляхом моделювання було проаналізовано можливості методу нейтронної рефлектометрії при вивченні структури тонких плівок полімерних нанокompозитів. Для цього було розглянуто основні можливі розподіли фулеренів різних концентрацій у полімерній матриці полістиролу та проаналізовано вплив параметрів плівки на криву залежності коефіцієнта відбиття нейтронів R від вектора їхнього розсіяння q [7]. Було визначено граничну концентрацію фулеренів, для якої даний метод залишається ефективним. Запропоновано оптимальний склад зразків для подальших нейтронних досліджень.

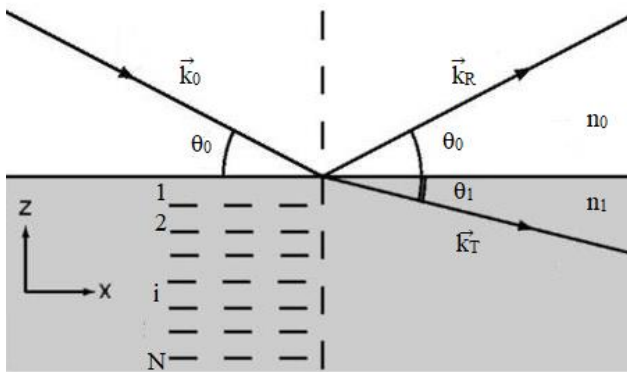
2. Моделювання

З метою моделювання процесу нейтронної рефлектометрії проводився аналіз профілю густини довжини розсіяння (ГДР) нейтронів у плівках та рефлектометричних кривих для кожного з варіанта розподілу наночастинок для різних концентрацій фулеренів. Потім до отриманих кривих вносилися похибка вимірювань (10 %) і з допомогою апроксимації відновлювалися початкові дані. Аби оцінити її якість, використовувався нормований критерій χ^2 з очікуваним значенням $\chi^2 = 1$ [8]:

$$\chi^2 = \frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N \left(\frac{I_i - Y_i\{P\}}{\Delta I_i} \right)^2, \quad (1)$$

де I_i – інтенсивність у точці i , визначена з експерименту; N – кількість точок; p – кількість вільних параметрів; $\{P\}$ – набір параметрів; Y_i – порахована інтенсивність у точці i ; ΔI_i – похибка вимірювань I_i . Значення χ^2 набагато більше за 1 є результатом великих відхилень від передбачуваного розподілу, що можуть бути спричинені поганими вимірюваннями, неправильним визначенням похибки або ж поганим підбором теоретичної функції. Значення $\chi^2 = 1$ указує, що міра співвідношення між спостереженнями та оцінками узгоджується з дисперсією помилок. Значення χ^2 , які є набагато меншими за 1, також є неприйнятними і свідчать про неправильність підбраної функції або про завищення похибок.

У ході роботи було проварійовано товщину та густину довжини розсіяння нейтронів для кожного шару плівок. Цей параметр містить інформацію про склад речовини.



Підкладка

Рис. 1. Нейтронна хвиля на границі поділу двох середовищ.

Розглянемо монохроматичний пучок нейтронів із хвильовим вектором \vec{k}_0 , який падає на плоску границю розділу середовищ так, як це показано на рис. 1. Нехай кут ковзання дорівнює θ_0 (кут падіння $90^\circ - \theta_0$), швидкість падаючих нейтронів v_0 [9]. Дзеркальне відображення визначається як відображення, в якому кут відбиття дорівнює куту падіння. У вакуумі повна енергія нейтронів збігається з їхньою кінетичною енергією. У середині речовини за рахунок взаємодії додається член потенційної енергії, який, припускаючи середовище безперервним континуумом, можна записати у вигляді

$$V = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \rho, \quad (2)$$

де m – маса нейтрона; ρ – густина довжини розсіяння нейтронів

$$\rho = \sum_j N_j b_j, \quad (3)$$

де N_j – кількість ядер j в одиниці об'єму; b_j – когерентна довжина розсіяння ядра j (для середовища з одного типу ядер сума замінюється на Nb).

Позначивши швидкість нейтронів у речовині v , із закону збереження енергії одержуємо

$$\frac{mv_0^2}{2} = \frac{mv^2}{2} + V. \quad (4)$$

За аналогією із хвильової оптикою можемо визначити тепер коефіцієнт заломлення нейтронної хвилі як відношення швидкостей нейтронів у двох середовищах

$$n = \frac{v}{v_0}, \quad (5)$$

звідки отримуємо

$$n^2 = 1 - \frac{V}{mv_0^2/2} = 1 - \frac{\rho\lambda^2}{\pi}. \quad (6)$$

Якщо обмежитися пружними процесами, то по величині хвильовий вектор відбитих нейтронів \vec{k}_R рівний хвильовому вектору падаючих нейтронів \vec{k}_0 . При цьому величина вектора розсіяння при відбитті від межі поділу середовищ буде

$$Q = |\vec{k}_R - \vec{k}_0| = 2k_0 \sin \theta = 2k_{z_0}. \quad (7)$$

Розрахунок коефіцієнта відбиття проводився за допомогою рекурсивного методу Паррата [10]. Для цього профіль розбивався на ряд шарів. Шар i має товщину Δz_i , а z – компонента хвильового числа $k_{zi} = \sqrt{k_{z0}^2 - 4\pi\rho_i}$, де k_{z0}^2 – хвильове число падаючої хвилі.

Для коефіцієнта відбиття нейтронних хвиль від краю цього шару маємо

$$r_i = \frac{R_{i+1} + r_{i+1} \exp(2ik_{zi+1}\Delta z_{i+1})}{1 + R_{i+1}r_{i+1} \exp(2ik_{zi+1}\Delta z_{i+1})}, \quad (8)$$

де $R_{i+1} = \frac{(k_i - k_{i+1})}{(k_i + k_{i+1})}$ і $r_N = R_S = \frac{(k_N - k_s)}{(k_N + k_s)}$ (k_s і R_s

відповідають підкладці, а k_N та R_N – найближчому до підкладки шару).

Ітерація починається з підкладки, а кожен вищий рівень розраховується рекурсивно, доки не отримається кінцевий результат для коефіцієнта відбиття в повітря r_0 . Коефіцієнт відбиття нейтронної хвилі R , що вимірюється в експерименті, є квадратом цього коефіцієнта [11].

Метод Паррата виведено для ідеально рівних поверхонь. Разом з тим його можна використовувати і як деяке наближення при дослідженні нерівних поверхонь, якщо при цьому нерівності замінити на деякий шар з усередненою товщиною та усередненою густиною довжини розсіяння нейтронів [12].

Було проаналізовано нейтронну рефлектометрію на тонких плівках полістиролу з включенням фулеренів C_{60} та C_{70} . Для нейтронів вони є майже ідентичними, оскільки ці молекули мають близькі значення густини довжини розсіяння нейтронів ($5,73 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ і $5,67 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ для C_{60} та C_{70} відповідно). Також з огляду на їхні схожі фізичні та хімічні властивості [13] надалі слово «фулере-ни» стосуватиметься обох молекул.

Комп'ютерне моделювання виконувалося в ПЗ Motofit (пакет IgorPRO) [14]. Таке моделювання базується на генетичній оптимізації, яка дозволяє використовувати початкові припущення про параметри системи, що можуть бути далекими від реальних.

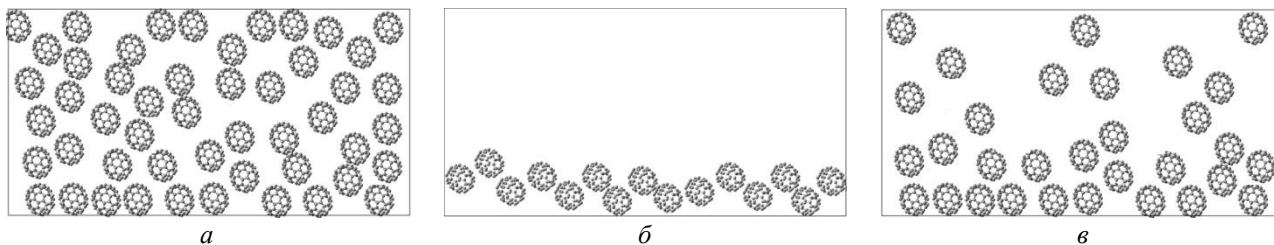


Рис. 2. Моделі розподілу фулеренів у полістирольній плівці: а – «Однорідність»; б – «Підкладка»; в – «Тришаровість знизу».

Для вказаних моделей було розраховано густину довжини розсіяння нейтронів та товщину для кожного шару. Результати моделювання наведено в таблиці.

Товщина шару δ , збагаченого фулеренами до об'ємної концентрації ϕ_L , визначалась із рівняння масового балансу [5]. Для плівки загальною товщиною Δ та об'ємною часткою фулеренів ϕ

$$\delta = \frac{\phi \Delta}{\phi_L} \quad (9)$$

Значення ϕ_L обиралися 0,29 з огляду на обмежену розчинність фулеренів у толуолі в процесі виготовлення полістирольної плівки [15].

Результати моделювання рефлектометричних кривих для масової концентрації фулеренів 5 % та

Процес оптимізації виконувався циклами, доки в межах заданих діапазонів параметрів моделювання досягалось найближче до 1 значення χ^2 .

Параметри моделювання

Товщина плівки, нм	100
Масова концентрація фулеренів, %	0,01 - 10
ГДР полістиролу (10^{-6} \AA^{-2})	1,42
ГДР фулеренів (10^{-6} \AA^{-2})	5,67 - 5,73
ГДР підкладки (кремній) (10^{-6} \AA^{-2})	2,07
Шорсткість шарів і підкладки (\AA)	0 - 20
Фон, відн. од.	0 - 10^{-5}
Хвильовий вектор q , \AA^{-1}	0 - 0,2
Роздільна здатність, %	5

3. Результати та обговорення

Було розглянуто такі моделі структурної організації фулеренів у полімерній плівці: їхній рівномірний розподіл у плівці («Однорідність»); їхній тонкий шар на підкладці («Підкладка»); тонкий шар, збагачений фулеренами, на границі поділу повітря і полімеру («Повітря»); градієнтний розподіл фулеренів від поверхні кремнію та від границі розділу з повітрям був розглянутий у наближенні трьох шарів («Тришаровість знизу» та «Тришаровість зверху» відповідно) (рис. 2).

різних варіантів структурної організації наночастинок наведено на рис. 3. Аналіз показує, що для трьох випадків змодельовані рефлектометричні криві майже збігаються з кривою у випадку, коли маємо полістирол без домішок. Суттєво відрізняються від них рефлектометричні криві для випадків, коли утворюється шар з фулеренами на підкладці або на границі полімерної плівки з повітрям.

Аби оцінити можливості нейтронної рефлектометрії при вивченні структурної організації наночастинок у полімерній матриці, необхідно відновити початкові дані про систему без будь-якої попередньої інформації про систему та порівняти при цьому значення χ^2 . Якщо не вдавалося відновити початкові дані відразу, тоді звужували діапазон варіювання товщини та густини довжи-

ни розсіяння (відповідні значення χ^2 в таблиці наведено в дужках). Таким чином, параметр χ^2 в дужках відображає успішність визначення структури нанокompозита за умови наявності додатко-

вої інформації (наприклад, можна знати склад плівки та визначити певні її параметри з інших експериментів, таким чином спрогнозувати діапазон очікуваних значень).

Якість підгонки модельних рефлектометричних кривих для різних масових концентрацій фулеренів

Модель	Шар	Товщина (Å)	ГДР (10^{-6}Å^{-2})	χ_1^2	χ_2^2
10 %					
«Однорідність»	1	1000	1,68	0,97	0,92
«Підкладка»	1	786	1,42	0,96	0,95
	2	214	2,65		
«Повітря»	1	214	2,65	0,95	1,03
	2	786	1,42		
«Тришаровість знизу»	1	333	1,49	19	25
	2	333	1,61		
	3	333	1,94		
«Тришаровість зверху»	1	333	1,94	15	21
	2	333	1,61		
	3	333	1,49		
1 %					
«Однорідність»	1	1000	1,44	0,98	0,92
«Підкладка»	1	979	1,42	0,94	0,92
	2	21	2,65		
«Повітря»	1	21	2,65	0,94	1,01
	2	979	1,42		
0,3 %					
«Однорідність»	1	1000	1,428	0,94	0,94
«Підкладка»	1	991	1,42	0,94	0,83
	2	9	2,04		
«Повітря»	1	9	2,04	1,48	20
	2	991	1,42		
0,1 %					
«Однорідність»	1	1000	1,423	0,94	1,18
«Підкладка»	1	991	1,42	7,7	22
	2	9	1,73		
«Повітря»	1	9	1,73	9	24
	2	991	1,42		

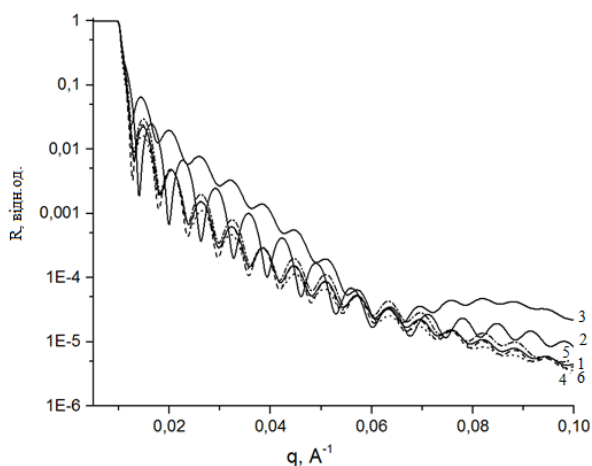


Рис. 3. Залежність коефіцієнта відбиття нейтронної хвилі від величини вектора розсіяння для плівки полістирола з масовою часткою фулеренів 5 % (1 – «Однорідність»; 2 – «Підкладка»; 3 – «Повітря»; 4 – «Тришаровість знизу»; 5 – «Тришаровість зверху»; 6 – шар полістиролу без фулеренів).

Модельювання проводилося як рівних плівок (χ_1^2), так і з урахуванням шорсткості та фону (χ_2^2). Як видно з таблиці, випадок із градієнтним розподілом є недоступним для методу нейтронної рефлектометрії в рамках нашого наближення навіть при концентрації 10 %, тому далі цей випадок не розглядався для менших концентрацій. Тим більше, у роботі [5] показано, що в такій системі має формуватися шар, збагачений фулеренами поблизу підкладки, а в роботі [16] – що він має бути на межі поділу полімерної плівки з повітрям із подальшим рівномірним розподілом фулеренів у плівці. Тому вказані розподіли фулеренів є найбільш імовірними.

Аналіз таблиці показує, що для концентрацій, які перевищують 1 %, можемо успішно відновити початкові дані про систему. Варто зазначити, що характер залежності $\chi^2 = \chi^2(c)$ буде загальним для різних варіантів структурної організації та для різного типу фулеренів. При цьому ключо-

вим параметром є $\Delta\rho$ - контраст між густиною довжини розсіяння нейтронів наночастинок і полімеру. Зрозуміло, що при більш сильному контрасті можна краще відрізнити шари, що насичені наночастинами. З цієї причини, наприклад, дейтерований полістирол не є вдалим зразком при вивченні плівок із фулеренами, оскільки його значення густини довжини розсіяння нейтронів ($5,99 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) є близьким до фулеренів.

Для концентрації 0,3 % шар фулеренів є настільки тонким (порядку діаметра фулеренів – 0,9 нм для C_{70} та 0,7 нм для C_{60}), що існує необхідність задавати певні значення початкових параметрів, у той час як для концентрації 0,1 % навіть цього недостатньо, оскільки концентрація фулеренів настільки незначна, що в рамках

методу нейтронної рефлектометрії неможливо відрізнити такий шар від усієї плівки. Лише у цьому випадку обробка спектрів у моделях «Повітря» та «Підкладка» дала кращий результат при апроксимації 1-шаровою моделлю. Тоді як для більших концентрацій спроби відновити спектр, отриманий у рамках одного із припущень про розподіл фулеренів, за допомогою формул для іншого припущення не вдалися.

Приклади апроксимації з $\chi_1^2 = 0,95$ та $\chi_1^2 = 1,48$ наведено на рис. 4, а та б відповідно.

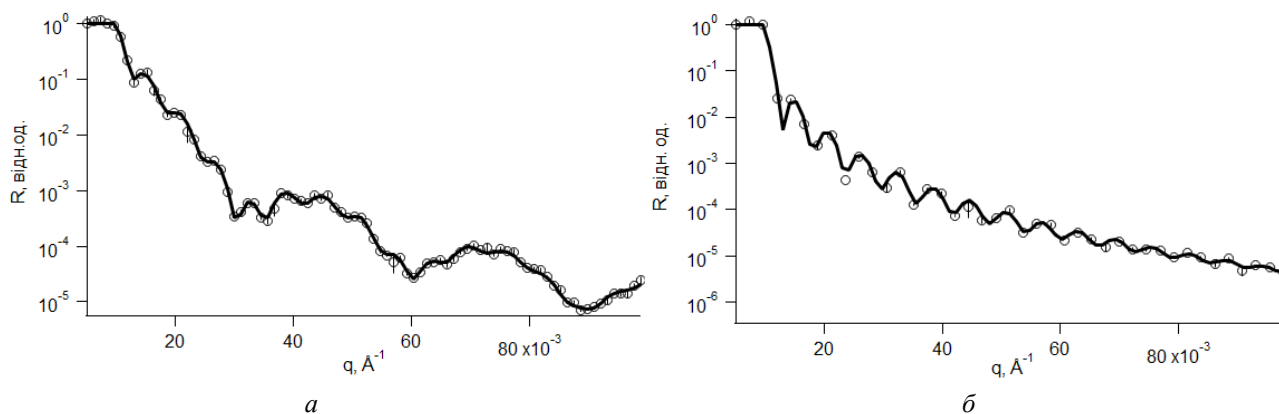


Рис. 4. Апроксимація «експериментальних» кривих для плівок із концентрацією фулеренів 10 % (а) та 0,3 % (б) для моделі «Повітря».

4. Висновки

Розглянуто різні моделі структурної організації фулеренів у полімерній матриці при їхній масовій концентрації 0,1 - 10 %. Проведено моделювання рефлектометричних кривих та профілю густини довжини розсіяння нейтронів для тонких плівок полімерних нанокомпозитів, оцінено якість їхньої апроксимації.

Було отримано, що метод нейтронної рефлектометрії дозволяє досліджувати структурну організацію фулеренів у тонких полімерних плівках без наявності попередньої інформації про систему при масових концентраціях фулеренів, які перевищують 1 %. Для менших концентрацій слід зважувати діапазон варіювання параметрів, тобто мати певну інформацію про положення, склад, нерівності шарів плівки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Л.А. Булавін та ін. *Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ* (Київ: Академперіодика, 2005) 640 с.
2. E.Slaver. *Polymer Thin Films* (Scitus Academics LLC, 2016) 304 p.
3. T. Kanaya et al. Annealing effects on thickness of polystyrene thin films as studied by neutron reflectivity. *Polymer* 44 (2003) 3769.
4. Ю-Винг Май, Ю. Жонг-Жен. *Полимерные нанокмозиты* (Москва: Техносфера, 2011) 688 с.
5. M.A. Holmes, M.E. Maskay, R.K. Giunta. Nanoparticles for dewetting suppression of thin polymer films used in chemical sensors. *Journal of Nanoparticle Research* 9 (2007) 753.
6. D.B. Hall, P. Underhill, J.M. Torkelson. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polymer Engineering and Science* 38 (1998) 2039.
7. A.J. Jackson. Introduction to small-angle neutron scattering and neutron reflectometry. *Lectures "NCNR/NSF Summer School"* (2008) p. 16.
8. P.R. Bevington. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences* (New York: McGraw-Hill, 1969) 336 p.
9. А.В. Белушкин. *Введение в методику рассеяния нейтронов: Курс лекций* (Москва: Изд-во МГУ, 2000) 167 с.

10. L.G. Parratt. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Phys. Rev.* **95** (1954) 359.
11. В.К. Игнатович. *Нейтронная оптика* (Москва : Физматлит, 2006) 336 с.
12. Л.А. Булавин. *Нейтронна діагностика рідкого стану речовини* (Чернобыль: Ін-т проблем безпеки АЕС, 2012) 532 с.
13. M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, T.V. Tropin. Models of Cluster Formation in Solutions of Fullerenes. *Rus. J. Phys. Chem. A* **84**(8) (2010) 1273.
14. A. Nelson. Co-refinement of multiple contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT. *Journal of Applied Crystallography* **39** (2006) 273.
15. R. Dattani, J.T. Cabral. Polymer fullerene solution phase behavior and film formation pathway. *Soft Matter* **11** (2015) 3125; *Electronic Supplementary Material (ESI) for Soft Matter*.
16. M.A. Yaklin, P.M. Duxbury, M.E. Mackay. Control of nanoparticle dispersion in thin polymer films. *Soft Matter* **4**(12) (2008) 2441.

М. Л. Карпец^{1,2,*}, Т. В. Тропин², Л. А. Булавин^{1,3}, Ю. В. П. Шмельцер⁴

¹ *Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина*

² *Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия*

³ *Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, Киев, Украина*

⁴ *Институт физики Университета Росток, Росток, Германия*

*Ответственный автор: karpetsmax@gmail.com

НЕЙТРОННАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ. МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделируется эксперимент по нейтронной рефлектометрии при исследовании структурной организации наночастиц фуллерена в тонкой пленке полимерного нанокompозита. Рассмотрены несколько физически обоснованных моделей структурной организации наночастиц - равномерное распределение, слой у поверхности и возле поверхности полимера. В результате расчетов показано, что определение структурной организации наночастиц в тонких пленках нанокompозита возможно при массовой концентрации фуллеренов, превышающей 1 %.

Ключевые слова: нейтронная рефлектометрия, тонкие пленки, полимерные нанокompозиты, полистирол, фуллерены.

M. L. Karpets^{1,2,*}, T. V. Tropin², L. A. Bulavin^{1,3}, J. W. P. Schmelzer⁴

¹ *Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine*

² *Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia*

³ *Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

⁴ *Institute of Physics, University of Rostock, Rostock, Germany*

*Corresponding author: karpetsmax@gmail.com

NEUTRON REFLECTOMETRY FOR STRUCTURAL STUDIES IN THIN FILMS OF POLYMER NANOCOMPOSITES. MODELING

Experiment on neutron reflectometry is modeled during the study of the structural organization of fullerene nanoparticles in a thin film of a polymer nanocomposite. Several physically based models of structural organization of the nanoparticles in polymer matrix are considered – in particular the uniform distribution, dense substrate layer, a layer on the surface of a polymer. The calculations show that it is possible to apply neutron reflectometry for clarifying the structural organization of nanoparticles in the nanocomposites with the mass concentration of fullerenes exceeding 1 %.

Keywords: neutron reflectometry, thin films, polymer nanocomposites, fullerenes.

REFERENCES

1. L.A. Bulavin et al. *Neutron Spectroscopy of Condensed Matter* (Kyiv: Akadempriodyka, 2005) 640 p. (Ukr)
2. E.Slaver. *Polymer Thin Films* (Scitus Academics LLC, 2016) 304 p.
3. T. Kanaya et al. Annealing effects on thickness of polystyrene thin films as studied by neutron reflectivity. *Polymer* **44** (2003) 3769.
4. Yiu-Wing Mai, Zhong-Zhen Yu. *Polymer Nanocomposites* (Moskva: Tekhnosfera, 2011) 688 p. (Rus)
5. M.A. Holmes, M.E. Mackay, R.K. Giunta. Nanoparticles for dewetting suppression of thin polymer films used in chemical sensors. *Journal of Nanoparticle Research* **9** (2007) 753.
6. D.B. Hall, P. Underhill, J.M. Torkelson. Spin coa-

- ting of thin and ultrathin polymer films. *Polymer Engineering and Science* 38 (1998) 2039.
7. A.J. Jackson. Introduction to small-angle neutron scattering and neutron reflectometry. *Lectures "NCNR/NSF Summer School"* (2008) p. 16.
 8. P.R. Bevington. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences* (New York: McGraw-Hill, 1969) 336 p.
 9. A.V. Belushkyn. *Introduction to the Technique of Neutron Scattering: Course of Lectures* (Moskva: Izdatelstvo MSU, 2000) 167 p. (Rus)
 10. L.G. Parratt. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Phys. Rev.* 95 (1954) 359.
 11. V.K. Yhnatovych. *Neutron Optics* (Moskva: Fizmatlit, 2006) 336 p. (Rus)
 12. L.A. Bulavin. *Neutron Diagnostics of a Liquid State of a Substance* (Chornobyl: Institute for Safety Problems of NPP, NASU, 2012) 532 p. (Ukr)
 13. M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, T.V. Tropin. Models of Cluster Formation in Solutions of Fullerenes. *Rus. J. Phys. Chem. A* 84(8) (2010) 1273. (Rus)
 14. A. Nelson. Co-refinement of multiple contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT. *Journal of Applied Crystallography* 39 (2006) 273.
 15. R. Dattani, J.T. Cabral. Polymer fullerene solution phase behavior and film formation pathway. *Soft Matter* 11 (2015) 3125; [Electronic Supplementary Material \(ESI\) for Soft Matter](#).
 16. M.A. Yaklin, P.M. Duxbury, M.E. Mackay. Control of nanoparticle dispersion in thin polymer films. *Soft Matter* 4(12) (2008) 2441.

Надійшла 31.08.2018
Received 31.08.2018