

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Латишев Віталій Михайлович



УДК 539.231:538.975

**МЕХАНІЗМИ РОСТУ 3D-СТРУКТУР С, Сu, Zn
В УМОВАХ БЛИЗЬКОРІВНОВАЖНОЇ СТАЦІОНАРНОЇ
КОНДЕНСАЦІЇ**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Сумському державному університеті
Міністерства освіти і науки України, м. Суми.

Науковий керівник: доктор технічних наук, доцент
Перекрестов Вячеслав Іванович,
Сумський державний університет,
головний науковий співробітник
кафедри наноелектроніки.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Харченко Дмитро Олегович,
Інститут прикладної фізики НАН України,
завідувач відділу моделювання радіаційних ефектів та
мікроструктурних перетворень у конструкційних
матеріалах;

доктор фізико-математичних наук, професор
Довбешко Галина Іванівна,
Інститут фізики НАН України,
провідний науковий співробітник
відділу фізики біологічних систем.

Захист відбудеться «05» червня 2015 р. о 12-й годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 у Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус БЦ, ауд. 307.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.

Автореферат розісланий «30» квітня 2015 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



І. В. Чешко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Прогрес в електроніці та суміжних сферах визначається досягненнями нанотехнологій. Зокрема, наноструктури, а також пористі структури вуглецю і металів розглядаються як основа для побудови різних сенсорів, електродів джерел струму, каталізаторів, та інших елементів сучасних пристроїв в яких необхідна розвинена поверхня. Тому наразі активно розробляються методи отримання пористих структур, серед яких найбільш розвиненими є методи травлення сплавів та методи з використанням різноманітних шаблонів. Основним недоліком названих методів є складність їх реалізації з причини багатоступінчатості процесу. Так у випадку використання шаблону, спочатку необхідно отримати відповідний шаблон, після чого заповнити пористі шаблону бажаним матеріалом і видалити шаблон, залишивши пористу структуру. Альтернативою таким методам виступають більш прості в реалізації одноступінчасті методи, наприклад, самозбирання пористих структур в умовах близькорівноважної конденсації, в яких пориста структура формується в єдиному технологічному циклі.

Серед усіх методів отримання наноструктур величезну частину становлять методи осадження з газової або рідкої фази. Незважаючи на широку різноманітність і всебічне дослідження методів осадження до цього часу немає чітких уявлень про те, які термодинамічні параметри є основою для синтезу наноструктур. Іншими словами, всі методи осадження досліджуються і розвиваються відокремлено без спроб їх узагальненого аналізу та виділення загальних закономірностей. Так для отримання наноструктур вуглецю зазвичай використовують різні високотемпературні методи такі як плазмо-дуговий синтез та лазерне випаровування. Незалежно від конкретного методу можливе отримання однакових структурних форм вуглецю. Це вказує на схожість термодинамічних умов, які необхідно створити для синтезу вуглецевих наноструктур.

Використання низькотемпературних методів осадження для отримання наноструктур та пористих матеріалів цинку різко контрастує з високотемпературними методами для вуглецю. Що пов'язано з суттєвою відмінністю у леткості цих речовин, і як наслідок легкістю досягнення умов термодинамічної рівноваги при їх конденсації.

Виходячи з вищесказаного існує необхідність всебічного дослідження самозбирання пористих структур в умовах близькорівноважної конденсації, вивчення механізмів росту і встановлення закономірностей між параметрами осадження та структурою конденсатів. Важливим завданням є також установлення базової термодинамічної умови для осадження наноструктур і пористих матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана на кафедрі наноелектроніки Сумського державного університету за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках держбюджетних НДР: № 0113U004331 «Формування мікро- та наносистем металів із вузьким розподілом розмірів та форми структурних елементів», № 0112U001385

«Формування мікро- та наносистем металів на основі взаємозалежних дисипативної та консервативної самоорганізації», № 0113U000137с «Фізичні принципи плазмової технології для комплексної обробки багатокомпонентних матеріалів і покриттів».

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягає у встановленні закономірностей формування наноструктур і пористих систем С, Cu і Zn в умовах близькорівноважної стаціонарної конденсації.

Для досягнення поставленої мети у роботі вирішувалися наступні задачі:

- отримати наноструктури С, Cu і Zn за допомогою стаціонарної близькорівноважної конденсації;
- вивчити механізми та особливості формування наноструктур і пористих систем С, Cu і Zn в умовах близькорівноважної конденсації;
- побудувати математичну модель, на основі якої проаналізувати закономірності самоорганізації наносистем міді;
- на прикладі осадження наноструктур цинку провести порівняльний аналіз структуроутворення конденсатів при використанні накопичувальної системи плазма-конденсат і класичного методу магнетронного розпилення.
- вивчити закономірності окиснення наносистем цинку і дослідити можливість використання отриманих структур оксиду цинку як газових сенсорів.

Об'єкт дослідження – процес конденсації речовин різної леткості в наближених до термодинамічної рівноваги умовах.

Предмет дослідження – механізми та закономірності формування конденсатів С, Cu і Zn при їх осадженні в умовах наближених до термодинамічної рівноваги.

Методи дослідження. Комплексні дослідження структури і фазового складу конденсатів проводилися за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ) із застосуванням мікродифракції електронів, растрової електронної мікроскопії (РЕМ), рентгенівського мікроаналізу, рентгеноструктурного аналізу, раманівської спектроскопії.

Наукова новизна отриманих результатів

Серед нових результатів, отриманих у дисертації, можна виділити такі:

1. На підставі аналізу еволюції наносистем міді в процесі конденсації речовини поблизу термодинамічної рівноваги створено математичну модель самоорганізації системи однакових нанокристалів.

2. На прикладі конденсації Cu, C і Zn вперше показано, що незалежно від леткості речовини конденсація поблизу термодинамічної рівноваги приводить до утворення пористих наносистем з присутністю нановолокон.

3. Уперше при використанні накопичувальної системи плазма-конденсат, визначені зони змін таких технологічних параметрів, як тиск робочого газу та потужність розряду, в межах яких у стаціонарному режимі формуються приблизно однакові в структурно-морфологічному відношенні наносистеми цинку.

4. При конденсації вуглецю з використанням накопичувальної системи

плазма-конденсат уперше встановлено факт формування нановолокон і кластерів у вигляді округлих сфер.

Практичне значення отриманих результатів. Одержані в дисертаційній роботі результати можуть бути використані для спрямованого отримання вуглецевих сфер, пористих 3D-структур міді з різною морфологією, а також різних пористих структур цинку, які використовуються як каталізатори, електроди елементів живлення, чутливі елементи сенсорів.

У роботі показана можливість використання окиснених наносистем цинку як високочутливих резистивних газових сенсорів. Так, для паливної суміші пропан-бутан із концентрацією у повітрі 0,7 % опір зразка змінюється у 159 разів порівняно з чистим повітрям, тоді як нижня межа вибухонебезпечної концентрації перебуває на рівні 2 %.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійно проведеному пошуку та аналізі літературних джерел за темою дисертаційної роботи. Поставлення мети та завдань дослідження, вибір методик, обговорення та узагальнення отриманих результатів проводилися разом із науковим керівником В.І. Перекрестовим. Здобувач виконав всі розрахунки, що відносяться до математичної моделі самоорганізації наносистем міді, а також провів експерименти, пов'язані з отриманням пористих конденсатів міді та вуглецю. Здобувач самостійно розробив і створив вакуумну систему для окиснення та вивчення сенсорних властивостей отриманих структур. Провів усі експерименти, пов'язані з отриманням наносистем цинку, їх окиснення, і самостійно вивчив їх сенсорні властивості. Структурні дослідження за допомогою електронної мікроскопії були проведені безпосередньо за участю здобувача. Поряд з цим в дослідженні елементного складу конденсатів цинку і міді, а також у дослідженнях за допомогою високороздільної електронної мікроскопії брали участь А.С. Корнющенко і Ю.О. Космінська, під керівництвом зарубіжних фахівців наукової групи проф. Г. Гіссена.

Особисто автором підготовлено тексти статей [1], [5] і тез доповідей [6, 10], окремі розділи статей [2-4]. Основні наукові результати доповідались особисто автором на наукових семінарах і конференціях.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на таких конференціях: III Міжнародній конференції «Nanomaterials. Application and properties» (Алушта, 2013 р.); 22-й, 23-й Міжнародних конференціях «СВЧ-техніка та телекомунікаційні технології» (Севастополь, 2012, 2013 рр.); 5-й Міжнародній науково-технічній конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (Одеса, 2012).

Публікації. Основні результати дисертації викладені в 11 друкованих працях, з яких 5 статей у фахових журналах, що входять до Scopus, 5 статей у матеріалах конференцій та тези доповіді.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних. Повний обсяг дисертації становить 142 сторінки, з них 106 сторінок основного тексту, 50 рисунків і 2 таблиці, у тому числі 20 рисунків на 16 окремих сторінках, 15 сторінок списку використаних джерел із 148 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність обраної теми дисертаційної роботи, визначені основні напрями досліджень і перелічені завдання, які необхідно вирішити для досягнення поставленої мети, визначені об'єкт та предмет роботи, розкриті наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, наведена інформація про структуру роботи, апробацію отриманих результатів та особистий внесок здобувача.

У першому розділі «Особливості отримання наноструктур вуглецю, цинку і пористих структур металів» на основі аналізу літературних джерел було показано, що незалежно від конкретного методу, чи то плазмо-дуговий синтез, хімічне осадження або лазерне випаровування, можливе отримання однакових структурних форм вуглецю. Цей факт свідчить про подібні термодинамічні умови, які необхідно створити для синтезу вуглецевих наноструктур. Більше того, часто в одному експерименті відбувається одночасне утворення різних структурних форм вуглецю, наприклад, таких як нанотрубки, фулерени, вуглецеві цибулини. Виділивши загальну особливість, властиву всім описаним методам, можна наблизитися до розуміння того, що ж є найважливішою умовою для формування вуглецевих наноструктур. У цьому розділі припускається, що такою умовою є близькість системи до термодинамічної рівноваги.

Аналіз літературних джерел з отримання пористих структур металів засвідчив, що найбільш поширеними технологіями формування пористих структур металів є травлення сплавів та окислів і використання шаблонів. Однак ці методи є досить складними багатоступінчастими процесами. При цьому до теперішнього часу самозбирання пористих систем металів при конденсації поблизу термодинамічної рівноваги являє собою принципово новий технологічний підхід, що вимагає подальшого всебічного вивчення.

Далі розглянуто методи отримання структур цинку. Показано, що на сьогодні отримано значну кількість різноманітних структур цинку різними методами: нанонитки, кулясті мікро- і наночастинки, мікродиски, мікропіраміди, порожнисті мікропризми. При цьому найбільш часто використовується газотранспортний метод осадження (модифіковане термічне випаровування), що різко контрастує з високотемпературними методами отримання вуглецевих структур і свідчить про легкість досягнення рівноважних умов при осадженні високолеткого цинку. Також показано, що незалежно від методу отримання конденсатів цинку простежується той факт, що при зростанні значення пересичення парів цинку морфологія конденсатів змінюється від тонких нанониток до більш товстих, а потім і до огранованих мікрочастинок.

У другому розділі «Методика проведення експерименту» наводиться інформація про методику отримання та дослідження конденсатів. Для отримання конденсатів міді та частини конденсатів цинку використовувався звичайний магнетронний розпилювач з осадженням речовини на підкладку, що розігрівається від підкладкотримача. Конденсати вуглецю та інша частина

конденсатів цинку були отримані за допомогою накопичувальної системи плазма-конденсат (НСПК).

У першому підрозділі представлені вакуумні умови отримання конденсатів. У другому підрозділі наведено умови наближення системи до термодинамічної рівноваги. Фізичні процеси під час розпилення та осадження речовини при підвищених тисках робочого газу розглядаються у третьому підрозділі.

Четвертий підрозділ описує роботу НСПК, схематичне зображення якої подано на рис. 1. Базовим елементом пристрою є магнетронний розпилювач із зоною ерозії 4. Пористі структури були отримані при осадженні парів речовини із стану плазми на підкладку 8, розміщену всередині порожнини 7. При конденсації речовини на підкладку 8 спостерігаються накопичення речовини всередині порожнини 7 і відповідна самоорганізація стаціонарної конденсації за умов, наближених до термодинамічної рівноваги [1]. Оскільки при цьому розпилені атоми в порожнині 7 значною мірою іонізовані, в подальшому такий пристрій будемо називати накопичувальна система плазма-конденсат. Робота НСПК проводилася при відносно високих тисках аргону ($\sim 2 \div 15$ Па). В умовах підвищеного тиску аргону ($8 \div 15$ Па) довжина вільного пробігу розпиленіх атомів становить менше 8 мм, що істотно поступається відстані від мішені 5 до анода 1. Підвищені значення тиску робочого газу приводять до підвищення стаціонарності процесу конденсації за допомогою усереднення енергії розпиленіх атомів і атомів газу. Вплив на ростову поверхню плазми стимулює зниження значення пересичення за рахунок зниження енергії десорбції адатомів. У роботі також використовувався класичний метод отримання конденсатів із застосуванням магнетронного розпилення й конденсації на підкладці 2 (див. рис. 1).

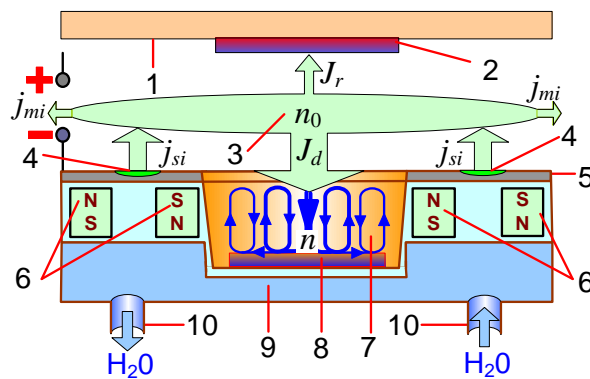


Рис. 1. Схематичне зображення НСПК: 1 – анод; 2 – підкладка, що розташована на аноді; 3 – зона повністю термалізованих розпиленіх атомів; 4 – зона розпилення мішені; 5 – мішень; 6 – магнітна система; 7 – порожнина для накопичення розпиленіх атомів; 8 – підкладка; 9 – корпус магнетронного розпилювача (катода); 10 – патрубки для води, що охолоджує розпилювач

У п'ятому підрозділі представлено установку, що була використана для окиснення наносистем цинку і вивчення їх сенсорних властивостей, та відповідну методику досліджень.

У шостому підрозділі наведено відомості про дослідження отриманих конденсатів. Структура, фазовий та елементний склад конденсатів досліджувалися за допомогою растрової електронної мікроскопії (приладів PEM-102Э і FEI NanoSEM 230 з енергодисперсійним рентгенівським аналізатором), просвічуваної електронної мікроскопії (прилад PEM-125К), рентгенівської дифрактометрії (приладів 2xD5000 X-ray diffractometer (Siemens) і ДРОН-4).

У третьому розділі «Особливості структуроутворення вуглецевих наноструктур в умовах стаціонарної близькорівноважної конденсації» досліджується еволюція структурно-морфологічних форм вуглецю в процесі його конденсації в умовах малих стаціонарних пересичень.

На підставі ПЕМ-досліджень середньої частини конденсатів, отриманих при тиску робочого газу 6 Па і потужності розряду 50 Вт, встановлено, що на початковому етапі конденсації спостерігається утворення неоднорідно розподілених по поверхні вуглецевих сферичних частинок розміром $50 \div 150$ нм (рис. 2). Особливий інтерес становить внутрішня структура частинок. Уважається, що основою кулястого графіту можуть бути вигнуті графенові площини. Як впливає з електроннографічних досліджень та зображення мікроструктури, в нашому випадку частинки аморфні та мають розвинену поверхню. Для уточнення природи отриманих конденсатів були проведені додаткові дослідження із застосуванням раманівської спектроскопії таблеток, приготованих із кулястих частинок. При цьому було встановлено, що основу кулястого вуглецю становить графіт, якому відповідають максимуми на раманівському спектрі в області 1350 і 1575 см^{-1} . А саме пік 1350 см^{-1} пов'язаний із наявністю структурних дефектів і неупорядкованостей у вуглецевих матеріалах, у той час як пік 1575 см^{-1} – з вібрацією sp^2 -зв'язаних атомів вуглецю в двовимірній гексагональній ґратці, свідчить про типову

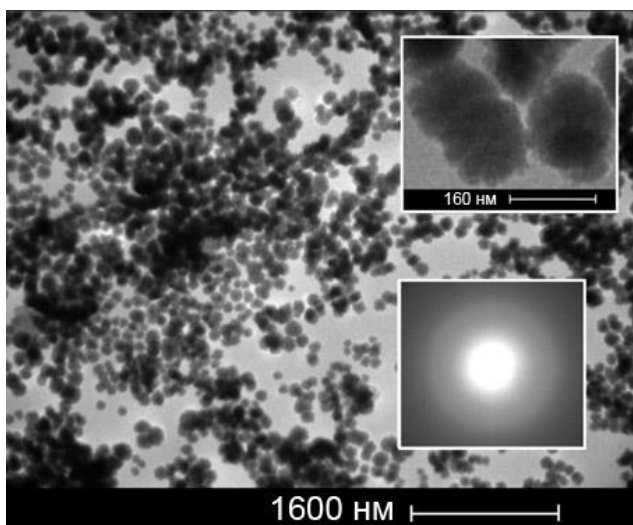


Рис. 2. Структура конденсатів вуглецю сформована за 6 хв нарощування при тиску аргону 6 Па та потужності розряду 50 Вт

структуру графіту. При подальшому нарощуванні конденсату на поверхні росту поступово формуються кулясті опуклості, що переходять у вуглецеві кулясті форми (рис. 3 а).

При підвищенні тиску робочого газу від 6 до 10 Па спостерігається формування вуглецевих волокон товщиною $0,1 \div 2$ мкм (рис. 3 б). Проведене підвищення тиску робочого газу при незмінній потужності розряду зменшує розкид енергій розпилених атомів і тим самим сприяє підвищенню стаціонарності технологічного процесу. Можливо, цей фактор став передумовою того, що на певному етапі формування конденсату

графітоподібні кулясті включення відіграють роль прекурсора для зародження і подальшого росту волокон.

На підставі аналізу даних електроннографічних досліджень, отриманих від різних ділянок волокна, можна говорити про те, що структура поверхневого шару вуглецю змінюється від аморфного до полікристала. Побудова перерізів обернених ґраток дозволила встановити приналежність кристалічного стану вуглецю ГЦП ґратці графіту з орієнтацією кристалографічного напрямку [200] паралельно електронному пучку ПЕМ. Параметри кристалічної ґратки ($a = 0,246$ нм і $b = 0,671$ нм) добре узгоджуються з відповідними даними графіту. При цьому сформовані на початковому вуглецевому волокні сферичні графітоподібні частинки можуть відігравати роль центрів зародження нових волокон. Такий механізм передбачає утворення взаємозв'язаної системи волокон. Цей фактор пояснює появу на деяких ділянках скупчень волокон (рис. 3 б).

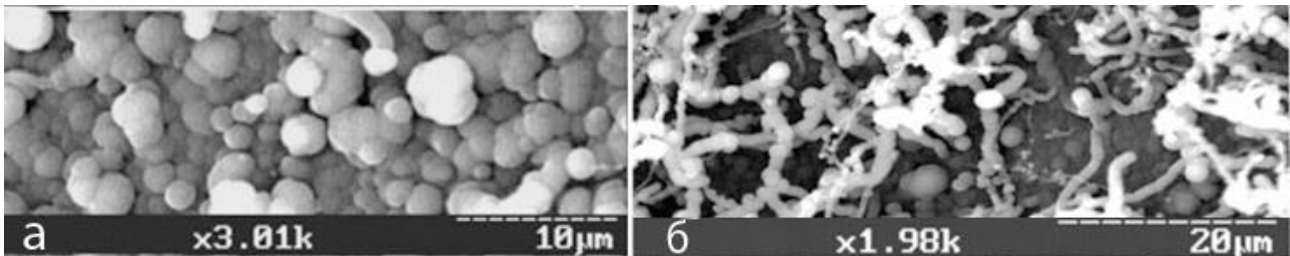


Рис. 3. Морфологія поверхні конденсатів вуглецю при потужності розряду 50 Вт і тиску аргону: а – 6 Па; б – 10 Па

Зі збільшенням часу формування конденсату локальні ділянки поряд розміщених волокон перекриваються, сприяючи тим самим утворенню губчастої структури. Аналіз структури конденсатів вуглецю, отриманих при досить тривалому осадженні, свідчить, що кількість новостворених тонких волокон істотно знижується, а раніше утворені волокна покриваються товстим графітоподібним шаром. Можливо, причини пригнічення повторного зародження нановолокон криються у зміні кінетики вбудовування атомів у ростову поверхню, яка виключає утворення кулястого графіту.

Четвертий розділ «Механізми росту і структура конденсатів міді» складається з двох підрозділів. У першому підрозділі обговорюються механізми самоорганізації наносистем Cu на основі дослідження їх структури і побудованої математичної моделі масоперенесення розпиленої речовини, яка спільно з елементами теорії дозрівання за Оствальдом пояснює процес самоорганізації наносистеми Cu.

Початковий етап росту має вирішальне значення для формування пористої системи міді на сколах KCl, що складається зі скупчення слабо зв'язаних частинок Cu. Крім того, початковий етап сам по собі важливий, оскільки приводить до формування системи наночастинок приблизно однакового розміру, розміщених на приблизно однаковій відстані. Тому актуальним є

завдання детального вивчення особливостей конденсації на початковому етапі росту пористої структури.

До умов, необхідних для самоорганізації наносистем міді на сколах (100) КСІ необхідно віднести:

- високочисте інертне середовище, що виключає утворення домішкових фаз при конденсації гранично слабких потоків;
- проходження процесу в безпосередній близькості до термодинамічної рівноваги або при малих значеннях відносного пересичення ξ ;
- підвищену щільність активних центрів на поверхні підкладки, необхідну для зародження нанокристалів та подальшого їх зростання; так відомо, що для ефективного проходження стадії оствальдівського дозрівання поверхнева концентрація нанокристалів n та їх середній радіус \bar{r} повинні бути зв'язані нерівністю:

$$\left[\pi(\bar{r} + \lambda_i)^2 \right]^1 < n,$$

де λ_i – довжина вільного пробігу атомів по поверхні підкладки.

До числа актуальних завдань, вирішення яких дозволяє наблизитися до розуміння процесу самоорганізації наносистем Cu, слід віднести визначення величини пересичення ξ конденсованих парів, яка залежить від часу конденсації речовини. Так відомо, що критичний радіус зародка r_c залежить від пересичення:

$$r_c = \frac{2\Omega_c \sigma}{\xi k_b T_c},$$

де Ω_c – об'єм, який займає один сконденсований атом; σ – питома поверхнева енергія.

Базуючись на модельних уявленнях про геометрію конденсату острівців міді, а також про масоперенесення розпиленої речовини в проміжку між мішенню і підкладкою одержано співвідношення для коефіцієнту конденсації:

$$m(t) = \frac{(1 - k_1)J_c(t) - k_1 J_d(1 + k_1) \pm \sqrt{D}}{2k_1 J_d(1 - k_1)(1 - F(t))},$$

де $D = (k_1(1 + k_1)J_d - (1 - k_1)J_c(t))^2 + 4k_1^2(1 - k_1)J_d J_c(t)$; J_d – потік речовини спрямований на підкладку; J_c – потік речовини, що конденсується; k_1 – коефіцієнт розсіювання потоку розпиленої речовини; $F(t)$ – частина поверхні для якої коефіцієнт конденсації дорівнює нулю (визначалася з експериментальних даних).

Величина пересичення залежить від коефіцієнту конденсації наступним чином:

$$\xi(t) = \frac{m(t)}{1 - m(t)}.$$

На підставі створеної нами математичної моделі був зроблений висновок про те, що у міру збільшення сумарної площі розділу нанокристал-вакуум і за одночасної відсутності зародкоутворення на (100) КСІ, відбувається зниження потоку речовини, яка потрапляє на поверхню росту. При цьому таке зниження потоку приводить до зменшення пересичення і, як наслідок – до усереднення розмірів нанокристалів при дозріванні за Оствальдом.

Процес зародкоутворення на активних центрах, що переважно розміщуються в місцях зрошування нанокристалів, а також відсутність коалесценції сприяють формуванню при тривалій конденсації високопористих структур міді.

У другому підрозділі вивчаються механізми структуроутворення пористих конденсатів Си. Як було показано в першому розділі, найбільш поширені технології формування пористих структур являють собою досить складні багатоступінчасті процеси. Тому дуже привабливою є заміна таких технологічних підходів самозбиранням пористих систем при конденсації речовини за умов малих відхилень від термодинамічної рівноваги. При цьому надважливо знати вплив технологічних параметрів на характерні особливості пороутворення.

Для визначення впливу потужності розряду на морфологію отримуваних конденсатів міді у всіх експериментах цієї серії температура підкладок T_c і тиск робочого газу P_{Ar} не змінювалися, і відповідно набували значень 843 К та 6 Па. Зазначимо, що використання підкладок із ситалу визначило етап зародження конденсатів в умовах Фольмера-Вебера, це й було передумовою для формування базового шару безпосередньо на поверхні підкладки у вигляді системи об'ємних кристалів (рис. 4 а).

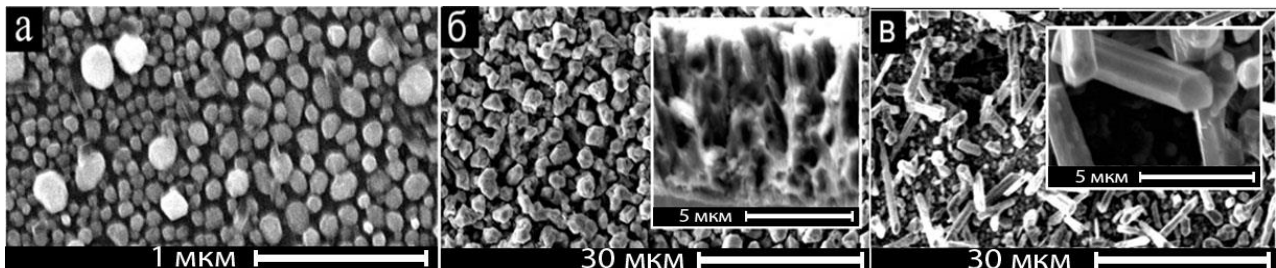


Рис. 4. Структура конденсатів міді, сформованих при $P_w = 6,2$ Вт упродовж: а – п'яти хвилин; б – трьох годин; в – п'яти годин. На вставках: б – переріз конденсату; в – збільшене зображення поверхні конденсату

Механізми структуроутворення при подальшій досить тривалій конденсації ($P_w = 6,2$ Вт) можна поділити на два етапи. На першому з них неповне зрошення структурних фрагментів приводить до формування розвиненої системи пор із характерними розмірами їх перерізів декілька мікрометрів як на

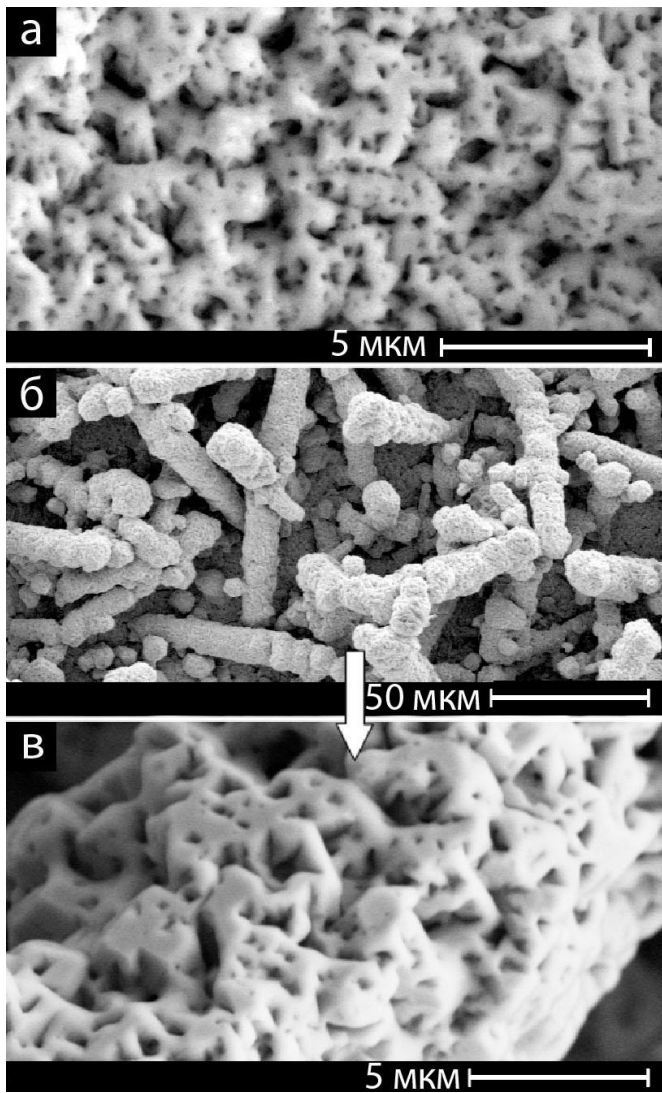


Рис. 5. Зображення пористих структур міді, які сформовані при $P_w = 25$ Вт, упродовж: а – чотирьох годин; б, в – шести годин

увагу ламані краї пор, це свідчить про те, що вони складаються з кристалографічних площин, сформованих на основі пошарового нарощування кристалів.

Еволюція процесу самозбирання при поступовому збільшенні P_w є наслідком закономірного збільшення різниці хімічних потенціалів $\Delta\mu$. Оскільки висота потенціального бар'єра, який долається при зародженні нових кластерів, пропорційна $1/(\Delta\mu)^2$, кількість активних центрів зародження нових огранованих кристалів зростає. Неповне зрощення зростаючої при підвищенні P_w кількості огранованих кристалів і приводить до формування більш розвиненої системи пор меншого розміру.

Узагальнюючи результати першої серії експериментів, можна говорити про те, що навіть при незмінних значеннях P_w і P_{Ar} механізми формування конденсату на певному етапі зазнають істотних змін. Існують дві можливі взаємозв'язані причини двоетапного росту конденсатів:

поверхні конденсату, так і в його внутрішній частині (рис. 4 б). На другому етапі конденсації спостерігаються зародження та зростання волокон товщиною $\sim 1 \div 3$ мкм і довжиною до 100 мкм (рис. 4 в). Порівняльний аналіз структур базових шарів, отриманих при потужності розряду 8,5 і 14 Вт свідчить про те, що підвищення потужності розряду приводить до самозбирання шарів з більш розвиненою системою пор із розмірами їх перерізів менше 100 нм. Одночасно із цим на другому етапі формування конденсату при $P_w = 14$ Вт спостерігається самозбирання пористих систем у вигляді взаємозв'язаних волокон, які у свою чергу, містять мезопори.

Найбільш розвинена система пор була отримана при $P_w = 25$ Вт. Так, у цьому випадку базовий шар, сформований за 4 години, являє собою більш однорідну пористу структуру (рис. 5 а). При цьому сформовані на другому етапі більш товсті волокна мають пористість, що мало чим відрізняється від пористості базового шару (рис. 5 б, в). Також привертають до себе

- формування на завершенні першого етапу певних структурно-морфологічних характеристик поверхні росту;
- підвищення температури ростової поверхні до деякого критичного значення при впливі плазми на вже сформований пористий шар із малою теплопровідністю.

Формування пор в основному відбувається за рахунок неповного зрощення кристалів. Відзначимо, що класичний варіант коалесценції, при якому спостерігається повна перебудова поверхонь кристалів, що взаємодіють один з одним, як правило, в даному випадку не відбувається. Це пов'язано з відносно великими розмірами кристалів, що зростаються, а також з тим, що формування кристалів в умовах, наближених до термодинамічної рівноваги, передбачає реалізацію адатомами максимально міцних хімічних зв'язків. Отже, для перебудови поверхонь подібних кристалів у процесі коалесценції потрібно подолати значний потенціальний бар'єр, що ускладнює повне злиття кристалів.

Підвищення температури поверхні росту при незмінності всіх інших технологічних параметрів приводить до зниження $\Delta\mu$. Необхідно зазначити, що при зменшенні $\Delta\mu$ також знижується концентрація структурних фрагментів, які зростаються один з одним. Після того також зменшується і концентрація пор. Подібна закономірність добре простежується при зіставленні структур на різних етапах конденсації, отриманих при $T_c = 893$ і 923 К.

Крім того, підвищення T_c до 893 і 923 К приводить до утворення на завершальному етапі конденсації не видовжених, а округлих структурних фрагментів. Швидше за все, це пов'язано з подальшою мінімізацією вільної поверхневої енергії при більш близьких до рівноважних умов конденсації. При цьому відсутність ознак кристалічної огранки у високотемпературних конденсатах свідчить про те, що з підвищенням T_c відбувається перехід від пошарового росту атомно-гладких кристалічних граней до нормального росту атомно-шорсткої поверхні. Подібна трансформація ростової поверхні є наслідком перетворення на нуль лінійної вільної енергії моносходинок росту:

$$\alpha_i = n(\varepsilon_1/2) - nk_b T_c \ln(1 + 2\chi)$$

де $\chi = \exp(-\varepsilon_1/k_b T_c)$; ε_1 – енергія зв'язку сусідніх атомів у кристалі; n – лінійна густина атомів на торці моносходинок.

Як бачимо із співвідношення, при збільшенні T_c вільна енергія моносходинок росту прямує до нуля. За цих умов розмиття моносходинок росту кристалів є настільки значним, що, по суті, ростова поверхня перетворюється в атомно-шорстку систему. З цієї причини пошаровий ріст кристала порушується й ограновування кристалів зникає.

У третій завершальній серії експериментів досліджувалися закономірності самозбирання конденсатів Си при підведенні до ростової поверхні негативного зміщення (210 В). Порівняльний аналіз структурно-морфологічних характеристик конденсатів, отриманих за наявності негативного зміщення і без нього, свідчить про значний вплив останнього на процес самозбирання. Так, за наявності зміщення добре простежується тенденція до росту орієнтованих

строго перпендикулярно до поверхні підкладки і слабо зв'язаних один з одним кристалів. При цьому фрагменти поверхні росту за наявності зміщення набирають округлих форм, а між довгастими кристалами простежуються пори.

П'ятий розділ «Особливості формування наносистем цинку» складається з п'яти підрозділів. У першому підрозділі на підставі численних експериментальних результатів виділено три основні зони зміни технологічних параметрів P_{Ar} і P_W , у межах яких формуються однакові за характером пористі структури (рис. 6). Сам факт існування досить протяжних вище названих зон підтверджує процес самоорганізації приблизно однакових малих пересичень у

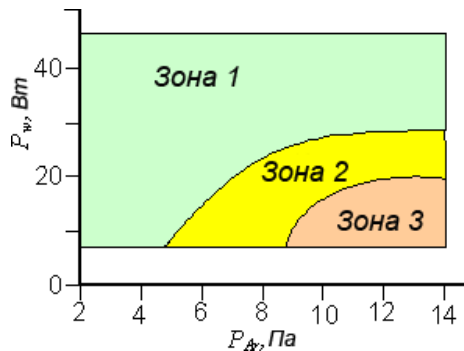


Рис. 6. Діаграма зміни технологічних параметрів P_{Ar} і P_W , у межах яких формуються однакові за характером пористі структури цинку

розподіли діаметрів нанониток. На підставі аналізу наведених наносистем був зроблений висновок про те, що в межах зони 1 зміна структурних характеристик відбувається в основному за рахунок розширення розподілів діаметрів нанониток. При цьому з підвищенням тиску робочого газу до 12 Па і потужності розряду до 29 Вт середні діаметри нанониток зменшуються приблизно від 190 до 60 нм. Одночасно зі зменшенням товщини нанониток також знижується і розкид їх діаметрів (див. гістограми на рис. 7). При цьому добре простежуються вузли, в яких з'єднуються нанонитки.

Для зони 2 характерне утворення пористих структур у вигляді з'єднаних один з одним відносно товстих видовжень. Ураховуючи відомі літературні дані, можна говорити про те, що при переході в зону 2 спостерігаються помітне зростання пересичення і відповідне збільшення товщини структурних фрагментів. Ця тенденція набуває свого подальшого розвитку у вигляді формування системи огранованих кристалів у зоні 3. Зазначене збільшення пересичення можна пояснити тим, що при підвищенні P_{Ar} і зниженні P_W зменшується розігрів поверхні росту та одночасно з цим формується підвищений потік речовини, що осаджується. Разом із цим при підвищенні P_W понад 27 Вт розігрів поверхні росту набуває значення, яке дозволяє формувати наносистеми цинку при підвищених P_{Ar} або при відповідних підвищених осаджуваних потоках.

НСПК навіть при значних змінах зазначених технологічних параметрів. Розглянемо більш докладно структурні особливості конденсатів в кожній із зон.

Зоні 1 відповідає структура Zn, що нагадує нейронну мережу, тобто у позначеній області технологічних параметрів формуються системи зв'язаних у вузли нанониток. Як впливає з рис. 6, зона 1 містить значну частину параметрів P_{Ar} і P_W , причому з підвищенням потужності розряду приблизно до 27 Вт спостерігається розширення цієї зони в область більш високих тисків.

На рисунку 7 подані найбільш типові структури конденсатів цинку, отримані в граничних точках зони 1, а також відповідні

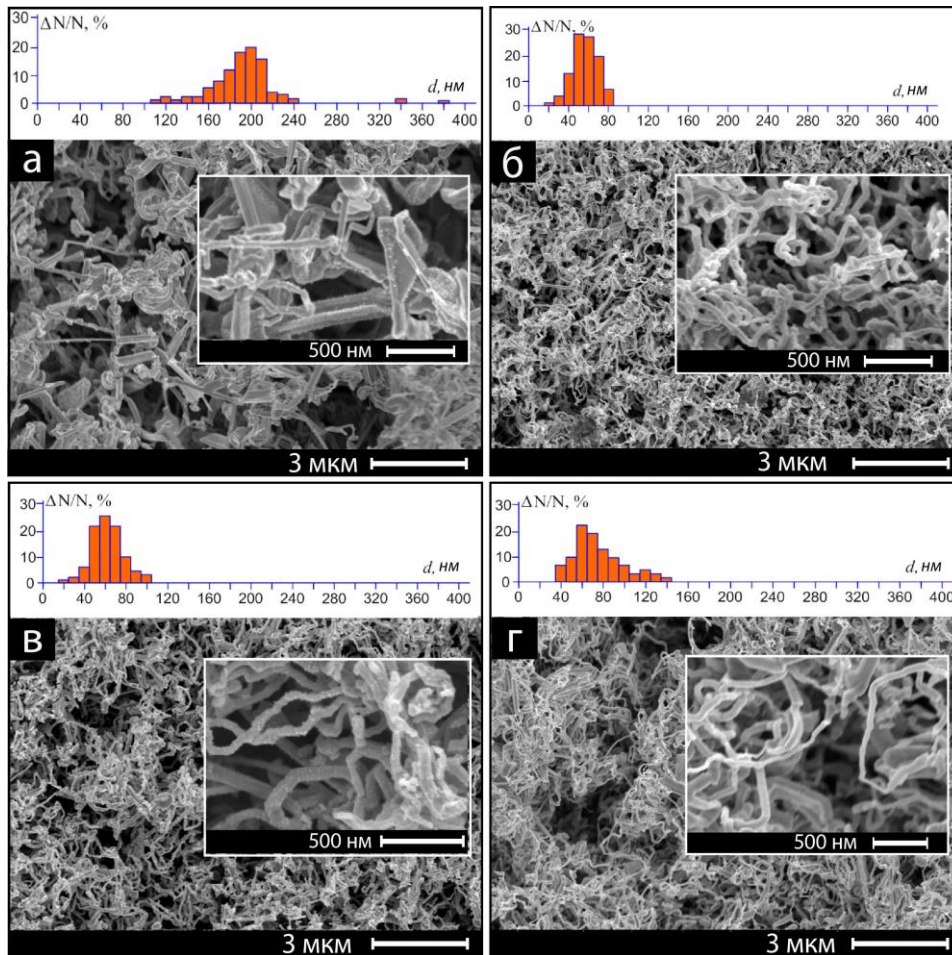


Рис. 7. Типові зображення структур конденсатів цинку, отриманих при використанні різних технологічних параметрів P_{Ar} і P_W першої зони (а – $P_{Ar} = 2$ Па, $P_W = 7$ Вт; б – $P_{Ar} = 12$ Па, $P_W = 29$ Вт; в – $P_{Ar} = 12$ Па, $P_W = 35$ Вт; г – $P_{Ar} = 2$ Па, $P_W = 35$ Вт), а також відповідні гістограми, що визначають розподіл діаметрів нанониток у відсотковому відношенні

У межах зони 1 простежується тенденція до усереднення діаметрів нанониток при збільшенні P_{Ar} (рис. 7 в, г). Можливо, це, у свою чергу, пов'язано з більш ефективним усередненням енергії розпиленних атомів у процесі їх термалізації при підвищених P_{Ar} . При цьому найбільш оптимальні технологічні параметри, яким відповідає формування найтонших нанониток із малим розкидом їх товщини, знаходяться в околі значень $P_{Ar} = 12$ Па, $P_W = 29$ Вт.

Як впливає з рис. 8, структура конденсатів цинку на початковому етапі їх формування в зоні 2 істотно відрізняється від відповідних структур, сформованих у зоні 1. Так, при переході із зони 2 у зону 1 відбувається закономірне зменшення концентрації зародків, на яких формуються перші нанонитки (рис. 8). Цей факт свідчить про однорідність конденсатів по товщині. Водночас у зоні 2 формуються вже на етапі зародження відносно великі кристали, а зародження нанониток являє собою малоімовірний процес.

Рентгеноструктурний аналіз конденсатів, а також енергодисперсійні дослідження елементного складу свідчать про відповідність їх фазового та елементного складу цинку.

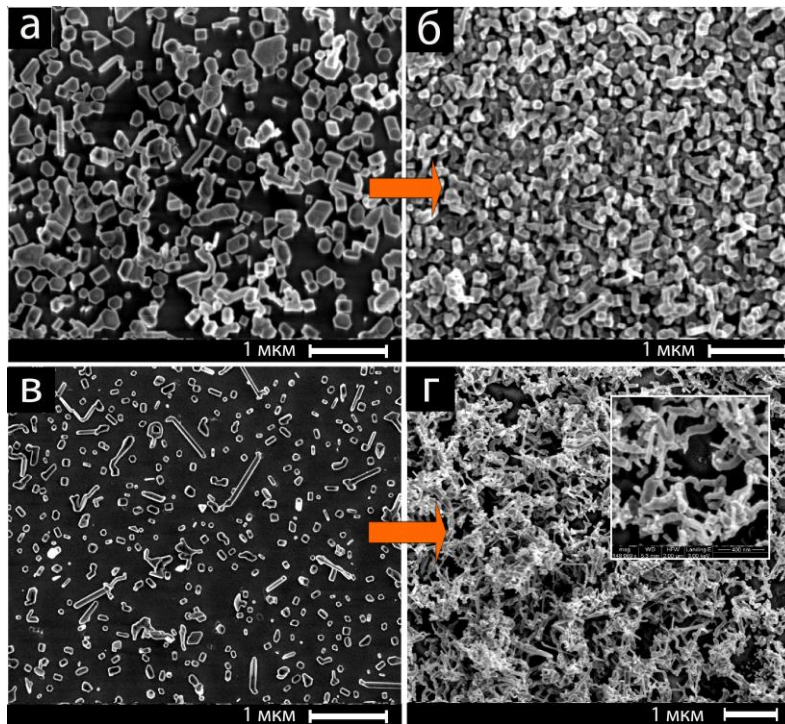


Рис. 8. Структура конденсатів цинку на поверхні кремнію, сформованих на етапах зародження і початкового росту: а, б – в зоні 2; в, г – в зоні 1

Оскільки цинк має високі значення рівноважного тиску парів навіть при відносно малих температурах, існує можливість отримання його наноструктур класичним методом магнетронного розпилення, тобто при осадженні прямих потоків розпиленої речовини на підкладку, що нагрівається. Цьому питанню присвячений другий підрозділ. Особливу увагу було приділено отриманню ниткоподібних структур із найбільш високими можливостями для практичного використання: з мінімальним товщинним розкидом і середнім діаметром. Такі структури формувалися при $P_{Ar} = 12$ Па, $P_W = 30$ Вт і температурі підкладкотримача $T_c = 423$ К. При цьому температура підкладки є найбільш важливим параметром, який істотно впливає на відтворюваність результатів експериментів.

У третьому підрозділі порівнюються класичний метод магнетронного розпилення та НСПК на прикладі отримання конденсатів цинку. Для оцінювання швидкостей росту конденсату з прямих і зворотних потоків осадження проводилося упродовж 10 годин в умовах конденсації, за яких формувалася система цинкових нанониток на обох підкладках. Із дослідження перерізів отриманих конденсатів випливає, що швидкість осадження пористих систем при конденсації із зворотних потоків становить 13 мкм/год, що в 4 рази вище, ніж із прямих потоків (3,2 мкм/год). Для забезпечення такої відмінності в швидкості росту необхідно, щоб поточна концентрація атомів над поверхнею росту була істотно вищою при осадженні зворотних потоків. Виходячи з того що в обох випадках формуються приблизно однакові структурні форми конденсатів цинку, можна також говорити про однакові значення пересичень у цих випадках. Отже, підвищені значення концентрації атомів над поверхнею

росту при осадженні зворотних потоків повинні бути компенсовані підвищеними значеннями рівноважної концентрації n_e :

$$n_e \sim \exp(-E_d/kT),$$

де E_d – енергія десорбції адатомів; k – стала Больцмана; T – температура ростової поверхні. Збільшення значення n_e не може бути пояснено лише з позиції збільшення температури ростової поверхні T . Необхідно зазначити, що густина плазми всередині порожнистого катода ($\sim 10^{10}$ см⁻³) приблизно на порядок вища від густини плазми магнетронного розряду. Тому, швидше за все, істотне збільшення n_e є наслідком зниження значення енергії десорбції, що викликано взаємодією високоіонізованої плазми з поверхнею росту конденсату, яка перебуває під негативним потенціалом мішені.

У четвертому підрозділі встановлено оптимальні умови окиснення нанониток цинку для отримання нанониток оксиду цинку з мінімальними змінами морфології вихідних конденсатів. При окисненні в атмосфері O₂ прийнятні результати збереження морфології були отримані при тиску $5 \cdot 10^4$ Па і температурі 673 К. Водночас, використовуючи суміш 90 % CO₂ і 10 % O₂, а також температуру окислення 653 К, були отримані структури, морфологія яких залишалася досить близькою до вихідної, а фазовий склад відповідав гексагональному ZnO. Структури Zn були окиснені до ZnO для вивчення їх сенсорних властивостей щодо газової суміші пропан-бутан (далі пропан). У п'ятому підрозділі для порівняльного дослідження сенсорних властивостей були обрані два типи зразків. Перший тип отриманий в умовах розглянутої раніше зони 1 (зразки 31), другий тип – в умовах зони 2 (зразки 32). Усі зразки цинку були окиснені в атмосфері O₂ при тиску $5 \cdot 10^4$ Па і температурі 673 К.

Чутливість зразка щодо зміни газового середовища в даному випадку визначається відношенням величини струму, що проходить через зразок, який знаходиться в атмосфері повітря $I_{пов.}$, до величини струму зразка, що знаходиться в атмосфері повітря із заданою концентрацією пропану $I_{проп.}$. Установлено, що чутливість зразка 31 (рис. 9 а) вища від чутливості зразка 32 (рис. 9 б) як при температурі 623 К, так і при 723 К. Цей факт пояснюється тим, що питома площа поверхні зразка 31 більша, ніж у 32.

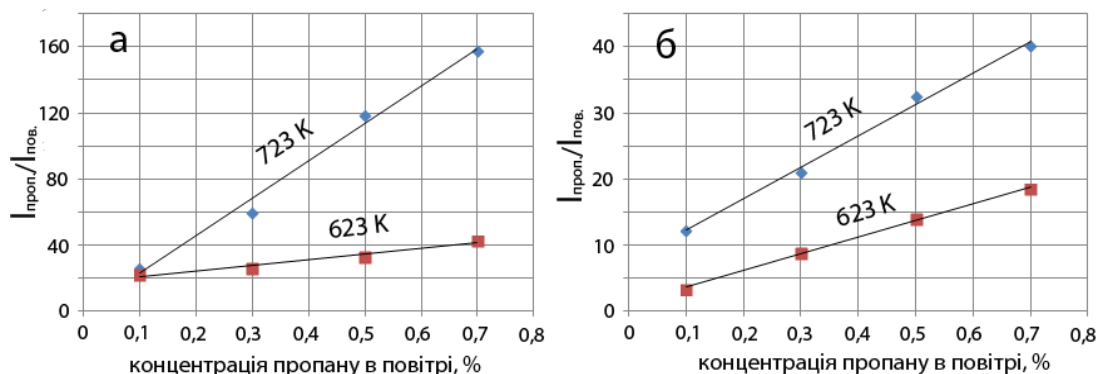


Рис. 9. Чутливість зразків оксиду цинку до концентрації пропану у повітрі при температурах 623 К і 723 К: а – зразок 31; б – зразок 32

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Установлено, що при конденсації вуглецю за умов, наближених до термодинамічної рівноваги, з використанням НСПК формуються базові шари у вигляді кулястих нано- і мікрочастинок (при $P_W = 50$ Вт і $P_{Ar} = 6$ Па). Підвищення тиску робочого газу від 6 до 10 Па сприяє реалізації більш стаціонарного технологічного процесу і зародженню на графітоподібних кулястих включеннях нановолокон. Зроблено припущення про те, що активними центрами зародження вуглецевих нановолокон є вигнуті площини графену кулястих структур, наявність яких установлено дослідженнями раманівських спектрів.

2. Створена математична модель масоперенесення розпиленої речовини в проміжку між мішенню і підкладкою, а також адатомів безпосередньо на підкладці адекватно описує експериментальні дані, а саме усереднення розмірів нанокристалів під час оствальдівського дозрівання. На основі розрахунків із використанням математичної моделі було встановлено, що дозрівання за Оствальдом супроводжується зниженням пересичення, а система пар-конденсат при цьому знаходиться поблизу термодинамічної рівноваги.

3. За допомогою формування конденсатів за умов низьких пересичень осаджуваних парів при використанні магнетронного розпилювача на постійному струмі досліджені фізичні процеси самозбирання пористих систем міді. При цьому показано, що використовуючи різні значення P_W (від 6,2 до 25 Вт), T_c (від 843 до 943 К) і U_s (0 або -210 В) можна відповідно реалізувати різні механізми структуроутворення пористих конденсатів Cu. Останні визначаються домінуючими внесками фізичних процесів, що базуються на польовій селективності при підведенні від'ємного зміщення до поверхні росту, неповному зрощенні кристалів, ефекті Гіббса-Томсона, вибіркової забудові кристалографічних площин з найбільш високою енергією десорбції адатомів, а також на переході від тангенціального до нормального росту кристалів.

4. Уперше при використанні НСПК виявлено існування трьох зон, у межах яких зміни таких технологічних параметрів, як P_W і P_{Ar} , не приводять до змін у кінетиці формування пористих структур цинку. Наявність зазначених зон є експериментальним доказом самоорганізації низьких пересичень осаджуваних парів у НСПК. У найбільш широкій зоні 1 при підвищених P_W і відносно низьких тисках P_{Ar} реалізуються найнижчі значення пересичення та відповідно формуються системи пов'язаних цинкових нанониток. У зоні 2 відбувається істотне зменшення співвідношення довжини структурних елементів цинку до їх товщини, що є наслідком підвищення пересичення при підвищенні P_{Ar} та зниженні P_W . Зона 3 відповідає максимальним значенням пересичення, що визначаються найбільш низькими значеннями P_W і максимальними P_{Ar} та відповідають за формування слабо зв'язаних один з одним огранованих кристалів цинку.

5. Порівняння структурних характеристик отриманих конденсатів цинку в разі використання самоорганізації малих пересичень і класичного методу магнетронного розпилення без самоорганізації показало, що у разі

використання НСПК відтворюваність отримуваних структур набагато вища, ніж при використанні класичного методу магнетронного розпилення. Це пов'язано з високою чутливістю кінетики конденсації цинку при використанні класичного методу магнетронного розпилення навіть до незначних змін таких технологічних параметрів, як P_w та тиск P_{Ar} . Крім того, встановлено, що при використанні НСПК відбувається зниження енергії десорбції до ефективного значення, і відповідно до цього порівняно з класичним методом підвищується швидкість нарощування конденсату приблизно в 4 рази.

6. Уперше показано, що при конденсації речовин з істотно різною леткістю, таких як С, Cu і Zn, за умов, наближених до термодинамічної рівноваги, відбувається формування пористих систем.

7. Установлено оптимальні умови окиснення нанониток цинку (90 % CO_2 + 10 % O_2 при 653 К) для отримання оксиду цинку з мінімальними змінами морфології вихідних цинкових конденсатів. Показано, що при температурі вимірювання 723 К і концентрації 0,7 % пропану-бутану в повітрі, опір зразка оксиду цинку з нанониток знижується в 159 разів порівняно з опором у чистому повітрі, що дозволяє прогнозувати практичне використання отриманих зразків як газових сенсорів.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Perekrestov V. I. Self-organization of quasi-equilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma devices / V. I. Perekrestov, A. I. Olemskoi, Yu. O. Kosminska, A. A. Mokrenko // *Physics Letters A*. – 2009. – V.373, № 37. – P. 3386–3391.

СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Perekrestov V. I. Production of carbon nanostructures under stationary quasi-equilibrium condensation during magnetron sputtering / V. I. Perekrestov, V. M. Latyshev, A. S. Korniyushchenko, T. A. Davidenko // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2013. – V. 56, № 6. – P. 736–740.

2. Perekrestov V. I. Self-organization of copper nanosystems under Volmer–Weber conditions during quasi-equilibrium condensation / V. I. Perekrestov, Y. O. Kosminska, A. S. Korniyushchenko, V. M. Latyshev // *Physica B: Condensed Matter*. – 2013. – V. 411. – P. 140–148.

3. Formation of porous zinc nanostructures during self-organization of critically small steady-state supersaturations / V. Perekrestov, A. Korniyushchenko, V. Latyshev [et al.] // *Physica status solidi B*. – 2015. – V. 252, № 2. – P. 397–403.

4. Perekrestov V. I. Self-assembly of porous Cu structures during steady-state condensation of weakly supersaturated vapors / V. I. Perekrestov, Y. O. Kosminska, A. S. Korniyushchenko, V. M. Latyshev // *Journal of Porous Materials*. – 2014. – V. 21, № 6. – P. 1159–1167.

5. **Латышев В. М.** Получение и некоторые особенности окисления наносистем Zn / В. М. Латышев, А. С. Корнющенко, В. И. Перекрестов // Ж. нано-електрон. фіз. – 2014. – Т. 6, №4. – Р. 04023-1–04023-5.

2. Наукові праці апробаційного характеру

6. **Латышев В. М.** Исследование роста углеродных наноструктур при стационарной квазиравновесной конденсации / [В. М. Латышев, Ю. А. Косминская, Т. А. Давиденко] // 22 Международная Крымская конференция [“СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии”], (Севастополь, Украина, 10-14 сентября, 2012) / Севастополь, 2012. – V.2. – С. 607–608.

7. Косминская Ю. А. Эффект самоорганизации медных наночастиц на подложках KCl(001) при квазиравновесной конденсации / [Ю. А. Косминская, А. С. Корнющенко, **В. М. Латышев**] // 22 Международная Крымская конференция [“СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии”], (Севастополь, Украина, 10-14 сентября, 2012) / Севастополь, 2012. – V.2. – С. 663–664.

8. Formation of Porous ZnO Nanosystems for Potential Use in Sensor Electronics / [V. I. Perekrestov, A. S. Kornyushchenko, **V. M. Latyshev**, S. Ostendorp, G. Wilde] // Proc. of 3rd Int. Conf. [“Nanomaterials: Applications and Properties”], (16–21 September 2013) / Sumy, 2013. – V. 2, №1. – P. 01NTF23(2).

9. Kornyushchenko A. S. Formation of copper 3D structures under stationary conditions of quasi-equilibrium condensation / [A. S. Kornyushchenko, **V. M. Latyshev**, Y. A. Kosminskaya, V. I. Perekrestov] // Microwave and Telecommunication Technology (CriMiCo), 2013 23rd International Crimean Conference / Sevastopol, 2013. – V.2. – P. 844–845.

10. Perekrestov V. I. Two-stage technology of ZnO nanosystems formation / [V. I. Perekrestov, **V. M. Latyshev**, A. S. Kornyushchenko] // Microwave and Telecommunication Technology (CriMiCo), 2013 23rd International Crimean Conference / Sevastopol, 2013. – V.2. – P. 810–811.

11. Космінська Ю. О. Формування систем металевих нанокластерів незбалансованим магнетронним розпиленням / [Ю. О. Космінська, А. С. Корнющенко, **В. М. Латишев**, В. І. Перекрестов] // 5-та Міжнародна науково-технічна конференція [“Сенсорна електроніка та мікросистемні технології”], (Одеса, Україна, 4-8 червня, 2012) / Одеса, 2012 – С. 143.

АНОТАЦІЯ

Латишев В.М. Механізми росту 3D-структур С, Cu, Zn в умовах близькорівноважної стаціонарної конденсації. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2014.

Дисертаційна робота присвячена вивченню закономірностей структуроутворення 3D-систем С, Cu і Zn за умов конденсації слабо

пересичених парів і при використанні як класичного методу магнетронного розпилення, так і накопичувальної системи плазма-конденсат (НСПК). При використанні НСПК установлені технологічні умови формування на основі вуглецю наносфер і мікросфер, на яких у подальшому зароджуються нановолокна.

Створено математичну модель, яка адекватно описує процес дозрівання за Оствальдом приблизно однакових за розміром кулястих острівців міді. На прикладі трьох серій експериментів з осадження пористих структур міді за допомогою магнетронного розпилення було показано, що основу формування пористих систем становлять малі значення пересичення осаджуваних парів, що тягнуть за собою різні швидкості нарощування конденсату в близько розміщених точках ростової поверхні.

Вивчені механізми структуроутворення 3D-систем цинку при використанні як класичного методу магнетронного розпилення, так і НСПК. Установлено, що окиснені пористі конденсати цинку можуть бути використані як газові сенсори.

Ключові слова: пористі шари металів, нанокластери, близькорівноважна конденсація, накопичувальна система плазма-конденсат, нанонитки, вуглецеві волокна, оксид цинку, газові сенсори.

АННОТАЦІЯ

Латышев В.М. Механизмы роста 3D-структур C, Cu, Zn в условиях околоравновесной стационарной конденсации. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумский государственный университет, Сумы, 2014.

Диссертационная работа посвящена изучению закономерностей структурообразования 3D-систем веществ существенно различной летучести (C, Cu и Zn) в условиях околоравновесной стационарной конденсации.

Осаждая конденсаты углерода в условиях, близких к термодинамическому равновесию, с помощью накопительной системы плазма-конденсат (НСПК), на начальном этапе селективного роста (в течение 6 мин) при давлении аргона 6 Па и мощности разряда 50 Вт были получены шарообразные слабосвязанные графитоподобные наноструктуры. При более продолжительной конденсации в течении нескольких часов происходит формирование графитоподобных шарообразных включений. Повышение давления рабочего газа от 6 до 10 Па при слабом изменении всех прочих технологических параметров способствует реализации более стационарного технологического процесса и зарождению на графитоподобных шарообразных включениях нановолокон. Сделано предположение о том, что в качестве активных центров зарождения углеродных нановолокон выступают изогнутые графеновые плоскости шаровидных структур. Установлено, что процесс зарождения и роста различных нановолокон разнесен во времени и определяется наличием шарообразных графитоподобных включений.

Создана математическая модель массопереноса распыленного вещества в промежутке между мишенью и подложкой, адекватно описывающая процесс созревания по Оствальду островков меди приблизительно одинакового размера.

На примере трех серий экспериментов по осаждению пористых структур меди при помощи магнетронного распыления было показано, что основу процесса образования пор составляют малые значения пересыщения осаждаемых паров, влекущие за собой различные скорости наращивания конденсата в близлежащих точках ростовой поверхности. Подобный селективный рост кристаллов возможен вследствие флуктуаций в распределении активных центров, при избирательной застройке кристаллографических плоскостей с максимальной энергией десорбции адатомов, а также при наличии отрицательного смещения и соответствующей фокусировке осаждаемых ионов на выступающие части ростовой поверхности. В последующем неполное сращивание кристаллов приводит к образованию пор и к появлению активных центров, необходимых для зарождения новых кристаллов.

На основании анализа экспериментальных данных по получению конденсатов цинка в НСПК было выявлено существование трех зон (на диаграмме параметров «давление рабочего газа – мощность разряда») в пределах которых формируются одинаковые по характеру пористые структуры. Широкий спектр значений технологических параметров зоны 1 подтверждает процесс самоорганизации малых значений пересыщений и позволяет получать наносистемы цинка с высокой воспроизводимостью структурно-морфологических характеристик при среднем диаметре нанонитей 60 нм. При переходе в зону 2, а затем в зону 3 наблюдается постепенное увеличение пересыщения, которое подтверждается постепенным переходом к формированию структур в виде слабо связанных друг с другом системы ограниченных кристаллов.

Показано, что сопротивление окисленных систем цинка сильно зависит от газовой среды, в которой они находятся. Так для концентрации 0,7% пропана в воздухе, сопротивление образца снижается в 159 раз по сравнению с сопротивлением в чистом воздухе. Таким образом, полученные структуры могут найти применение в качестве газовых сенсоров, по крайней мере, к смеси пропан-бутан.

Ключевые слова: пористые слои металлов, нанокластеры, околоравновесная конденсация, накопительная система плазма конденсат, нанонити, углеродные волокна, оксид цинка, газовые сенсоры.

ABSTRACT

Latyshev V.M. Growth mechanisms of C, Cu, Zn 3D-structures during near-equilibrium stationary condensation. – Manuscript.

Dissertation for a Doctor of philosophy degree (PhD) in physics and mathematics, speciality 01.04.07 – Solid-State Physics. – Sumy State University, Sumy, 2014.

Dissertation is devoted to the investigation of the structure formation regularities of the C, Cu and Zn 3D-systems under the condensation conditions of the weakly saturated vapors and by using both the classical method of magnetron sputtering and the plasma-condensate accumulation system (PCAS). Technological conditions of the nanospheres and microspheres formation on the basis of C, on which hereafter the nanowires arise, are determined.

A mathematical model that adequately describes the process of Ostwald ripening of the rounded Cu islands of the approximately equal size was created. On the example of three series of experiments on Cu porous structures deposition by using magnetron sputtering it has been shown that the small values of supersaturation of the deposited vapors, which cause different speeds of the condensate's increase in the nearby situated growth surface points constitute the basis of the porous structures formation.

Mechanisms of Zn 3D-systems structure formation by using both classical method of magnetron sputtering and PCAS are studied. It is determined that the oxidized porous zinc condensates can be used as gas sensors.

Key words: porous metal layers, nanoclusters, near-equilibrium condensation, plasma-condensate accumulation system, nanowires, carbon fibers, zinc oxide, gas sensors.

Підписано до друку 28.04.2015.

Формат 60x90/16. Ум. друк. арк. 1,1. Обл.-вид. арк. 0,9. Тираж 100 пр. Зам. № 404.

Видавець і виготовлювач

Сумський державний університет,

вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.