

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Космінська Юлія Олександрівна



УДК 539.23:538.975;001.891.573

**Процеси самоорганізації структурно-морфологічних характеристик
та умов формування мікро- і наносистем**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Суми – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Сумському державному університеті
Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант – доктор технічних наук, професор
Перекрестов Вячеслав Іванович,
головний науковий співробітник
кафедри наноелектроніки
Сумського державного університету.

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України, доктор фізико-
математичних наук, професор
Татаренко Валентин Андрійович,
заступник директора з наукової роботи Інституту
металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України;

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Онопріснко Олексій Олексійович,
провідний науковий співробітник відділу
фізичного матеріалознавства тугоплавких сполук
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України;

доктор технічних наук, професор
Береснев В'ячеслав Мартинович,
професор кафедри матеріалів реакторобудування
та фізичних технологій Харківського
національного університету ім. В. Н. Каразіна.

Захист відбудеться «30» листопада 2018 р. о 12–00 годині на засіданні
спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 при Сумському державному університеті
за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус ЕТ, ауд. 236.

E-mail: d55.051.02@sumdu.edu.ua.

Із дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Сумського державного
університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, а також на
сайті інституційного репозитарія СумДУ. Режим доступу :
<http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/68964>.

Автореферат розісланий «29» жовтня 2018 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



І. В. Чешко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В основі сучасного прогресу нанотехнологій лежить проблема формування різноманітних мікро- і наносистем із новими структурними та функціональними характеристиками. На сьогодні розвинена концепція двох підходів до синтезу: «згори донизу» (наприклад, травлення) і «знизу догори» (наприклад, молекулярно-променева епітаксія), що істотно відрізняються один від одного механізмами структуроутворення та технологічними рішеннями. Серед них перший варіант, часто в комбінації з другим у вигляді літографії, поки що домінує в практичному застосуванні. Водночас найбільш прогресивні нові результати, такі як ріст фулеренів, нанотрубок, шаруватих гетеросистем, упорядкованих масивів квантових точок та ін., досягнені за допомогою другого варіанта. Таким чином, саме поаомне збирання «знизу догори» є привабливим засобом створення нових для практичного застосування наносистем. Воно можливе двома шляхами – детерміністичним укладанням атомів за допомогою атомно-силової мікроскопії або на основі механізмів самоорганізації росту мікро- та наносистем. Перспективність підходу самоорганізації випливає з того, що в живій і неживій природі самоорганізовані процеси забезпечують оптимальну ефективність і результативність функціонування систем.

У теперішній час простежується зростаюча увага дослідників до вивчення і пошуку самоорганізованих фізичних, хімічних, біологічних та технологічних процесів, що забезпечують формування мікро- і наносистем. Але поки що відома лише обмежена кількість варіантів самоорганізованого росту структур при конденсації металів, напівпровідників і вуглецю на підкладку методами PVD (фізичного осадження з газової фази). Водночас майже не досліджувались процеси самоорганізації при конденсації слабколетких речовин за квазірівноважних умов. Проте взаємодія самоорганізованих процесів дисипативного й консервативного характерів, тобто таких, що самоорганізуються далеко від термодинамічної рівноваги чи поблизу неї, здатна привести до виникнення складних ієрархічних структур із новими властивостями. Якщо реалізувати цю ідею в процесах конденсації на підкладку методами PVD, можна очікувати виявлення нових механізмів формування й нових структурних форм та характеристик мікро- і наносистем.

З іншого боку, зараз інтенсивно проводиться пошук нових підходів до формування мікро- і наносистем металів у вигляді систем наночастинок і високопористих шарів унаслідок їх широкого використання як чутливих елементів біологічних і газових сенсорів, каталізаторів, біосумісних матеріалів, електродів електрохімічних елементів живлення, у паливних елементах, елементах нанолазмоніки і т. д. Серед технологій отримання пористих металів найбільш поширені й вивчені методи травлення сплавів і шаблонні методи. Перші ґрунтуються на хімічному або електрохімічному витравленні одного, рідше – декількох хімічних елементів зі сплаву металів. У шаблонних методах на першому етапі необхідно створити шаблон із бажаною структурою пор, а потім заповнити його порожні місця металом і видалити матеріал шаблону. Отже,

найпоширеніші технології формування пористих структур – складні багатоступінні процеси. У зв'язку з цим актуальна заміна вищезазначених підходів на самоорганізоване поетомне збирання пористих систем у рамках підходу «знизу догори» під час конденсації речовини в квазірівноважних умовах.

Водночас більшість усіх відомих варіантів експериментально отриманих структур конденсатів металів методами PVD, систематизованих за допомогою структурних зонних моделей (СЗМ), зводиться до суцільних плівок за тривалої конденсації. На сучасних СЗМ існує лише одна область, яка характеризується пористістю і відповідає конденсації за низьких температур підкладки ($\leq 30\%$ від температури плавлення матеріалу) і близькотеплових енергій осаджуваних атомів. Такий характер пористості – результат малої довжини дифузійного пробігу внаслідок дуже обмеженої дифузійної рухливості атомів ростовою поверхнею. Проте ще не досліджували можливості формування пористості за умов обмеження довжини пробігу не коефіцієнтом поверхневої дифузії, а часом перебування атомів на ростовій поверхні та за умов утворення адатомами з поверхнею максимально міцних зв'язків. Це можна реалізувати в умовах квазірівноважної стаціонарної конденсації. З урахуванням вищезазначеного, тема цієї дисертаційної роботи актуальна з точки зору фундаментальних знань і практичного застосування та належить до сучасних завдань фізики твердого тіла й нанотехнологій.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі наноелектроніки Сумського державного університету за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень у рамках гранту Президента України для молодих учених «Формування низькорозмірних систем металів, кремнію та вуглецю в умовах квазірівноважної стаціонарної конденсації» (проект № GP/F32/083, договір № Ф32/244-2011 від 15.07.2011) (під керівництвом здобувачки), спільного українсько-німецького проекту «Формування мікро- та наносистем металів з вузьким розподілом розмірів та форми структурних елементів» № 0113U004331 (2013 р., за участі здобувачки як виконавця); за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках держбюджетних тем «Механізми формування універсальних сенсорів на основі анізотропних переходів ZnO/Cu_2O (CuO) у вигляді наносистем типу нейронні мережі» № 0116U002620 (2017 р.), «Статистична теорія ієрархічних структур дефектів кристалічної будови» № 0109U001386 (2009–2011 рр.), «Формування мікро- та наносистем металів на основі взаємопов'язаних дисипативної та консервативної самоорганізації» № 0112U001385 (2009 р.), «Селективні процеси при знижених коефіцієнтах стаціонарної конденсації» № 0107U001143 (2007–2008 рр.) (за участі здобувачки як виконавця). Результати дисертаційної роботи використовуються під час виконання держбюджетної теми «Закономірності структуроутворення покриттів високоентропійних багатоелементних систем на внутрішніх поверхнях труб малих діаметрів» № 0118U003573 (2018–2020 рр.) під керівництвом здобувачки.

Мета і завдання дослідження. *Мета роботи* – встановлення механізмів і закономірностей самозбирання низькорозмірних систем Al, Ag, Cu, Ni, Ti та Si в самоорганізованих квазірівноважних стаціонарних умовах конденсації за умови

дії низькотемпературної плазми на ростову поверхню та систематизація зазначених механізмів і закономірностей.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані такі *основні завдання* дослідження:

- розробити методику бездомішкового осадження іонно-розпиленої речовини за квазірівноважних стаціонарних умов з одночасною дією низькотемпературної плазми на ростову поверхню;

- створити новий тип розпилювальних систем за принципом самоорганізованих технологій, у яких квазірівноважні умови конденсації – результат самоорганізації основних технологічних параметрів;

- з'ясувати критерії стаціонарності процесу квазірівноважної конденсації;

- створити математичні моделі для аналізу самоорганізації умов квазірівноважної стаціонарної конденсації;

- визначити механізми й закономірності самозбирання конденсатів Al, Ag, Cu, Ni, Ti та Si на початковому етапі росту й упродовж тривалої конденсації в самоорганізованих квазірівноважних стаціонарних умовах;

- дослідити фізичні процеси, що відповідають за селективне формування низькорозмірних мікро- і наносистем металів і кремнію, різних за температурою плавлення, тиском насиченої пари, типом кристалічної ґратки;

- створити математичні моделі, що визначають етапи самоорганізації мікро- і наносистем;

- проаналізувати процеси формування вуглецевих нанотрубок у катодному конденсаті з плазми дугового розряду для визначення здатності самоорганізації бути універсальним принципом формування низькорозмірних структур методами «знизу догори».

Об'єкт дослідження – процес самозбирання мікро- і наносистем у високочистому інертному середовищі під час конденсації пари поблизу термодинамічної рівноваги та за умов дії на ростову поверхню низькотемпературної плазми.

Предмет дослідження – механізми й закономірності самозбирання мікро- та наносистем Al, Ag, Cu, Ni, Ti й Si на початковому етапі росту та впродовж тривалої конденсації залежно від умов самоорганізації наднизьких стаціонарних пересичень.

Методи дослідження. Комплексні дослідження структури, фазового й елементного складів отриманих конденсатів проводили методами рентгеноструктурного аналізу, просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ), мікродифракції електронів, растрової електронної мікроскопії (РЕМ) та рентгенівського енергодисперсійного мікроаналізу. Оптичні властивості конденсатів Al і Cu визначали методом ІЧ-Фур'є-спектроскопії. Склад залишкової атмосфери у вакуумній камері досліджували методом квадрупольної мас-спектрометрії. Для аналізу математичних динамічних моделей використовували метод фазової площини з двовимірним і тривимірним поданням фазових портретів. Диференціальні рівняння математичних моделей розв'язували чисельно за допомогою методів Рунге – Кутти.

Наукова новизна одержаних результатів.

У рамках дисертаційної роботи розвинуто науковий напрям «*Фізика структуроутворення мікро- і наносистем за взаємопов'язаних дисипативної та консервативної самоорганізації*» та отримано такі нові результати:

1. Уперше сформульована й доведена концепція систем повної самоорганізації, сутність якої в тому, що дисипативна самоорганізація квазірівноважних стаціонарних умов конденсації зумовлює консервативну самоорганізацію росту на підкладці мікро- та наносистем. Показано, що ці два типи самоорганізації є взаємозалежні.

2. Створено новий клас самоорганізованих накопичувальних іонно-плазмових систем для розпилення речовини та формування широкого спектра мікро- і наноструктур за умов, наближених до термодинамічної рівноваги.

3. Уперше визначено систему факторів, що формують самоорганізовані квазірівноважні стаціонарні умови конденсації: наявність області накопичення осаджуваної речовини біля ростової поверхні, підвищена температура ростової поверхні та зниження енергії десорбції адатомів до ефективного значення за рахунок дії фізичних, хімічних або комбінованих фізико-хімічних факторів на поверхню росту.

4. Уперше визначено комплексну систему механізмів і закономірностей самоорганізації структури й морфології мікро- та наноструктур Al, Ag, Cu, Ni, Ti, Si, отриманих за наднизьких значень відносного пересичення осаджуваної пари.

5. Уперше встановлені умови отримання високопористих конденсатів металів ієрархічної будови у високотемпературній зоні структурних зонних моделей для іонно-плазмового способу переведення речовини в паровий стан.

6. Уперше запропоновано для математичного моделювання процесів самоорганізації структурно-морфологічних характеристик та умов формування мікро- і наносистем під час вакуумної конденсації використовувати підхід, що полягає в аналізі фізичних процесів перенесення маси й енергії та створенні на цій основі напівемпіричної динамічної моделі як системи нелінійних диференціальних рівнянь із подальшим її аналізом із залученням методу фазової площини за двовимірним або тривимірним поданням фазових портретів.

Практичне значення одержаних результатів. Розвинені в роботі методики отримання мікро- і наносистем можна застосовувати для подальших фундаментальних і прикладних досліджень і розробок, зокрема для створення каталізаторів, надтонких фільтрів, мембран, елементів сенсорів, паливних комірок, сонячних елементів, систем доставлення ліків та розчинів хімічних речовин. Конденсати з розвиненим рельєфом поверхні на основі металів із високою електропровідністю можна застосовувати для пристроїв на основі SEIRA- (підсилене поверхнею інфрачервоне поглинання) та SERS- (підсилене поверхнею комбінаційне розсіяння) ефектів. За використання підкладок з упорядкованим розміщенням активних центрів закріплення адатомів можна сформувати впорядковані масиви металевих кристалічних наночастинок для застосувань наноплазмоніки на основі локалізованого плазмонного резонансу, наноманітзму, каталізу, детерміністичного синтезу нанотрубок і нанодротів. Отримані конденсати металів можна в подальшому окислити для створення

мікро- і наносистем на основі пористих окислів для сенсорів і матеріалів із низькою діелектричною проникністю. Методика отримання ультратонкої аморфної фази є перспективною для зниження мінімальної товщини суцільних металевих покриттів на склі та полімерах.

Створені накопичувальні іонно-плазмові системи можуть бути застосовані для лабораторного синтезу різноманітних мікро- і наносистем в квазірівноважних стаціонарних умовах з високим ступенем відтворюваності структури і морфології. Фундаментальні закономірності роботи накопичувальних іонно-плазмових систем та елементи запропонованої їх практичної конструкції можна покласти в основу розробки і створення інших систем повної самоорганізації. Перевагою таких систем є спрощений контроль за технологічним процесом, зниження вартості та енерговитратності. Розроблена НІПС із стрижневою мішенню може бути використана для подальших прикладних досліджень із нанесення багатокомпонентних високоентропійних захисних покриттів на внутрішні поверхні труб малих діаметрів в умовах, наближених до рівноважних.

Особистий внесок здобувача. Матеріали дисертаційної роботи ґрунтуються на результатах досліджень, одержаних за безпосередньої участі здобувачки або під її науковим керівництвом. Ідеї, вибір методів дослідження, наукові висновки та положення, винесені на захист, належать особисто здобувачці. В усіх опублікованих працях здобувачка брала повноцінну участь на всіх етапах дослідження: в обробці та аналізі літературних даних і поставленні завдань, проведенні комп'ютерних обчислень та експериментальних досліджень, в обговоренні й інтерпретуванні одержаних результатів, підготовці текстів праць. Обговорювали та узагальнювали результати роботи спільно з науковим консультантом проф. Перекрестовим В. І., з проф. Олемським О. І. (завідувачем кафедри наноелектроніки СумДУ, щодо моделей самоорганізації умов конденсації) і проф. Довбешко Г. І. (завідувачкою відділу фізики біологічних систем Інституту фізики НАНУ, м. Київ, щодо оптичних властивостей зразків). Результати роботи одержані як особисто авторкою, так і в співпраці з колегами (доц. Корнющенко А. С., мол. наук. співроб. Кравченком С. М., мол. наук. співроб. Кононенко І. М., Дешиним Б. В.), аспірантами (Загайко І. В., Мокренком О. А., Латишевим В. М., Дешиним В. Б.), і, зокрема, аспірантом Давиденком Т. О., який проводив дослідження під її керівництвом. Результати спільних досліджень використано в кандидатських дисертаціях Корнющенко А. С., Мокренка О. А., Латишева В. М. Дослідження методом РЕМ частково провели за технічної підтримки наукової групи проф. Г. Гіссена (Штутгартський університет, Німеччина). Також авторка особисто:

- у статті [1] побудувала фізичну й математичну моделі процесу синтезу нанотрубок на основі аналізу літературних даних, обчислила й установила узагальнені умови самоорганізованого росту, підготувала текст статті;

- у статті [2] провела дослідження методом ПЕМ зразків Ag, установила формування металевої аморфної фази й наявність її критичної товщини, підготувала текст статті;

– у статті [3] отримала серію конденсатів Cu , провела дослідження методом РЕМ, установила механізми та закономірності пороутворення, підготувала текст розділів 1, 2 і частину розділу 3;

– у статті [4] виконала математичне моделювання самоорганізації морфології поверхні методом фазової площини залежно від впливу польової селективності й ефекту Гіббса – Томсона, підготувала текст статті;

– у статті [5] сформулювала модельні подання квазірівноважної конденсації, провела дослідження конденсатів Al методом РЕМ, встановила замкнений характер пороутворення, підготувала текст статті;

– у статті [6] отримала серію конденсатів Cu на склі, провела дослідження методом ПЕМ розділу 3, підготувала текст розділу 2 і частину розділу 3;

– у статті [7] виконала математичне моделювання самоорганізованих процесів із залученням динамічних моделей і методу фазової площини, проаналізувала механізми структуроутворення конденсатів Al з метою їх систематизації, підготувала текст розділів 1, 4 та частину розділу 3;

– у статті [8] отримала серію конденсатів Cu , провела дослідження методом РЕМ, підготувала текст розділу 2;

– у статті [9] виконала моделювання самоорганізованих умов конденсації та побудову фазових портретів, провела дослідження методом РЕМ, установила залежність структури конденсатів Ti від положення критичної енергії зв'язку, підготувала текст розділів 2, 4 і частину розділу 3;

– у статті [10] отримала серію зразків конденсатів Ni та провела дослідження методом РЕМ, установила механізм самозбирання пористих систем, підготувала текст розділів 1, 4 та частково розділів 2 і 3;

– у статті [11] сформулювала математичну модель самоорганізації острівців Si , провела обчислення та аналіз моделі, підготувала частину тексту;

– у статті [12] провела дослідження методом РЕМ конденсатів Ti , установила механізми пороутворення, підготувала текст розділів 1, 4 та частково розділів 2 і 3;

– у статті [13] отримала серію зразків конденсатів $\text{Ni} - \text{Cu}$, установила залежність елементного складу від розміщення підкладок, підготувала частково текст розділів 2 і 3;

– у статті [14] поставила завдання комп'ютерного моделювання руху атомів у газі підвищеного тиску, встановила вплив підвищеного тиску газу на структуру конденсатів, підготувала текст розділу 5 та частково розділів 1, 3 і 4;

– у статті [15] отримала серію зразків конденсатів Al і Cu , провела дослідження методом РЕМ, установила залежність між морфологією поверхні та проявом ефекту SEIRA, підготувала текст розділу 2 і частково розділу 4;

– у статті [16] провела математичне моделювання самоорганізації наднизьких пересичень із залученням методу фазової площини, установила зміну типу росту пористих структур Al зі зміною пересичення, підготувала текст розділів 4, 5 і частково розділу 3;

– у статті [17] створила фізичну модель процесів масоперенесення поблизу ростової поверхні, знайшла ефективний потенціал системи та стаціонарні значення параметрів системи, підготувала текст розділу 4 і частково розділів 2 і 3;

- у статті [18] отримала серію конденсатів Al, провела рентгеноструктурний аналіз, частково підготувала текст розділів 3 і 4;
- у статті [19] провела рентгеноструктурний аналіз конденсатів Al, установила особливості структуроутворення на основі механізму структурної селективності; підготувала текст розділів 2, 4 і частину розділу 3;
- у статті [20] отримала серію зразків конденсатів Cu, провела частину рентгеноструктурних досліджень та методом РЕМ, установила зміну механізму структуроутворення зі зміною пересичення, частково підготувала текст розділів 3 і 4;
- у статті [21] провела дослідження методом ПЕМ конденсатів Cu, установила механізм зрошування наноострівців з ефектом Гіббса – Томсона; підготувала текст частини розділів 2, 3;
- у статті [22] провела рентгеноструктурний аналіз конденсатів Al, підготувала частину тексту розділу 2;
- у працях [23–25, 56] брала участь в експериментальних апробаціях розпилювальних пристроїв і підготовленні текстів опису та формул винаходів;
- у статті [57] сформулювала основні особливості розпилювачів, підготувала частину тексту розділів 2, 3;
- у роботах [26, 27] сформулювала фундаментальні принципи квазірівноважної конденсації, самоорганізації умов і концепцію повної самоорганізації, підготувала текст статей.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідались здобувачкою та обговорювались на таких наукових конференціях, симпозіумах та семінарах: International conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP) (2015 і 2016 рр., Львів; 2017 р., Затока); Міжнародній Кримській конференції «НВЧ-техніка та телекомунікаційні технології» (КриМіКо) (2012 і 2013 рр., Севастополь); Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок і наносистем (ICPTTFN) (2007, 2009, 2011, 2013, 2015 і 2017 рр., Івано-Франківськ); International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO) (2013, 2014 і 2015 рр., Львів); Ukrainian – German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (2010 р., Берегове, Крим; 2015 р., Київ); 4th International Conference «Nanobiophysics: fundamental and applied aspects» (2015 р., Київ); Міжнародній науково-технічній конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ) (2008 і 2012 рр., Одеса); II Всеукраїнській конференції молодих учених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» (2011 р., Київ); EAM conference «Geometry of Interfaces» (2011 р., Прімоштен, Хорватія); Міжнародній науковій конференції «Наноструктурні матеріали – 2010: Білорусь – Росія – Україна» (2010 р., Київ); II Міжнародній конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (2010 р., Київ); 2nd International Meeting on Clusters and Nanostructured Materials (CNM) (2009 р., Ужгород); Міжнародній науковій конференції «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- і наноструктур» (ФММН) (2009 р., Харків); Міжнародній конференції «Наноструктурні системи: технології – структура – властивості – застосування» (НСС) (2008 р., Ужгород); Міжнародній конференції

студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика» (2008 р., Львів); Конференції молодих учених та аспірантів Інституту електронної фізики НАН України «ІЕФ» (2007 р., Ужгород); 8-й Міжнародній конференції «Плівки і покриття» (2007 р., Санкт-Петербург); International Conference «Functional Materials» (ICFM) (2007 р., Партеніт, Крим); Міжнародній конференції «HighMatTech» (2007 р., Київ); семінарах Інституту фізики IV Штутгартського університету (Німеччина), Інституту нанонауки Паризького університету П'єра і Марії Кюрі (Франція).

Публікації. Результати дисертаційної роботи наведені в 62 публікаціях, з яких: 8 статей у фахових виданнях України [2, 7, 12–15, 20, 57] і 15 статей у спеціалізованих закордонних журналах [1, 3–6, 8–11, 16–19, 21, 22], із яких 21 стаття індексується наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection [1–19, 21, 22]; 3 патенти України на винахід [23–25] і патент України на корисну модель [56]; 7 статей у матеріалах конференцій [26–31, 58], з яких 6 індексуються наукометричною базою Scopus [26, 27, 29–31, 58], а також 28 тез доповідей на наукових конференціях [32–55, 59–62].

Структура і зміст роботи. Дисертаційна робота містить вступ, вісім розділів, висновки, список використаних джерел. Обсяг дисертації становить 368 сторінок: 281 сторінка основного тексту, 91 рисунок і 9 таблиць, зокрема 10 рисунків та 1 таблиця на окремому аркуші, список із 476 літературних джерел на 43 сторінках, 2 додатки на 21 сторінці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета й завдання дослідження, визначені об'єкт, предмет і методи дослідження, розкриті наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, відображені особистий внесок здобувачки, відомості про апробацію результатів і структуру дисертації.

У **першому розділі**, що є літературним оглядом, розглянуто традиційні уявлення щодо механізмів формування мікроструктури конденсатів методами PVD, починаючи від етапу нуклеації і завершуючи формуванням товстих шарів. Зокрема, *перший підрозділ* присвячено відомим СЗМ, а *другий підрозділ* – фізичним процесам еволюції мікроструктури конденсатів. З'ясовано, що для режиму Фольмера – Вебера існуючі уявлення про структуроутворення базуються переважно на дослідженнях для відносно високих пересичень осаджуваної пари, а область низьких пересичень для слабколетких речовин за умов взаємодії ростової поверхні з низькотемпературною плазмою майже не досліджувалась.

Розглянуто питання формування високопористих конденсатів металів та процесів самоорганізації при структуроутворенні. Зокрема, в *третьому підрозділі* показано, що згідно із сучасними СЗМ єдина можливість отримати пористі шари методами PVD – зона низьких температур, у якій пористість є результатом самозатіннення та надслабкої дифузії атомів, а структура зерен наближається до аморфної. У високотемпературних зонах пористі конденсати до сьогодні не отримували. З іншого боку, в *четвертому підрозділі* проаналізовано

поняття «самопроцесів» і розглянуто існуючі варіанти самоорганізації та самозбирання структур на підкладках в процесі поатомної конденсації методами PVD, у результаті яких спостерігаються явища впорядкування різного роду та формування структурних «патернів». З'ясовано, що проявами таких процесів є ріст наноострівців у режимі Странскі – Крастанова в гетероепітаксialьних системах, розузгоджених за параметром ґратки, а також ріст, керований поверхнею (її атомарною структурою, наявністю дефектів і механічних напруг). Водночас самоорганізований ріст на ізотропних підкладках в режимі Фольмера – Вебера ще не досліджувався. У *п'ятому підрозділі* показано можливості використання низькотемпературної плазми для реалізації самоорганізованого росту. Окремо розглянуто питання термінології «само-процесів», яке в науковій літературі є предметом обговорення, і показано, що для позначення процесів квазірівноважної поатомної конденсації на підкладку можна використовувати терміни «самозбирання» та «консервативна самоорганізація» з однаковим ступенем взаємозамінності. Спираючись на висновки аналізу літератури, було визначено основні завдання дисертаційної роботи.

Другий розділ роботи присвячений викладенню фізико-технологічних рішень і методів досліджень, використаних під час виконання дисертаційної роботи. Насамперед, у *першому підрозділі* запропонована фізична модель квазірівноважної стаціонарної конденсації, сутність якої полягає в конденсації слабколетких речовин в умовах наближення до термодинамічної рівноваги з використанням системи типу «плазма – конденсат». Як критерій наближення до термодинамічної рівноваги використано різницю хімічних потенціалів пари і конденсату $\Delta\mu$ або пропорційне до неї відносне пересичення пари $\xi \approx \Delta\mu/k_B T = (n - n_c)/n_c$ (відносну різницю поточної n та рівноважної n_c концентрацій осаджуваних атомів). Водночас:

$$\Delta\mu = \Delta\Omega \cdot \Delta P + \Delta S \cdot \Delta T + \alpha_s \Omega_c \left(\pm \frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_2} \right), \quad (1)$$

де $\Delta\Omega = (\Omega_v - \Omega_c)$ – різниця питомих об'ємів однієї частинки в парі й конденсаті; $\Delta S = (S_v - S_c)$ – різниця ентропії пари й конденсату; P – тиск осаджуваної пари; $\Delta T = T_p - T$ – відхилення температури плазми T_p від рівноважного значення температури T , що відповідає температурі ростової поверхні; за необхідності третій доданок визначається ефектом Гіббса – Томсона та знаками кривизни поверхні радіусами R_1 та R_2 ; α_s – питома поверхнева енергія.

У роботі запропоновано дію плазми враховувати зниженням енергії десорбції E_d адатомів до деякого ефективного значення E_{d_ef} :

$$E_{d_ef} = E_d - \delta E, \quad (2)$$

де δE – зниження енергії десорбції, яке можна вважати стохастичною величиною, що характеризується деяким середнім значенням $\langle \Delta E \rangle$ і дисперсією. Тоді різниця хімічних потенціалів пари й конденсату зменшуватиметься зі збільшенням $\langle \Delta E \rangle$, а $\langle \Delta E \rangle$ зі збільшенням температури плазми T_p зростатиме:

$$\Delta\mu = \Delta\Omega \left(P - A(T) \exp \left(-\frac{E_d - \langle \Delta E \rangle}{k_B T} \right) \right), \quad \langle \Delta E \rangle = k_B T \ln \left(1 + \frac{\Delta S \Delta T}{A(T) \Delta\Omega} \exp \left(\frac{E_d}{k_B T} \right) \right), \quad (3)$$

де $A(T)$ визначається тиском насиченої пари речовини.

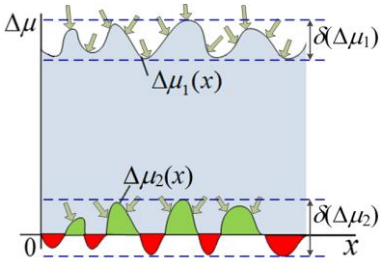


Рис. 1. Залежність $\Delta\mu$ від координати ростової поверхні x за високих ($\Delta\mu_1$) та низьких ($\Delta\mu_2$) пересичень

Зі зменшенням енергії десорбції зменшується час життя адатомів на поверхні $\tau_a \sim \exp(E_{d,ef}/k_B T)$. Тобто вплив плазми на поверхню росту сприяє ревіпаруванню та штучно підвищує леткість речовини, стимулюючи наближення системи до рівноваги. Конденсат ростиме за рахунок тих адатомів, що встановили максимально міцні хімічні зв'язки з ростовою поверхнею. Водночас спостерігається селективність структуроутворення конденсату залежно від локальних значень $\Delta\mu$ на ростовій поверхні (рис. 1). Так, саме в області малих $\Delta\mu$ флуктуації пересичення внаслідок зміни

локальних структурно-морфологічних особливостей, температури й перерозподілу осаджуваних потоків стають сумірними із середньою величиною пересичення, і тому ріст конденсату відбуватиметься лише в локальних точках із $\Delta\mu > 0$. Водночас постійність в часі відносного пересичення, усередненого по всій ростовій поверхні, є макроскопічним критерієм стаціонарності процесу.

Таким чином, щоб реалізувати експериментально квазірівноважну конденсацію, необхідні такі фактори, що наближають систему до рівноваги:

- збільшення температури ростової поверхні T ;
- зменшення інтенсивності осаджуваного потоку J_c , що рівносильно зниженню концентрації n ;
- зниження енергії десорбції E_d , що рівносильно підвищенню рівноважної концентрації n_e ;
- підвищення енергії осаджуваних атомів до рівня порядку одиниць eV та нижче від порогу атомного зміщення, додаткове розігрівання ростової поверхні з боку магнетронних розпилювачів дією потоку вторинних електронів (~ на 30–50 %), вплив на адатоми частинок плазми з підвищеною енергією, що знижує ймовірність їх повної термічної акомодатії на ростовій поверхні.

Осадження конденсатів відбувалось у вакуумних установках ВСА-350 і ВУП-5М, укомплектованих стандартними планарними магнетронними розпилювачами, а також спеціально розробленими й запатентованими в дисертаційній роботі накопичувальними іонно-плазмовими системами (НПС), що працюють за підвищеного тиску робочого газу ($P_{Ar} = 1\text{--}25$ Па). Особлива конструкція НПС дала можливість реалізувати умови, близькі до термодинамічної рівноваги, тим самим забезпечивши самозбирання широкого спектру низькорозмірних структур. Конструктивні особливості експериментальних установок для осадження викладені в *другому підрозділі*.

Основою НІПС є планарний магнетрон на постійному струмі, поєднаний із порожнистим катодом. Порожнистий катод сприяє концентрації плазми, особливому кільцевому характеру масоперенесення в його об'ємі та накопиченню речовини поблизу ростової поверхні, що дає можливість реалізувати квазірівноважні умови для слабколетких речовин під час конденсації відносно інтенсивних потоків. Схематично НІПС з основними процесами масоперенесення зображена на рис. 2. Геометричні характеристики та форма НІПС і розпилювальної мішені можуть варіюватися, і водночас залежно від місця розміщення підкладок (на аноді чи всередині катода) речовина може конденсуватися в прямих або зворотних дифузійних потоках. Фізичні процеси масоперенесення в НІПС розглянуті в *третьому підрозділі*.

У *четвертому підрозділі* проведено аналіз впливу підвищеного тиску аргону. Комп'ютерне моделювання зіткнень розпиленних атомів із частинками плазми розряду із залученням методу Монте-Карло показало, що для тиску $P_{Ar} > 4$ Па відбувається інтенсивна термалізація атомів, звужується їх розподіл за енергіями, що сприяє дифузійному характеру масоперенесення й посиленню стаціонарності конденсації. Установлено самоузгоджену зміну температури ростової поверхні, конденсованого потоку та відносного пересичення, що є найбільш важливою ланкою самоорганізації стаціонарної квазірівноважної конденсації.

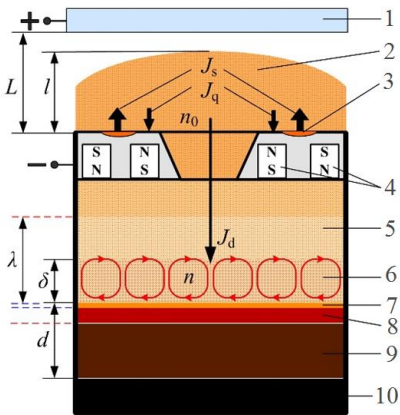


Рис. 2. Схема перерізу осесиметричної НІПС: 1 – анод; 2 – область термалізації розпиленних атомів; 3 – зона ерозії; 4 – система магнітів; 5 – об'єм порожнистого катода; 6 – область кільцевого масоперенесення; 7 – шар адатомів; 8 – конденсат; 9 – підкладка; 10 – холодильник. Розпилений потік J_s здебільшого конденсується на прилеглій до зони ерозії поверхні у вигляді потоку J_q і частково дифундує в порожнистий катод (потік J_d), n_0 – концентрація розпиленних атомів на вході в порожнистий катод, L , l , d , λ , δ – геометричні розміри відповідних областей

П'ятий підрозділ присвячено вакуумних умовам. Із метою мінімізації впливу хімічно активних залишкових газів на чистоту конденсатів робоча атмосфера вакуумної камери ВСА-350 очищувалась з використанням методики роботи [1*] шляхом розпилення титану додатковими магнетронами. Парціальний тиск залишкових хімічно активних газів знижувався до $8 \cdot 10^{-8}$ Па.

У *шостому підрозділі* викладено параметри осадження та методи дослідження конденсатів. Основними технологічними параметрами для НІПС є потужність розряду $P_w = 1,4\text{--}73$ Вт та тиск робочого газу (аргону) $P_{Ar} = 1\text{--}25$ Па.

Обрані діапазони параметрів дозволили відповідно забезпечити близькі до рівноважних тиски пари розпилювального матеріалу безпосередньо поблизу ростової поверхні та варіювати енергію осаджуваних частинок й інтенсивність зворотних дифузійних потоків. Як підкладки використовувалися свіжі відколи KCl (001), ситал, скло, PMMA/KCl (001), Cr/скло. Структурно-фазовий стан та морфологія поверхні конденсатів досліджувалися за допомогою растрової електронної мікроскопії (PEM-102Э, FE-SEM Hitachi 4800, PEMMA-102), просвічувальної електронної мікроскопії (PEM-100K і PEM-125K), мікродифракції електронів, рентгеноструктурного аналізу з використанням рентгенівських дифрактометрів 2xD5000 X-ray diffractometer (Siemens) і ДРОН-4. Елементний склад конденсатів визначався за допомогою PEMMA-102 з використанням рентгенівського мікроаналізу. Підсилення ІЧ поглинання n -НБК на поверхні зразків досліджувалось за допомогою ІЧ Фур'є-спектрометра IFS-66 (Bruker) у геометрії на відбивання та пропускання.

Третій розділ присвячено математичному моделюванню дисипативної самоорганізації квазірівноважної стаціонарної конденсації в НІПС. Використано два різні підходи до моделювання: 1) динамічну модель на основі аналізу взаємозв'язаних фізичних процесів перенесення речовини та балансу енергій на підкладці; 2) модель на основі стандартної синергетичної схеми. Згідно з першою моделлю, що викладена в *першому підрозділі*, самоорганізація процесу конденсації полягає в самоорганізації наднизьких значень відносного пересичення ξ , що є результатом нелінійної взаємозалежності температури ростової поверхні T , відносного пересичення ξ і потоку, що конденсується, J_c :

$$\begin{cases} c\dot{T} = \chi\theta(T_p - T) + k_B(T_p - T)J_c + \frac{\eta}{d}(T_0 - T), \\ \dot{\xi} = \frac{s}{S} \frac{D}{\lambda\delta} \left(\frac{n_0}{n_e} - 1 - \xi \right) - \frac{1}{\delta n_e} J_c - (1 + \xi)B(T)\dot{T}, \\ \dot{J}_c = \frac{s}{S} \frac{D}{\lambda\tau} n_0 - J_c \left(\frac{s}{S} \frac{D}{\lambda\delta} + \frac{1}{\tau} \right) - \frac{n_e}{\tau} \left(\frac{s}{S} \frac{D}{\lambda} - \delta \cdot B(T) \cdot \dot{T} \right), \end{cases} \quad (4)$$

де точка над символом означає похідну за часом; c – теплоємність ростової поверхні; χ – добуток константи Больцмана на потік плазми, що діє на ростову поверхню; θ – коефіцієнт термічної акомодатії; T_0 – температура холодильника; η – ефективний коефіцієнт теплопровідності двошарової системи «підкладка – конденсат»; δ і τ – параметри кільцевого масоперенесення (середня довжина кільцевої траєкторії та середній час руху розпиленних атомів по кільцю масоперенесення відповідно); $B(T)$ – визначається тиском насиченої пари речовини й енергією десорбції; s/S – співвідношення площ вхідного отвору порожнистого катода та його внутрішньої поверхні; D – коефіцієнт взаємної дифузії атомів у плазмі; λ – характерна відстань, на якій концентрація розпиленних атомів змінюється від значення n_0 до n ; n – поточна концентрація осаджуваних атомів над поверхнею росту; n_e – рівноважна концентрація; d , λ , δ , n , n_0 –

зазначені на рис. 2.

Стационарні розв'язки системи рівнянь (4) та її аналіз методом фазової площини з двовимірним (T, ζ) і тривимірним (T, ζ, J_c) поданням фазових портретів для параметрів, що відповідали конкретним експериментам розділів 5, 6 дисертаційної роботи, довели стійкий режим конденсації в НПС неколивального характеру та самоорганізацію наднизьких значень відносного пересичення ζ на рівні $\sim 10^{-2}$ – 10^{-5} .

У другому підрозділі була розвинута альтернативна математична модель самоорганізації умов квазірівноважної стаціонарної конденсації відповідно до стандартного синергетичного підходу Олемського – Хоменка [2*] у поданні синергетичної системи Лоренца, в рамках якої параметром порядку є абсолютне пересичення, спряженим полем – температура ростової поверхні, а керувальним параметром – потік десорбції з ростової поверхні або концентрація кільцевих потоків масоперенесення. Охарактеризовано залежність ефективного потенціалу F від абсолютного пересичення (рис. 3а), а також стаціонарні значення абсолютного пересичення (рис. 3б) й ефективного потенціалу (рис. 3в) залежно від накопиченого потоку J_{ac} та часу релаксації τ .

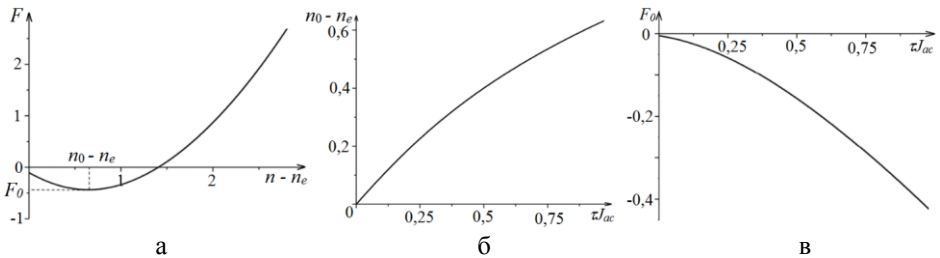


Рис. 3. Поведінка ефективного потенціалу залежно від абсолютного пересичення при $\tau J_{ac} = 1$ (а) та поведінка параметрів стаціонарного стану залежно від накопиченого потоку J_{ac} і часу релаксації τ (б, в)

Метою **четвертого розділу** є встановлення механізмів структуроутворення конденсатів Ag, Cu та Ni на початковому етапі росту в режимі Фольмера – Вебера при квазірівноважній стаціонарній конденсації на монокристалічних та ізотропних підкладках.

Перший підрозділ присвячено початковому етапу конденсації Ag протягом 60 – 120 с на відколи KCl (001) та PMMA/KCl (001). Так, при тиску аргону $P_{Ar} = 3$ Па, потужності розряду $P_w = 5,1$ Вт та температурі підкладки $T_s = 633$ К формується метастабільна аморфна фаза товщиною до 3,5 нм (рис. 4а), що залишається аморфною під дією електронного пучка безпосередньо в електронному мікроскопі. Таку метастабільність аморфної фази можна пояснити її псевдоморфним ростом при реалізації адатомами достатньо міцних зв'язків. Запропоновано поняття критичної енергії зв'язку E_c , що поділяє спектр енергій E зв'язку адатомів із ростовою поверхнею на дві частини: міцні (дозволені, з $E > E_c$) та слабкі (недозволені, з $E < E_c$) зв'язки.

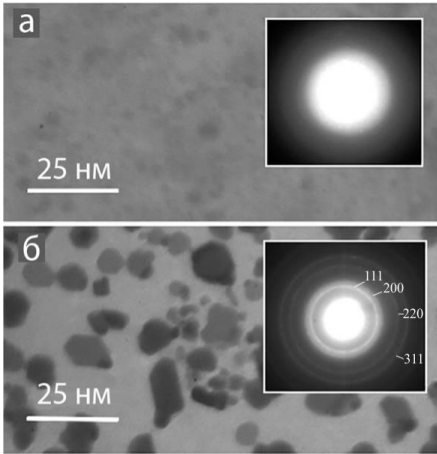


Рис. 4. Структура конденсатів Ag, осаджених на KCl (001) за $T_s = 633$ K протягом 60 с (а) та 120 с (б)

товщини плівки Ag спостерігається стрибкоподібний або плавний перехід у більш рівноважний кристалічний стан (рис. 4б). При цьому процес практично незалежний від типу підкладки та використання прямих чи зворотних дифузійних потоків, але при віддаленні від рівноваги під час формування низькотемпературних конденсатів ($T_s = 308$ K) зазначені особливості не спостерігаються, а плівка формується у вигляді традиційного дрібнодисперсного полікристалічного шару.

У другому, третьому та четвертому підрозділах досліджувалось структуроутворення шарів Cu та Ni при конденсації слабких потоків розпиленої речовини на скляні підкладки та відколи KCl (001) в прямих потоках при незбалансованій конфігурації розпилювача. Оскільки Cu та Ni істотно різні за легкістю, то спочатку увага приділялась визначенню технологічних умов, за яких зберігається квазірівноважність конденсації. Так, осадження Cu проводилось за $P_{Ar} = 10$ Па, $P_w = 24$ Вт, $T_s = 653$ K, а Ni – за $P_w = 3,4$ Вт, $P_{Ar} = 4,9$ Па, $T_s = 620$ K. Водночас були визначені однакові закономірності формування шарів Cu та Ni, які не підкоряються традиційним уявленням про режим Фольмера – Вебера.

Спочатку на локальних ділянках відколів KCl (001) утворюються тонкі шари, на яких у подальшому відбувається гомонуклеація статистично однорідних кристалічних нанокристалів із тенденцією до самоорганізації однакової форми та розмірів. З огляду на квазірівноважні умови конденсації, а також у зв'язку з високою густиною аніонних вакансій Cl^- , що є активними центрами зародкоутворення з відповідною високою поверхневою концентрацією наноострівців n_i , виконується умова Оствальдівського дозрівання: $n_i > 1/(\pi(r_{av} + \lambda_i)^2)$, де r_{av} – середній розмір острівця; λ_i – середня довжина вільного пробігу адатомів. Результатом Оствальдівського дозрівання є звууження

Величину E_c можна оцінити з умови обертання в нуль відносного пересичення ζ . Атоми з енергією зв'язку нижчою від критичної реєпаруються, а вище від критичної – закріплюються на ростовій поверхні, причому при наближенні до рівноваги E_c зростає та обмежує можливі варіанти закріплення атомів, реалізуючи таким способом структурну селективність. Таким чином, метастабільна аморфна фаза зароджується за рахунок атомів, сабімплантованих у приповерхневий шар або закріплених на дефектах поверхні, з $E > E_c$. У подальших експериментальних дослідженнях цієї роботи поняття критичної енергії дозволило пояснити самозбирання широкого спектру структур.

При подальшому збільшенні

розподілу нанокристалів за розмірами та усереднення відстаней між ними. При цьому нанокристали Cu мають ГЦК-ґратку з параметрами, близькими до масивного стану міді, а їх об'ємна округла форма свідчить про мінімізацію вільної енергії. Кінцевим результатом початкового етапу росту наносистем Cu на відколах KCl (001) є формування пористої тривимірної сітки нанокристалів, слабкозв'язаних один із одним (рис. 5 а та рис. 6 а).

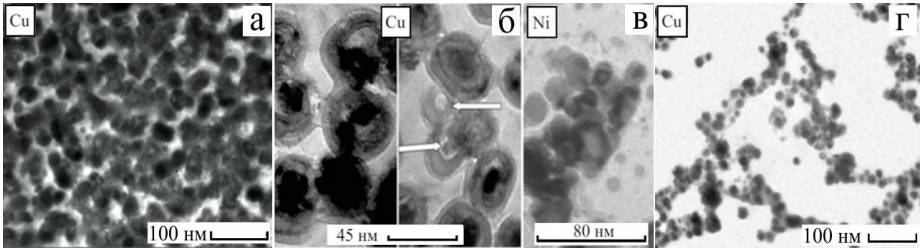


Рис. 5. Структура систем нанокристалів Cu (а, б, г) та Ni (в), отриманих упродовж 12 хв (а, б), 5 хв (в) та 14 хв (г): а – 3D-сітка нанокристалів; б, в – місця взаємного контакту нанокристалів; г – 2D-сітка нанокристалів у разі негативного зміщення 150 В

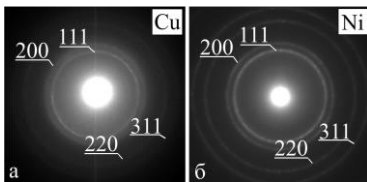


Рис. 6. Електронограми від 3D-сіток нанокристалів Cu (а) та Ni (б)

це є місця для переорієнтації дифузійних потоків і більш прискореного росту конденсату в області зрошування (рис. 5 б). Залежно від структурного стану контактної поверхні області зрошування можливі два варіанти самозбирання: потовщення перешийка, вторинне зародження нових кластерів (рис. 5 б).

При зниженні концентрації активних центрів нуклеації на KCl (001) шляхом підведення негативного зміщення 150 В та збереженні всіх інших умов попередньої серії експериментів умови для Оствальдівського дозрівання погіршуються, і формується двовимірні сітка нанокристалів (рис. 5 г). При заміні підкладки на скло або підвищенні потужності розряду з 24 до 28 Вт відбуваються зрив самоорганізації і перехід до епітаксialного росту або формування великоблокового полікристала з аксіально-симетричною текстурою.

Нанокристали Ni характеризуються ГЦК-структурою β -Ni (рис. 6 б) та округлішою формою, ніж мідні, без вираженого огранювання (рис. 5 в), що свідчить про переважно нормальний ріст кластерів, характерний для критично малих пересичень і зміщення критичної енергії до області закріплення адатомів на атомно-шорсткій поверхні. Наявність будь-яких домішкових фаз в обох випадках

Унаслідок граничної мінімізації поверхневої енергії кластерів класична ростова коалесценція повинна супроводжуватися подоланням значного потенціального бар'єра, що робить цей процес малоімовірним, тому відбувається зрошування кластерів при збереженні високої пористості. При цьому область контакту двох сусідніх нанокристалів характеризується локальною негативною кривизною, а згідно з ефектом Гіббса – Томсона

міді та нікелю не виявлено.

У п'ятому розділі дисертаційної роботи досліджено самозбирання конденсатів Cu та Si з розвиненою поверхнею за участі польової селективності в НПС, тобто за прискороного росту частин конденсату, що виступають, під дією локального електричного поля над поверхнею росту. Оскільки в системі «плазма – конденсат» підкладка знаходиться під потенціалом катода, то потоки осаджуваних атомів в іонізованому стані здатні фокусуватися на структурні фрагменти конденсату, що виступають над поверхнею, і локально підвищувати пересичення. З іншого боку, розігрівання цих фрагментів унаслідок конденсації та дії частинок плазми є конкурентним процесом, оскільки зменшує пересичення. Конкурентна спрямованість і взаємозалежність цих двох процесів визначають самоорганізацію однакових форм та розмірів острівців Si й самоорганізацію морфології поверхні товстих конденсатів Cu та Si.

У першому підрозділі аморфні конденсати Si за умов $P_{Ar} = 6$ Па, $P_w = 21,9$ Вт формувались на підкладках Si/скло у вигляді системи острівців однакової округлої форми та розміру (рис. 7а) з тенденцією до утворення ланцюжків острівців на мікроподряпинах, що свідчить про важливу роль морфологічних характеристик підкладки у процесі самоорганізації.

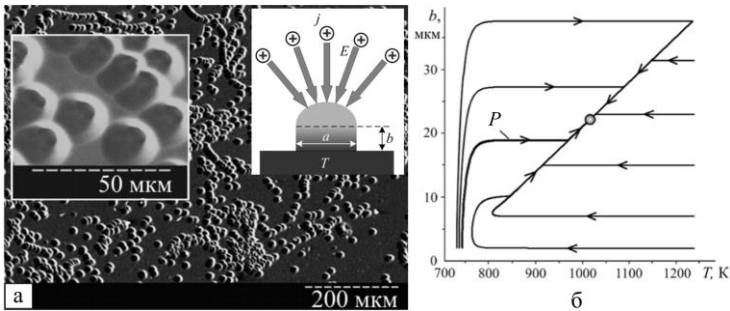


Рис. 7. Острівцева система Si, модельне подання (вставка) (а) та фазовий портрет (б) за системою рівнянь (5): координати стійкого вузла $T = 1019$ К, $b = 2,23 \cdot 10^{-5}$ м; показники Ляпунова: $\lambda_1 \rightarrow -0$ та $\lambda_2 = -3,91 \cdot 10^6$

Була створена математична модель взаємозалежних часових змін температури T та висоти b острівця внаслідок розігрівання та зміни потоку:

$$\begin{cases} \dot{T} = \frac{1}{c} \left(\theta \chi (T_p - T) - \frac{\eta}{b} (T - T_0) \right), \\ \dot{b} = \frac{4\Omega_c}{\pi a^2} \omega k_b T \left(\lambda E \exp\left(\frac{E_{d-ef}}{k_b T}\right) A^{-1}(T) - 1 \right), \end{cases} \quad (5)$$

де a – діаметр острівця; ω зв'язує осаджуваний потік із різницею хімічних потенціалів, а λ – напруженість електричного поля із тиском пари. Стаціонарний розв'язок моделі та аналіз методом фазової площини (рис. 7 б) довели самоорганізовану природу формування однакових розмірів і форми острівців Si.

У другому підрозділі досліджено тривале самозбирання Cu та Si впродовж 30 хв – 8 год за $P_{Ar} = 16\text{--}15$ Па, $P_w = 6\text{--}16,8$ Вт із метою простежити трансформацію структурних елементів на макрорівні. Було одержано серію товстих текстурованих конденсатів Cu і аморфних конденсатів Si з розвинутою статистично однорідною поверхнею, яку можна описати послідовністю опуклих та увігнутих еліпсоїдів обертання. Математичне моделювання розвитку морфології поверхні на основі конкуруючого впливу польової селективності, ефекту Гіббса – Томсона, розігрівання та взаємозалежності швидкості росту конденсату в різних точках ростової поверхні з використанням методу фазової площини показало, що за відсутності електричного поля можлива лише плоска морфологія, а за наявності поля морфологія поверхні з часом набуває самоорганізованого характеру на основі однакових еліптичних перерізів. Самоорганізація зникає у разі віддалення від рівноваги за рахунок збільшення потоку конденсованої речовини.

Шостий розділ присвячений дослідженню селективних процесів самоорганізованого росту конденсатів Al, Cu, Ni та Ti за тривалої квазірівноважної конденсації впродовж 30 хв – 9 год у НПС із метою встановлення взаємозв'язку між механізмами пороутворення й технологічними умовами конденсації. За $P_{Ar} = 1\text{--}25$ Па, $P_w = 1,4\text{--}73$ Вт було отримано широкий спектр різноманітних високопористих структурних форм конденсатів, що виходять за межі традиційних СЗМ. Зміни потужності розряду, тиску робочого газу і температури поверхні росту визначали різний ступінь наближення до термодинамічної рівноваги в системі «плазма – конденсат». Водночас найбагатший експериментальний матеріал отримано для Al та Cu.

У першому та третьому підрозділах встановлено, що незалежно від типу кристалічної ґратки чи легкості металу при зниженні пересичення відбувається перехід від тангенціального до нормального росту кристалічних структурних елементів високопористих конденсатів, а також встановлено факт самоорганізації однакових габітусів кристалів (рис. 8). Це відповідає переходу від обмежених форм структурних елементів з атомарно-гладкою поверхнею росту до округлих форм структурних елементів з атомарно-шорсткою поверхнею росту. Подібне зниження пересичення достатньо спостерігати при зменшенні тиску робочого газу (з 20 до 15 Па для Al, рис. 8 а, б) або заміні підкладки на менш теплопровідну (KCl (001) на скло для Ti, рис. 8 г, ґ) при збереженні значень інших технологічних параметрів. Перехід пояснюється мінімізацією вільної енергії та підвищенням критичної енергії в область значень енергії зв'язку адатомів з атомарно-шорсткою поверхнею: для ГЦК-ґратки $E_c > E_{(210)}$ та для ГЦУ-ґратки $E_c > E_{(110)}$.

При конденсації Al в діапазоні $P_w = 1,8\text{--}73$ Вт і підвищених тисках робочого газу $P_{Ar} = 1\text{--}25$ Па отримано широкий спектр пористих конденсатів з різним характером структурних елементів залежно від переважного внеску структурної або польової селективності. Проведено систематизацію отриманих структур і знайдено сім областей технологічних параметрів P_w , P_{Ar} , у межах кожної з яких характер структури конденсатів не змінюється.

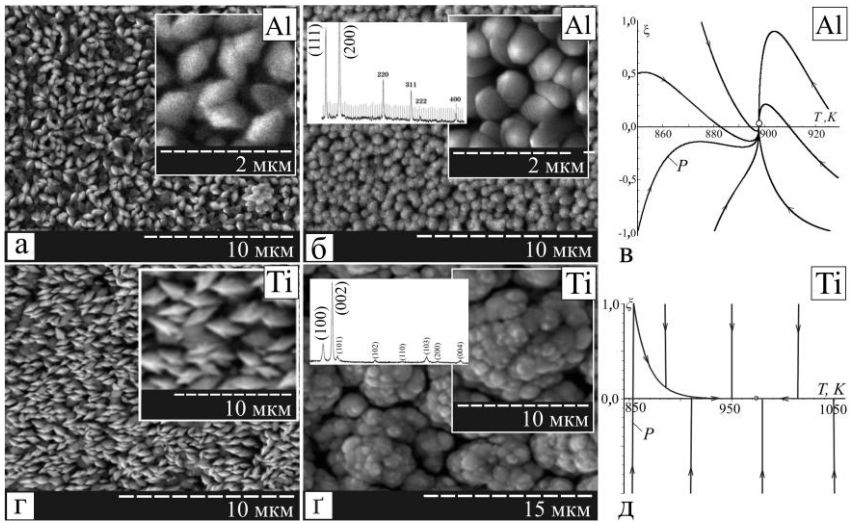


Рис. 8. Зміна структури конденсатів Al (а, б), Ti (в, г) зі зниженням пересичення та відповідні фазові портрети за системою (4) у двовимірному поданні (ξ , T): а – $P_{Ar} = 20$ Па, $P_w = 1,8$ Вт, $t = 9$ год, на склі; б – $P_{Ar} = 15$ Па, $P_w = 1,8$ Вт, $t = 9$ год, на склі; в – фазовий портрет для умов пункту б з показниками Ляпунова $\lambda_1 = -2,23 \cdot 10^5$ та $\lambda_2 = -1,5 \cdot 10^6$ для особливої точки; г – $P_w = 4,5$ Вт, $P_{Ar} = 10$ Па, $t = 9$ год, на KCl; д – фазовий портрет для умов пункту г з показниками Ляпунова $\lambda_1 = -3,65 \cdot 10^5$ та $\lambda_2 = -1,00 \cdot 10^9$ для особливої точки. Положення критичної енергії відповідає: а – $E_{(531)} < E_c < E_{(210)}$; б – $E_c > E_{(210)}$; в – $E_{(012)} < E_c < E_{(101)} < E_{(110)}$; г – $E_c > E_{(110)}$. Пересичення у стійких вузлах становить $\xi \sim 10^{-4}$. P позначає найреальнішу фазову траєкторію

У другому підрозділі для тривалого осадження Al на KCl (001) встановлено формування конденсатів із замкненим характером пор та повторюваністю етапів росту. Водночас це супроводжується добре вираженою текстурою, за якої кристалографічні площини (111) та (200) паралельні поверхні підкладки (рис. 9). Причиною замкненості пор є чергування етапів (рис. 10), на яких змінюється переважний механізм росту: утворення фрагментів, що виступають, польова селективність, переважна конденсація в область зрощування з негативною кривизною, заростання пор та формування нових фрагментів, що виступають (рис. 10).

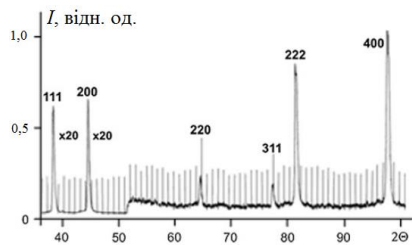


Рис. 9. Рентгенівська дифрактограма від пористих конденсатів Al за рис. 10 (відбиття (111) та (200) зображені зменшеними у 20 разів)

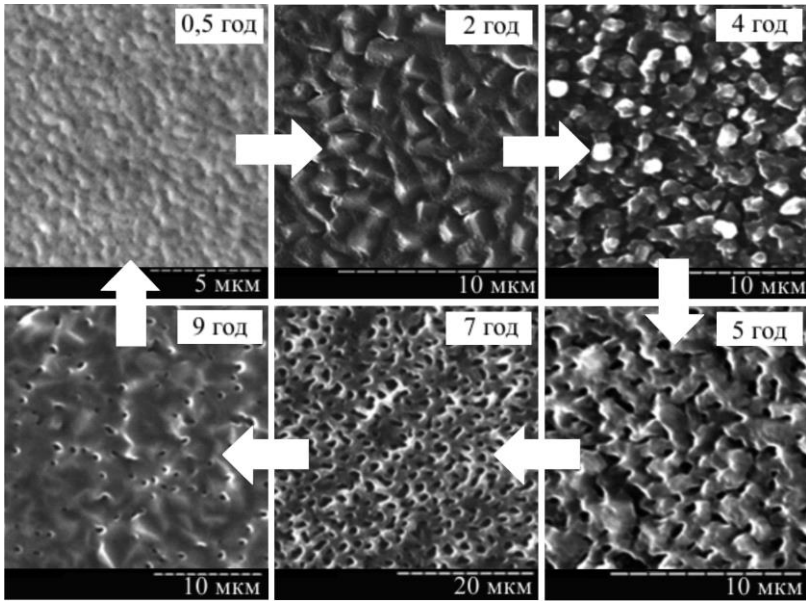


Рис. 10. Повторювані етапи розвитку замкненої пористості конденсатів Al, осаджених на KCl (001) за $P_w = 5,8$ Вт і $P_{Ar} = 4$ Па

У цілому, самозбирання конденсатів Al, Ti, Cu та Ni відповідає однаковим закономірностям, як показано при подальших дослідженнях структуроутворення конденсатів Cu у четвертому підрозділі та конденсатів Ni у п'ятому підрозділі. Необхідно зазначити, що особливим етапом росту конденсатів Cu виявився перехід до зародження та росту видовжених структурних фрагментів (рис. 11 б, в) на базовому пористому шарі (рис. 11 а) в процесі тривалої конденсації (час конденсації зазначений на рис. 11).

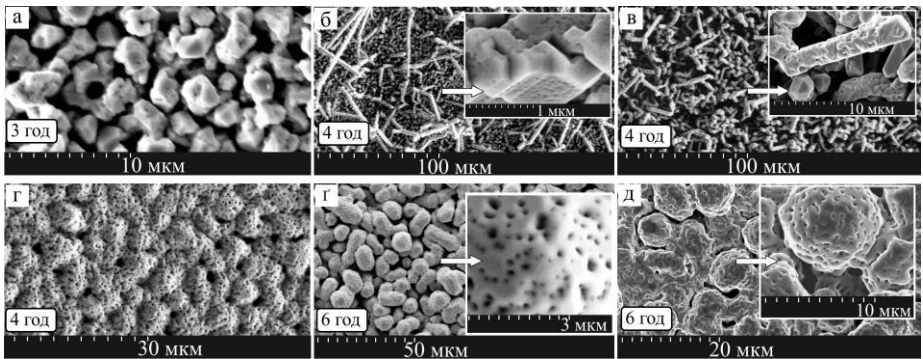


Рис. 11. Морфологія поверхні конденсатів Si, отриманих за $P_{Ar} = 6$ Па та $P_w = 8,5$ Вт, $T_s = 843$ К (а, б); $P_w = 14$ Вт, $T_s = 843$ К (в); $P_w = 25$ Вт, $T_s = 893$ К (г, д); $P_w = 25$ Вт, $T_s = 943$ К (е)

Це пояснюється поступовим зниженням пересичення внаслідок розігрівання поверхневих шарів плазмою та зниження теплопровідності верхніх шарів конденсату. При наближенні до рівноваги шляхом підвищення температури підкладки T_s від 843 до 943 К відбувається ріст округлих структурних елементів Cu з розвинутою системою пор, розмір яких зменшується з температурою до наномасштабів (рис. 11а, г-д). Заростання пор є наслідком прояву ефекту Гіббса – Томсона та переважної конденсації Cu в місцях ростової поверхні з від'ємною кривизною. Округлість форм свідчить про подальшу мінімізацію вільної поверхневої енергії в міру наближення до рівноваги.

У шостому підрозділі проведені дослідження щодо можливості використання конденсатів Al та Cu як підсилювачів інфрачервоного поглинання адсорбованих на поверхні молекул (SEIRA-ефект). Як маркер для характеристики поверхні використовувались адсорбовані шари молекул *n*-нітробензойної кислоти $C_7H_5NO_4$ (*n*-НБК). Показано, що найкраще підсилюють поглинання молекул *n*-НБК поверхні з характерними розмірами неоднорідностей менших ніж 0,1 мкм. Підсилення поглинання становило 1–12 разів для різних молекулярних груп.

У сьомому розділі висунута гіпотеза про те, що механізми самозбирання мікро- і наносистем за самоорганізації умов квазірівноважної стаціонарної конденсації, досліджені в попередніх розділах роботи для систем ряду металів та кремнію, мають більш загальний характер і пояснюють селективне формування інших низьковимірних структур, таких як 1D-об'єкти вуглецю, що можуть бути отримані як однопіпні різними PVD- та CVD-методами. Тому було досліджено систему «плазма – конденсат» для формування багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ) у катодному конденсаті в процесі плазмово-дугового синтезу в режимі швидкісної абляції анода.

В першому підрозділі викладена вищезазначена гіпотеза та передумови самоорганізації. На основі детального аналізу літературних даних у другому підрозділі сформульовано фізичну модель процесів у дуговому розряді. У третьому підрозділі створено відповідну математичну модель вигляду $\dot{n} = f_1(n, T, T_a)$, $\dot{T} = f_2(n, T, T_a)$, $\dot{T}_a = f_3(n, T, T_a)$, яка описує основу самоорганізації – нелінійну взаємозалежність змін концентрації *n* (і в перерахунку відносного пересичення ζ) атомів вуглецю над поверхнею росту, температури поверхні катода *T* і анода T_a на основі рівнянь балансу потоків вуглецю та енергій на електродах (рис. 12 а). У четвертому підрозділі методом фазової площини з тривимірним поданням фазового портрета (рис. 12 б) доведено самоорганізований режим роботи дуги при синтезі вуглецевих нанотрубок. Стаціонарний розв'язок моделі відповідав експериментальним значенням температур електродів і струму дуги та низькому значенню пересичення $\zeta \sim 10^{-2}$.

На основі розв'язку рівнянь моделі, а також аналізу внеску факторів самоорганізації в загальний баланс потоків речовини та енергії на катоді й аноді у *n*'ятому підрозділі, було сформульовано роль самоорганізації малих пересичень у формуванні БВНТ у шостому підрозділі. Малі пересичення разом з оцінками енергій зв'язку адатомів у рамках цієї моделі свідчать на користь механізму росту

БВНТ з відкритим кінцем на основі поатомного закріплення з максимальними sp^2 -гібридизованими зв'язками, селективно відібраними підвищенням критичної енергії.

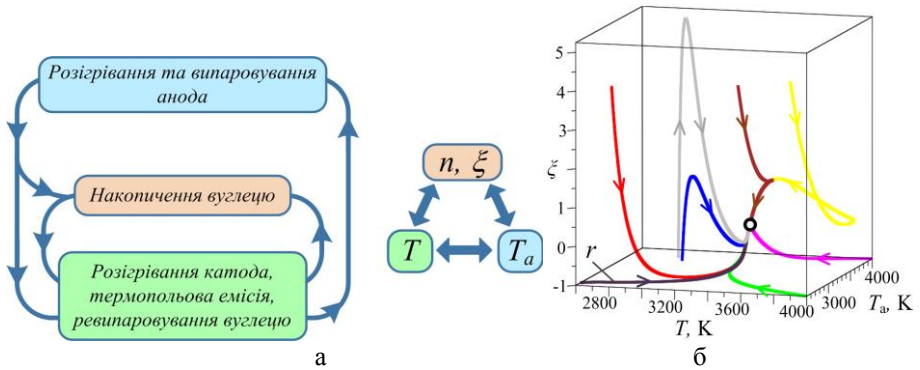


Рис. 12. Схематичне подання основних нелінійно взаємозв'язаних процесів за самоорганізації умов формування БВНТ (а) та фазовий портрет математичної моделі (б): координати особливої точки: $T = 3363$ К, $T_a = 3569$ К, $\xi = 3,08 \cdot 10^{-2}$; показники Ляпунова: $\lambda_1 = -7,42 \cdot 10^9$, $\lambda_2 = -1,75 \cdot 10^{10}$ та $\lambda_3 = -6,74 \cdot 10^{11}$, що відповідає стійкому вузлу; r – найбільш реальна фазова траєкторія

Восьмий розділ присвячено узагальненню одержаних результатів щодо самоорганізованих процесів структуроутворення та реалізації умов квазірівноважної стаціонарної конденсації. У першому підрозділі обговорюються встановлені механізми структуроутворення мікро- і наносистем в умовах самоорганізації наднизьких стаціонарних пересичень. Варіюванням технологічних параметрів досягається різний ступінь наближення до рівноваги в системі «плазма – конденсат», що впливає на положення критичної енергії зв'язку атомів із ростовою поверхнею і відповідно на закріплення атомів лише на дозволених активних центрах. Самоорганізація однакових форм і розмірів нанокристалів на початкових етапах росту визначається Оствальдівським дозріванням при достатньо великій кількості центрів нуклеації. Самозбирання пористих конденсатів впродовж тривалої конденсації є результатом конкуруючих факторів, таких як розігрівання ростової поверхні в процесі конденсації, дія плазми розряду, ефект Гіббса – Томсона, структурна та польова селективності.

У другому підрозділі проаналізовано роль критичної енергії у структуроутворенні та критерії стаціонарності процесу. Система графіків залежності відносного пересичення ξ від температури ростової поверхні T на рис. 13 ілюструє принцип структурної селективності на основі дозволених значень енергії десорбції E_d . При наближенні до рівноваги зі збільшенням температури від T_1 до T_2 зменшується кількість дозволених значень E_d , і водночас зростає критична енергія E_c . Незмінне значення E_c в процесі конденсації є мікроскопічним критерієм стаціонарності.

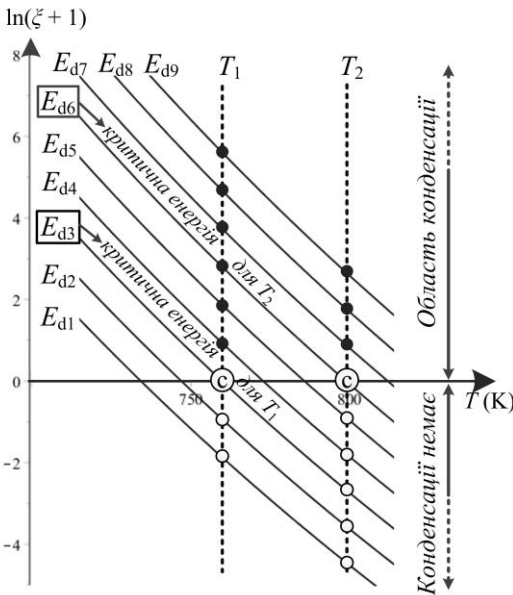


Рис. 13. Залежності $\xi(T)$ для спектру довільних значень енергії десорбції $E_{d1} < E_{di} < E_{d9}$, побудовані з використанням виразів (3) при фіксованій концентрації осаджуваної речовини над ростою поверхнею: ● – точки, що відповідають дозволеним значенням енергії десорбції і відповідно дозволеним активним центрам закріплення атомів; © – точки, що відповідають критичній енергії; ○ – точки від’ємного пересичення, для яких закріплення атомів заборонене

Подібність селективного синтезу низькорозмірних структур в плазмі магнетронного та дугового розрядів дозволила вперше узагальнити систему факторів, що визначають самоорганізовані квазірівноважні стаціонарні умови конденсації. До них відносяться підтримання незмінних у часі значень пересичення на рівні $\sim 10^{-5}$ – 10^{-2} або положення критичної енергії зв’язку атомів із ростою поверхнею, підвищену температуру ростової поверхні, наявність області накопичення осаджуваної речовини, зниження енергії десорбції атомів до ефективного значення за рахунок дії фізичних, хімічних або комбінованих фізико-хімічних факторів на поверхню росту. В третьому підрозділі подано картину еволюції методів синтезу низькорозмірних структур в напрямку самоорганізованих технологій. В четвертому підрозділі обговорюється роль області накопичення. В п’ятому підрозділі сформульовано концепцію систем повної самоорганізації на основі взаємозв’язаних дисипативної самоорганізації умов синтезу і консервативної самоорганізації структур на підкладках.

ВИСНОВКИ

Проведені дослідження дозволили вирішити важливу наукову проблему «Структурування пористих та низькорозмірних систем при переході пари слабколетких речовин у конденсований стан». Одержані результати роботи істотно розширюють уявлення про структурні форми росту конденсатів, механізми та закономірності їх формування за допомогою іонно-плазмових методів. На основі отриманого великого за обсягом експериментального матеріалу в роботі запропоновано фізичні та математичні моделі, що дозволяють описати ефекти поатомного самозбирання низькорозмірних систем слабколетких

речовин у самоорганізованих квазірівноважних стаціонарних умовах. Узагальнено процеси структуроутворення мікро- і наносистем для підходів синтезу типу «знизу догори» при переході від несамоорганізованих до самоорганізованих систем.

За результатами роботи сформульовані такі висновки:

1. Запропонована та експериментально реалізована концепція систем повної самоорганізації, суть якої полягає у взаємозалежних дисипативній самоорганізації квазірівноважних стаціонарних умов конденсації та консервативній самоорганізації росту мікро- і наносистем на підкладці.

2. Розроблений новий тип розпилювальних пристроїв у вигляді НПС (накопичувальних іонно-плазмових систем) на основі модифікованого магнетронного розпилення на постійному струмі з елементами порожнистого катода. Цей тип пристроїв дозволяє проводити осадження за безпосередньої дії плазми на ростову поверхню, що спричиняє зменшення енергії десорбції атомів до ефективного значення, і відповідно знижувати пересичення пари слабколетких речовин. Водночас взаємозалежний характер основних технологічних параметрів визначає самоорганізацію наднизьких стаціонарних пересичень осаджуваної пари.

3. Самоорганізований ріст мікро- і наноструктур на підкладці відбувається шляхом поатомної конденсації на активних центрах ростової поверхні під час реалізації максимально міцних зв'язків із поверхнею та здійснюється за умов підтримання стаціонарності квазірівноважної конденсації.

4. Макроскопічним критерієм стаціонарності квазірівноважної конденсації є незмінність у часі наднизьких значень пересичення, а мікроскопічним критерієм є стабільність положення критичної енергії в спектрі можливих енергій зв'язку атомів із ростовою поверхнею. Стаціонарність, з одного боку, є наслідком дисипативної самоорганізації в НПС, а з іншого боку, досягається за рахунок існування області накопичення осаджуваних атомів над поверхнею росту і використання підвищеного тиску робочого газу, за якого внаслідок термалізації звужується розподіл розпиленних атомів за кінетичною енергією та посилюється рівномірність потрапляння атомів із парової фази на поверхню росту.

5. Створено математичні моделі самоорганізації умов формування мікро- і наносистем у НПС на підставі аналізу фізичних процесів масоперенесення і балансу енергій та з використанням стандартної синергетичної схеми. Методом фазової площини за дво- та тривимірного подання фазових портретів показана самоорганізація наднизьких стаціонарних пересичень на рівні $\sim 10^{-5}$ – 10^{-2} .

6. Установлено, що традиційні уявлення про механізми зародження конденсатів металів за умов Фольмера–Вебера, які існували до цього часу, обмежуються лише відносно високими пересиченнями, а за квазірівноважних умов при дії плазми на ростову поверхню у високочистому інертному середовищі спостерігаються такі істотні відмінності:

– процеси зародження конденсатів характеризуються псевдоморфним ростом метастабільної аморфної фази на монокристалічних та ізотропних підкладках; так, у типових квазірівноважних умовах $P_{Ar} = 3$ Па, $P_w = 5,1$ Вт та

$T = 633$ К аморфна фаза Ag формується на підкладках KCl(001) та PMMA/KCl(001) упродовж ~ 1 хв та існує до товщини $\sim 3,5$ нм, після якої відбувається перехід до формування кристалічних острівців;

– спостерігається ієрархічний ріст статистично однорідних систем нанокристалів Cu та Ni розмірами ~ 20 – 40 нм, на основі самоорганізації форми та розмірів шляхом Оствальдівського дозрівання, що було реалізовано на підкладках KCl(001) за $P_{Ar} = 4,9$ – 10 Па, $T = 620$ – 653 К, $P_w = 3,4$ – 28 Вт, $t = 5$ – 20 хв.

7. Установлено, що квазірівноважне самозбирання дозволяє отримувати різноманітні пористі низькорозмірні системи металів, що виходять за межі відомих структурних зонних моделей та визначаються механізмами структуроутворення на основі взаємозалежних структурної й польової селективностей. Формування тривимірних сіток нанокристалів або високопористих шарів різної архітектури за тривалої конденсації в умовах прояву структурної селективності зумовлене такою циклічною послідовністю процесів:

– зародження та зрощування структурних фрагментів без вираженої коалесценції;

– утворення областей із від'ємною кривизною в місцях зрощування структурних фрагментів, які можна розглядати як сукупність активних центрів для закріплення адатомів;

– переорієнтація обмежених потоків конденсованої речовини в місця зрощування та повторна гомонуклеація нових структурних фрагментів, для яких повторюються зазначені процеси.

8. Експериментально встановлено факт самоорганізації однакових габітусів кристалічних структурних фрагментів пористих конденсатів Al та Ti, отриманих за умов $P_{Ar} = 3$ – 25 Па, $P_w = 1,4$ – $10,9$ Вт. Механізм формування габітусів не залежить від типу кристалічної ґратки металу та базується на положенні критичної енергії в спектрі енергій зв'язку адатомів з ростовою поверхнею.

9. Показано експериментально і на основі математичних динамічних моделей, що під час осадження іонізованих потоків речовини в квазірівноважних умовах конкуруюча дія електричного поля над ростовою поверхнею, локального збільшення температури фрагментів конденсату та ефект Гіббса – Томсона можуть бути основою для самоорганізації острівцевих систем аморфного Si однакових форми та розмірів, розвиненої поверхні Si, Cu та Al у вигляді увігнутих та опуклих еліпсоїдів обертання та шарів Al із замкнутою пористістю.

10. При систематизації експериментальних результатів зі структуроутворення конденсатів Al встановлено сім зон зміни тиску робочого газу в межах $P_{Ar} = 1$ – 25 Па та потужності розряду в межах $P_w = 1,4$ – 73 Вт, яким відповідають однакові механізми структуроутворення.

11. Математичним моделюванням показано, що процес плазмово-дугового синтезу вуглецевих нанотрубок у катодному конденсаті має характер самоорганізації малих стаціонарних пересичень $\sim 10^{-2}$. Водночас основою для самоорганізації є область накопичення осаджуваної речовини біля поверхні нарощування і взаємозалежність фізичних процесів перенесення енергії та речовини.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1*. Перекрестов В. И., Кравченко С. Н. Изменение состава остаточных газов в вакуумной камере в процессе осаждения пленки Ti // Приборы и техника эксперимента. 2002. № 2. С. 1 – 4.

2*. Олемской А. И., Хоменко А. В. Трехпараметрическая кинетика фазового перехода // ЖЭТФ. 1996. Т. 110, № 6 (12). С. 2144–2167.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. **Kosminska Yu. O.**, Perekrestov V. I. Regularities of self-organization of technological conditions during plasma-arc synthesis of carbon nanotubes // *Diamond and Related Materials*. 2018. Vol. 85. P. 37–48.

2. **Космінська Ю. О.**, Перекрестов В. І., Загайко І. В. Ефект зниження порогу перколяції у надтонких плівках срібла при квазірівноважній конденсації та дії плазми на росто-ву поверхню // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2016. Т. 38, № 8. С. 1103–1116.

3. Self-assembly of porous Cu structures during steady-state condensation of weakly supersaturated vapors / V. I. Perekrestov, **Yu. O. Kosminska**, A. S. Kornushchenko, V. M. Latyshev // *Journal of Porous Materials*. 2014. V.21, N.6. P. 1159–1167.

4. Self-assembly of condensates with advanced surface by means of the competing field selectivity and Gibbs – Thomson effect / V. Perekrestov, **Yu. Kosminska**, A. Mokrenko, T. Davydenko // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 298. P. 171–175.

5. Impact of selective processes on Al porous structures formation during self-organized quasi-equilibrium steady-state condensation / V. I. Perekrestov, **Yu. O. Kosminska**, A. S. Kornushchenko, A. A. Mokrenko // *Journal of Porous Materials*. 2013. Vol.20, No.4. P. 967–974.

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

7. Механизмы структурообразования 3D-структур Al в условиях квазиравновесной стационарной конденсации / В. И. Перекрестов, А. С. Корнющенко, **Ю. А. Косминская**, В. Б. Дешин // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2012. Т. 34, № 2. С. 239–253.

8. Hierarchical condensation near phase equilibrium / A. I. Olemskoi, O. V. Yushchenko, V. N. Borisjuk, T. I. Zhilenko, **Yu. O. Kosminska**, V. I. Perekrestov // *Physica A. Statistical Mechanics and its Applications*. 2012. Vol. 391, No. 11. P. 3277–3284.

9. Structure formation mechanisms of low-dimensional porous titanium systems condensed under quasi-equilibrium steady-state conditions / V. I. Perekrestov, **Yu. O. Kosminska**, A. A. Mokrenko, I. N. Kononenko, A. S. Kornushchenko // *Vacuum*. 2011. Vol. 86, No. 1. P. 111–118.

10. Формирование развитой поверхности никеля при квазиравновесной стационарной конденсации / В. И. Перекрестов, А. А. Мокренко, **Ю. А. Косминская**, Д. И. Рубец // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2011. № 7. С. 65–69. (Formation of Nickel Extended Surface upon Quasi-Equilibrium Steady-State Condensation / V. I. Perekrestov, A. A. Mokrenko, **Yu. A. Kosminskaya**, D. I. Rubets // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2011. Vol. 5, No. 4. P. 667–671.)

11. **Косминская Ю. А.**, Мокренко А. А., Перекрестов В. И. Самосборка островковых систем аморфного кремния с помощью полевой селективности // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, № 11. С. 99–105. (**Kosminska Yu. O.**, Mokrenko A. A., Perekrestov V. I. Self-assembly of amorphous silicon island systems due to field-induced selectivity // Technical Physics Letters. 2011. Vol. 37, No. 6. P. 538–540.)
12. Мокренко А. А., **Косминская Ю. А.**, Перекрестов В. И. Самосборка низкоразмерных систем титана в процессе квазиравновесной стационарной конденсации // Журнал нано- и электронной физики. 2011. Т. 3, № 2. Р. 105–115.
13. Структура конденсатов системы Ni – Cu, полученных при ионном распылении составных стержней / В. И. Перекрестов, С. Н. Кравченко, **Ю. А. Косминская**, И. Н. Кононенко // Металлофизика и новейшие технологии. 2011. Т. 33, № 2. С. 203–210.
14. Мокренко А. А., **Косминская Ю. А.**, Перекрестов В. И. Влияние усреднения энергии распыленных атомов на стационарность квазиравновесной конденсации // Журнал нано- и электронной физики. 2010. Т. 2, № 3. Р. 40–53.
15. Porous Al and Cu structures as infrared signal enhancers / G. I. Dovbeshko, O. M. Fesenko, V. R. Romanyuk, V. I. Perekrestov, **Yu. O. Kosminska**, S. I. Kshnyakina // Functional Materials. 2010. Vol. 17, No. 1. P. 62–66.
16. 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. Vol. 373, No. 37. P. 3386–3391.
17. Самоорганизация квазиравновесных систем плазма-конденсат / В. И. Перекрестов, А. И. Олемской, А. С. Корнющенко, **Ю. А. Косминская** // Физика твердого тела. 2009. Т. 51, № 5. С. 1003–1009. (Self-Organization of Plasma – Condensate Quasi-Equilibrium Systems / V. I. Perekrestov, A. I. Olemskoi, A. S. Kornushchenko, **Yu. A. Kosminskaya** // Physics of the Solid State. 2009. Vol. 51, No. 5. P. 1060–1067.)
18. Перекрестов В. И., Корнющенко А. С., **Косминская Ю. А.** Закономерности структурообразования слоев Al вблизи фазового равновесия в системе плазма – конденсат // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, № 7. С. 1304–1311. (Perekrestov V. I., Kornushchenko A. S., **Kosminskaya Yu. A.** Regularities of Al layer structure formation near phase equilibrium in plasma–condensate system // Physics of the Solid State. 2008. Vol. 50, No. 7. P. 1357–1364.)
19. Перекрестов В. И., Корнющенко А. С., **Косминская Ю. А.** Проявление селективных процессов при формировании слоев алюминия вблизи фазового равновесия в системе плазма – конденсат // Журнал технической физики. 2008. Т. 78, № 10. С. 117–124. (Perekrestov V. I., Kornushchenko A. S., **Kosminskaya Yu. A.** Selective Processes that Proceed during Formation of Aluminum Layers near the Phase Equilibrium in a Plasma – Condensate System // Technical Physics. 2008. Vol. 53, No. 10. P. 1364–1370.)
20. Структурообразование слоев меди при околоравновесной стационарной конденсации в накопительных ионно-плазменных системах / В. И. Перекрестов, А. С. Корнющенко, **Ю. А. Косминская**, Б. В. Дешин // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка. 2008. № 1. С. 43–57.
21. Перекрестов В. И., Корнющенко А. С., **Косминская Ю. А.** Формирование наносистем при околоравновесной конденсации меди в сверхчистой инертной среде // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86, № 12. С. 879–883. (Perekrestov V. I., Kornushchenko A. S., **Kosminskaya Yu. A.** Formation of Nanosystems under Near-Equilibrium Copper Condensation in an Ultrapure Inert Medium // JETP Letters. 2007. Vol. 86, No. 12. P. 767–771.)
22. Перекрестов В. И., Корнющенко А. С., **Косминская Ю. А.** О возможности формирования монокристаллических конденсатов алюминия на изотропных подложках при помощи самоорганизованных ионных распылителей // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32, № 20. С. 1–6. (Perekrestov V. I., Kornushchenko A. S., **Kosminskaya Yu. A.** Single Crystal

Aluminum Deposit Formation on Isotropic Substrates by Means of Self-Organized Ion Sputtering // *Technical Physics Letters*. 2006. Vol. 32, No. 10. P. 868–870.)

23. Розпилювальний пристрій для нанесення у вакуумі надпоруватих покриттів з металів або слабколетких речовин на плоскі підкладки: пат. 92525 Україна: МПК С23С 14/35, С23С 14/24, Н01J 27/02 / Перекрестов В. І., Мокренко О. А., **Космінська Ю. О.** № а 2008 14040; заявл. 05.12.2008; опубл. 10.11.2010, Бюл. № 21. 4 с.

24. Спосіб одержання надпоруватих шарів електропровідних матеріалів: пат. 83371 Україна, МПК С23С 14/35, С23С 14/34, С23С 14/22 / Перекрестов В. І., **Космінська Ю. О.**, Корнющенко А. С. № а200601492; заявл. 13.02.2006; опубл. 27.08.2008, Бюл. № 13. 1 с.

25. Пристрій для формування вакуумних конденсатів: пат. 80775 Україна: МПК С23С14/35 / Перекрестов В. І., **Космінська Ю. О.**, Корнющенко А. С. №200601412; заявл. 13.02.2006; опубл. 25.10.2007. Бюл. № 17. 1 с.

2. Наукові праці апробаційного характеру

26. **Kosminska Yu.**, Perekrestov V., Rybalko Yu. Self-organized growth of nickel structures during prolonged quasi-equilibrium condensation // *Proceedings of the 2017 IEEE 7th International conference on Nanomaterials: Applications and Properties (Zatoka, 10–15 September 2017)*. Sumy, 2017. Vol. 2. 02NTF26 (1–4 pp.).

27. Self-organization Effects During Sputter Deposition Under Quasi-Equilibrium Condensation Conditions / **Yu. O. Kosminska**, V. I. Perekrestov, Yu. O. Rybalko, I. V. Zagaiko // *Proceedings of the International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties» (Lviv, 14–19 September 2016)*. Sumy, 2016. Vol. 5, № 1. P. 01NTF04 (1–3 pp.).

28. **Kosminska Yu. O.**, Zagayko I. V., Perekrestov V. I. Regularities of ultrathin silver films formation on cleaved KCl facets // *Proceedings of the International Conference «Nanomaterials: Applications And Properties» (Lviv, 16–23 September 2015)*. Sumy, V. 4, No.1. P. 01NTF10 (1–2 pp.).

29. Перекрестов В. И., Давиденко Т. А., **Косминская Ю. А.** Математическая модель самоорганизации критически малых пересыщений при формировании нановолокон углерода // *Proceedings of the 23rd Int. Crimean Conference «Microwave & Telecommunication Technology» (Sevastopol, 8–13 September 2013)*. Sevastopol, 2013. P. 808–809.

30. Формирование 3D структур меди в стационарных условиях квазиравновесной конденсации / А. С. Корнющенко, В. М. Латышев, **Ю. А. Косминская**, В. И. Перекрестов // *Proceedings of the 23rd International Crimean Conference «Microwave & Telecommunication Technology» (Sevastopol, 8–13 September 2013)*, Sevastopol, 2013. P. 844–845.

31. **Косминская Ю. А.**, Корнющенко А. С., Латышев В. М. Эффект самоорганизации медных наночастиц на подложках KCl (001) при квазиравновесной конденсации // *Proceedings of the 22nd International Crimean Conference «Microwave & Telecommunication Technology» (Sevastopol, 10–14 September 2012)*, Sevastopol, 2012. P. 663–664.

32. **Kosminska Yu.**, Perekrestov V. Self-organization effects during plasma arc synthesis of carbon nanotubes // *Матеріали XVI Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок і наносистем (Івано–Франківськ, 15–20 травня 2017 р.)*. Івано–Франківськ, 2017. С. 76.

33. **Kosminska Yu. O.**, Perekrestov V. I. Self-organized growth of micro- and nanostructures under quasi-equilibrium conditions // *Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (Kyiv, 21–25 September 2015)*, Kyiv, 2015. P. 10.

34. **Kosminska Yu. O.**, Natalych V. V., Perekrestov V. I. Synthesis of metallic micro and nanostructures with developed surface for biosensing applications // *4th International Conference*

«Nanobiophysics: fundamental and applied aspects» (Kyiv, 1–4 October 2015). Kyiv, 2015. P. 67.

35. **Kosminska Yu. O.**, Perekrestov V. I. Role of transition from atomically smooth to atomically rough growth surface at formation of condensates architecture // *Матеріали XV Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок і наносистем* (Івано–Франківськ, 11–16 травня 2015 р.). Івано–Франківськ, 2015. С. 76.

36. Synthesis of one-dimensional metallic and carbon structures under near-equilibrium deposition conditions / **Yu. O. Kosminska**, V. V. Natalich, A. S. Korniyushchenko, V. I. Perekrestov // *International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials»* (Lviv, 26–29 August 2015). Lviv, 2015. P. 103.

37. Role of self-organized low supersaturations in carbon nanofibers formation / **Yu. O. Kosminska**, T. O. Davidenko, V. M. Latsyshev, V. I. Perekrestov // *The international summer school «Nanotechnology: from fundamental research to innovations» and International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO – 2014). Book of abstracts of young scientists and lecturers of the International summer school* (Lviv, 23–30 August 2014). Lviv, 2014. P. 196.

38. **Kosminska Yu. O.**, Natalych V. V., Perekrestov V. I. Sputter deposition of low-dimensional metallic structures under quasi-equilibrium conditions through self-organization effects // *Abstract book of Summer School and International research and Practical Conference «Nanotechnology and Nanomaterials»* (Lviv, 25 August – 1 September 2013). Lviv, 2013. P. 314.

39. **Kosminska Yu. O.**, Latsyshev V. M. Influence of normal and tangential growth mechanisms onto formation of three-dimensional porous copper structures // *Materials of XIV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures* (Ivano–Frankivsk, 20–25 May 2013). Ivano–Frankivsk, 2013. P. 91.

40. Формування систем металевих нанокластерів незбалансованим магнетронним розпиленням / **Ю. О. Космінська**, А. С. Корнющенко, В. М. Латишев, В. І. Перекрестов // *Тези доповідей 5–гої Міжнародної науково–технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології»* (Одеса, 4–8 червня 2012 р.). Одеса, 2012. С. 143.

41. Формування дво- та тривимірних наносистем металів шляхом квазірівноважної конденсації іонно-розпиленої речовини / **Ю. О. Космінська**, О. А. Мокренко, А. С. Корнющенко, В. Б. Дьошин // *Тези II Всеукраїнської конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології»* (Київ, 16–18 листопада 2011 р.). Київ, 2011. С. 10.

42. Self-assembly of low-dimensional inorganic structures in vicinity to equilibrium during sputter deposition / **Yu. O. Kosminska**, A. A. Mokrenko, A. S. Korniyushchenko, V. B. Dyoshin, V. I. Perekrestov // *Program and Abstracts for the EAM conference «Geometry of Interfaces»* (Primosten, Croatia, 2–7 October 2011). Erlangen–Nuremberg, 2011. P. 91.

43. Self-organization of Cu and Ni nanosystems during quasi-equilibrium condensation at magnetron sputtering / **Yu. O. Kosminska**, A. A. Mokrenko, V. B. Dyoshin, R. V. Perekrestov // *Матеріали XIII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок і наноструктур*, Т. 1 (Івано–Франківськ, 16–21 травня 2011 р.). Івано–Франківськ, 2011. С. 312.

44. Самоорганізація наносистем металів при конденсації іонно-распыленного вещества вблизи термодинамического равновесия / **Ю. А. Косминская**, А. А. Мокренко, В. Б. Дешин, В. И. Перекрестов // *Тезисы II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь – Россия – Украина»* (Київ, 19–22 жовтня 2010 р.). Киев, 2010. С. 807.

45. **Космінська Ю. О.**, Перекрестов В. І., Мокренко О. А. Консервативна самоорганізація низькорозмірних систем алюмінію та кремнію // *Праці II Міжнародної конференції*

«Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, 6–9 жовтня 2010 р.) Київ, 2010. С. 43.

46. Sputter deposited porous and fractal metal structures produced under quasi-equilibrium conditions / **Yu. O. Kosminska**, A. A. Mokrenko, V. B. Dyoshin, V. I. Perekrestov // Book of abstracts of Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on nanobiotechnology (Beregove, Crimea, 6–10 September, 2010). Kyiv, 2010. P. 23.

47. **Kosminska Yu. O.**, Perekrestov V. I., Mokrenko O. A. Self-organization of metallic structures at quasi-equilibrium steady-state condensation // Materials of the 2nd International Meeting on Clusters and Nanostructured Materials (Uzhgorod, 27–30 September 2009). Uzhgorod, 2009. P. 43.

48. **Косминская Ю. А.**, Перекрестов В. И. Квазиравновесная стационарная конденсация алюминия на атомношероховатую поверхность KCl // Сборник научных трудов Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур», Т. 1 (Харьков, 21–23 октября 2009 г.). Харьков, 2009. С. 73–75.

49. Самоорганізація білярівноважної стаціонарної конденсації в накопичувальних іонно-плазмових системах / В. І. Перекрестов, О. І. Олемської, **Ю. О. Космінська**, А. С. Корнющенко // Матеріали Міжнародної конференції «Наноструктурні системи: технології–структура–властивості–застосування» (Ужгород, 13–16 жовтня 2008 р.) Ужгород, 2008. С. 55.

50. Корнющенко А. С., **Косминская Ю. А.** Проявление селективных процессов при формировании пористых слоев металлов вблизи фазового равновесия в системе плазма – конденсат // Тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (Одеса, 2–6 червня 2008 р.). Одеса, 2008. С. 317.

51. Перекрестов В. І., Корнющенко А. С., **Космінська Ю. О.** Закономірності структуроутворення шарів Al та Cu поблизу фазової рівноваги в системі плазма–конденсат // Зб. доповідей міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Єврика – 2008» (Львів, 19–21 травня 2008 р.). Львів, 2008. С. С22.

52. Перекрестов В. І., Корнющенко А. С., **Космінська Ю. О.** Селективні процеси при знижених коефіцієнтах конденсації // Матеріали XI Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем, Т. 2 (Івано–Франківськ, 7–12 травня 2007 р.). Івано–Франківськ, 2007. С. 190.

53. Корнющенко А. С., **Косминская Ю. А.**, Перекрестов В. И. Формирование высокопористых слоев Al при помощи самоорганизованных ионных распылителей // Зб. доповідей конференції молодих учених та аспірантів Інституту електронної фізики НАН України «ІЕФ – 2007» (Ужгород, 14–19 травня 2007 р.). Ужгород, 2007. С. 138.

54. Perekrestov V. I., Kornushchenko A. S., **Kosminska Yu. O.** Formation of porous aluminium layers near phase equilibrium in plasma – deposit system // Proceedings of International Conference «Functional Materials» (Partenit, Crimea, 1–6 October 2007). Partenit, 2007. P. 436.

55. Перекрестов В. И., Корнющенко А. С., **Косминская Ю. А.** Получение пористых слоев алюминия вблизи фазового равновесия в системе плазма–конденсат // Труды Международной конференции «HighMatTech – 2007» (Киев, 15–19 октября 2007 г.). Киев, 2007. С. 253.

3. Праці, що додатково відображають наукові результати

56. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі: пат. 37359 Україна: МПК C23C 14/35 / Перекрестов В. І., **Космінська Ю. О.**, Мокренко О. А., Дьошин Б. В. № u 2008 07821; заявл. 09.06.2008; опубл. 25.11.2008, Бюл. № 22. 3 с.

57. Перекрестов В. И., **Косминская Ю. А.**, Корнющенко А. С. Самосогласованные ионные расплытели. Функциональные возможности и перспективы использования // Компрессорное и энергетическое машиностроение. 2005. № 2 (2). С. 89–92.

58. Латышев В. М., **Косминская Ю. А.**, Давиденко Т. А. Исследование роста углеродных наноструктур при стационарной квазиравновесной конденсации // Proceedings of the 22nd International Crimean Conference «Microwave & Telecommunication Technology» (Sevastopol, 10–14 September 2012), Sevastopol, 2012. P. 607–608.

59. **Косминская Ю. А.** Проявления аллотропной селективности в условиях близости к фазовому равновесию в системе углеродная плазма – конденсат // Матеріали XII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок і наноструктур, Т. 1 (Івано–Франківськ, 18–23 травня 2009 р.). Івано–Франківськ, 2009. С. 311–313.

60. **Косминская Ю. А.**, Мокренко А. А. Формирование углеродных микро- и наноструктур при околоравновесной стационарной конденсации // Матеріали Міжнародної конференції «Наноструктурні системи: технології – структура – властивості – застосування» (Ужгород, 13–16 жовтня 2008 р.). Ужгород, 2008. С. 72.

61. **Космінська Ю. О.**, Перекрестов В. І. Прояв селективних процесів при формуванні шарів вуглецю за допомогою іонних розпилювачів // Зб. доповідей конференції молодих учених та аспірантів Інституту електронної фізики НАН України «ІЕФ – 2007» (Ужгород, 14–19 травня 2007 р.). Ужгород, 2007. С. 140.

62. Перекрестов В. И., Корнющенко А. С., **Косминская Ю. А.** Проявление селективных процессов при формировании слоев Ni, Cu, Al, Ta и C на границе раздела плазма – конденсат // Труды 8-й Международной конференции «Пленки и покрытия – 2007» (Санкт–Петербург, 22–25 мая 2007 г.). Санкт–Петербург, 2007. С. 101–103.

АНОТАЦІЯ

Космінська Ю. О. Процеси самоорганізації структурно–морфологічних характеристик та умов формування мікро– і наносистем. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико–математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2018.

Дисертаційна робота присвячена встановленню та систематизації механізмів і закономірностей самозбирання низькорозмірних систем слабколетких речовин Al, Ag, Cu, Ni, Ti та Si в самоорганізованих квазірівноважних стаціонарних умовах конденсації при дії низькотемпературної плазми на ростову поверхню у високочистому інертному середовищі. Уперше сформульовано й експериментально обґрунтовано концепцію систем повної самоорганізації, сутність якої полягає у взаємозалежних дисипативній самоорганізації квазірівноважних стаціонарних умов конденсації та консервативній самоорганізації росту низькорозмірних структур на підкладці. Самоорганізація структуроутворення визначається положенням критичної енергії в спектрі енергій зв'язку адатомів із ростовою поверхнею залежно від пересичення осаджуваної пари, Оствальдівським дозріванням за достатньої густини активних центрів нуклеації, а також конкуруючим впливом розігрівання ростової поверхні в процесі конденсації та дії плазми, ефектом Гіббса – Томсона, структурною та польовою селективностями.

Ключові слова: структуроутворення, самоорганізація, самозбирання,

осадження розпиленням, квазірівноважна конденсація, пересичення, пористість, мікро- і наносистеми, алюміній, титан, мідь, нікель, срібло, кремній, вуглецеві нанотрубки.

АННОТАЦИЯ

Косминская Ю. А. Процессы самоорганизации структурно-морфологических характеристик и условий формирования микро- и наносистем. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумский государственный университет, Сумы, 2018.

Диссертация посвящена установлению и систематизации механизмов и закономерностей самосборки низкоразмерных систем слаболетучих веществ Al, Ag, Cu, Ni, Ti, Si в самоорганизующихся квазиравновесных стационарных условиях конденсации при воздействии низкотемпературной плазмы на ростовую поверхность в чистой инертной среде. Впервые сформулирована и экспериментально реализована концепция систем полной самоорганизации, суть которой заключается во взаимосвязанных диссипативной самоорганизации квазиравновесных стационарных условий конденсации и консервативной самоорганизации роста низкоразмерных структур на подложке. Самоорганизация структурообразования определяется положением критической энергии в спектре энергий связи адатомов с ростовой поверхностью в зависимости от пересыщения осаждаемых паров, Оствальдовским созреванием при достаточной концентрации активных центров нуклеации, конкурирующим влиянием разогрева ростовой поверхности в процессе конденсации, эффектом Гиббса – Томсона, структурной и полевой селективностями.

Ключевые слова: структурообразование, самоорганизация, самосборка, осаждение распылением, квазиравновесная конденсація, пересыщение, пористость, микро- и наносистемы, алюминий, титан, медь, никель, серебро, кремний, углеродные нанотрубки.

SUMMARY

Kosminska Yu. O. Self-organization of structural and morphological characteristics and formation conditions of micro- and nanosystems. – Manuscript.

Thesis for Doctor of Science degree in Physics and Mathematics in speciality 01.04.07 – Solid State Physics. – Sumy State University, Sumy, 2018.

The thesis is devoted to determination and systematization of mechanisms and regularities of low-dimensional systems self-assembly for weakly volatile Al, Ag, Cu, Ni, Ti and Si within self-organized quasi-equilibrium steady-state conditions under direct action of low-temperature plasma onto a growth surface in highly pure inert ambient. The concept of complete self-organization systems is formulated and experimentally realized for the first time which consists in interdependent dissipative self-organization of quasi-equilibrium steady-state condensation conditions and conservative self-organization of low-dimensional structure growth on substrates. Self-

organization of structure formation is determined by a critical energy position in the range of atom binding energies with the growth surface depending on the supersaturation of deposited vapours, as well as by Ostwald ripening at high enough density of active nucleation centres, competitive contributions of growth surface temperature, Gibbs – Thomson effect, structural and field selectivities.

The physical model of quasi-equilibrium steady-state condensation conditions is proposed that consists in keeping low relative supersaturation at the level of $\sim 10^{-5} - 10^{-2}$ by means of high growth surface temperature, weak deposited fluxes, action of physical and/or chemical factors of an active ambient, i. e. low-temperature plasma of magnetron discharge. To realize the model for weakly volatile metals and silicon, a new type of sputtering devices in the form of accumulative ion-plasma systems (AIPS) is developed and patented which are based on modified dc magnetron sputtering combined with the hollow cathode and represent an example of complete self-organization systems. Within the AIPS plasma acts directly onto the growth surface under accumulation of substance and increased working gas pressure (1–25 Pa) that results in decrease of the desorption energy to an effective value. Interdependent changes of the growth surface temperature, the deposited flux and the relative supersaturation are of self-organized character and mainly result in keeping constant low supersaturation. The self-organized conditions are studied by two mathematical models based on mass transfer and energy balance analysis, as well as on standard synergetic approach using phase plane method. The macroscopic and microscopic criteria of stationarity are formulated as constancy of low supersaturation in time and invariable position of the critical energy correspondingly.

It has been found that traditional ideas about growth mechanisms under Volmer – Weber mode are limited to only relatively high supersaturation. However, under low supersaturation and plasma action in pure ambient, nucleation starts with pseudomorphic growth of an amorphous phase being up to 3.5 nm thick both on isotropic and monocrystalline substrates. During further deposition growth of statistically uniform Cu and Ni nanocluster systems are observed that are 20–40 nm in diameter and tend to self-organized shape and size, as well as three-dimensional nanocluster networks. Structural fragments originate and join on the active centers of the substrate and of the negative curvature surfaces without pronounced coalescence.

During prolonged deposition 30 min – 9 h wide spectrum of Al, Cu, Ni, Ti, Si structures is fabricated that exceed the bounds of traditional structure zone models, among which there are the following: highly porous Al, Cu, Ni, Ti structures, amorphous Si island systems, Si, Cu and Al condensates with developed surface of self-organized character, Al layers with closed cyclic porosity, elongated structural fragments of Cu on the base porous layers.

By mathematical modelling it is found that growth of multiwall carbon nanotubes in a cathodic deposit during plasma-arc synthesis possesses the same self-organized features as shown above and under low steady-state supersaturation $\sim 10^{-2}$.

Key words: structure formation, self-organization, self-assembly, deposition by sputtering, quasi-equilibrium condensation, supersaturation, micro- and nanosystems, aluminium, titanium, copper, nickel, silver, silicon, carbon nanotubes.

Підписано до друку 24.10.2018.
Формат 60×90/16. Ум. друк. арк. 2,1. Обл.-вид. арк. 1,8. Тираж 100 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.